MECHANKA KWANTOWA
zacznij od tego

Józef E. Sienkiewicz
Sławomir Telega

Spis Treści

1 Wstęp **5**

2 Podstawy matematyczne **7**
2.1 Przestrzeń Hilberta 7
2.2 Operatory hermitowskie 8
2.3 Komutatory 12

3 Stara teoria kwantów **15**
3.1 Wzór Plancka 15
3.2 Wzór Einsteina 16
3.3 Zjawisko Comptona 17
3.4 Atom Bohra 17
3.5 Postulat Sommerfelda-Wilsona 18
3.6 Hipoteza de Broglie'a 19
3.7 Zasada nieoznaczoności Heisenberga 20

4 Postulaty mechaniki kwantowej **23**

5 Stany stacjonarne **25**
5.1 Wartość oczekiwana w stanie stacjonarnym 25
5.2 Ewolucja czasowa wartości oczekiwanej 26
5.3 Całki ruchu 29
5.4 Twierdzenie Ehrenfesta 30
5.5 Twierdzenie wirialne 31

6 Pakiety falowe **35**
6.1 Fala. Prędkość fazowa 35
6.2 Pakiet. Prędkość grupowa 39
6.3 Rozmywanie się pakietu falowego 40

7 Zasada odpowiedniości Bohra **41**

8 Zasada zachowania prawdopodobieństwa **45**
8.1 Równanie ciągłości 45

9 Rozpraszanie na potencjałach **47**
9.1 Bariera potencjału o skończonej wysokości i nieskończonej szerokości . 47
9.2 Bariera potencjału o skończonej wysokości i skończonej szerokości. . . 50
9.3 Prostokątna studnia potencjału o skończonej głębokości 55

10 Stany parzyste i nieparzyste **59**

11 Liniowy oscylator harmoniczny **61**
11.1 Wartości własne i funkcje własne. Wielomiany Hermite'a. 61
11.2 Funkcje tworzące 67

12 Moment pędu **71**
12.1 Moment pędu w mechanice kwantowej 71
12.2 Moment pędu jako generator obrotów infinityzymalnych 73
12.3 Wartości własne i funkcje własne (funkcje kuliste) 77
12.4 Sztywny rotator 86
12.5 Widmo pasmowe cząsteczki dwuatomowej 88

13 Atom wodoru **89**
13.1 Wartości własne i funkcje własne. Wielomiany Laguerre'a. 89
13.2 Dyskusja otrzymanych wyników 97

14 Notacja Diraca **99**

15 Funkcja uogólniona Delta Diraca. **101**

16 Metody przybliżone **105**
16.1 Rachunek zaburzeń dla stanów niezdegenerowanych 105
16.2 Rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych 109
16.3 Metoda wariacyjna 112
16.4 Rachunek zaburzeń zależny od czasu 116

17 Macierzowe ujęcie mechaniki kwantowej **123**
17.1 Macierzowa reprezentacja funkcji i operatorów 123
17.2 Oscylator harmoniczny 125
17.3 Macierzowa postać operatorów $\hat{N}, \hat{H}, \hat{a}_+$ i $\hat{a}_-$ 133

18 Spinowy moment pędu **135**

19 Ruch elektronu w ciele stałym **139**
19.1 Potencjał periodyczny 139
19.2 Fale Blocha 140
19.3 Pasma energetyczne 142

Rozdział 1

Wstęp

Celem podręcznika, który oddajemy do rąk studentów jest ułatwienie studiowania mechaniki kwantowej. Wykłady z mechaniki kwantowej na Fizyce Technicznej trwają przez jeden semestr i zajmują trzy godziny tygodniowo. Ten właśnie materiał zawarty w skrypcie należy potraktować jako wstęp do studiowania bardziej zaawansowanych podręczników, których spis znajduje się na końcu.
Ponieważ naszym celem jest osiągnięcie dużej jasności poszczególnych wywodów, często używamy w trakcie dodatkowych wyjaśnień. Wtedy dowód przerywany jest na znaku $\dot{\cdot}\cdot$, a następnie od tego znaku kontynuowany.
Naszym zadaniem są dwa skrajne sposoby podejścia do studiowania mechaniki kwantowej, a jest to dziedzina dość zaskakująca i ciągle wprawiająca w zdumienie i fascynację wielu studentów. Pierwszy sposób to próba zrozumienia wszystkiego od podstaw. Nie polecamy tej metody, a za poparcie niech nam posłużą słowa jednego z twórców mechaniki kwantowej, laureata nagrody Nobla Murraya Gell-Manna *,,Współczesną fizyką rządzi imponująca i bałamutna dziedzina, zwana mechaniką kwantową, którą wynaleziono pięćdziesiąt lat temu. Przetrwała ona wzystkie próby i przypuszczamy, że jest ona koncepcją prawidłową. Nikt jej nie rozumie, ale wszyscy wiedzą, jak ją stosować i jak odnosić do wszystkich zagadnień. Nauczyliśmy się więc żyć ze świadomością faktu, że nikt jej nie rozumie."*
Drugi sposób, praktyczny, polega na szczegółowym rozpracowaniu poszczególnych zagadnień w ramach przyjętych aksjomatów. Temu drugiemu podejściu ma służyć napisany przez nas skrypt.
Chcielibyśmy gorąco podziękować prof. R. Szmytkowskiemu,
dr. inż. R. Signerskiemu oraz dr. inż. M. Krośnickiemu, dr inż. M. Gruchowskiemu, mgr inż. V. Konopińskiej i mgr inż. P. Kowalczykowi za przeczytanie manuskryptu oraz za cenne uwagi i dyskusje przed oddaniem tekstu do wydawnictwa.

Józef E. Sienkiewicz
Sławomir Telega

Rozdział 2

Podstawy matematyczne

2.1 Przestrzeń Hilberta

Definicja Ciąg wektorów $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ należący do danej przestrzeni wektorowej Ω nazywamy podstawowym (spełniającym warunek Cauchy'ego) ze względu na normę, jeżeli dla każdego $\varepsilon > 0$ istnieje liczba naturalna N, taka że

$$||\varphi_m - \varphi_n|| < \varepsilon \tag{2.1.1}$$

dla wszystkich $m, n > N$.
Definicja Przestrzeń wektorową nazywamy zupełną ze względu na normę, jeżeli każdy ciąg podstawowy wektorów $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ tej przestrzeni ma granicę należącą do tej przestrzeni, a więc jeżeli istnieje wektor φ należący do tej przestrzeni, taki że

$$\lim_{n\to\infty} ||\varphi_n - \varphi|| = 0. \tag{2.1.2}$$

Definicja Abstrakcyjną przestrzenią Hilberta H nazywamy przestrzeń wektorową, w której

1^o zdefiniowany jest iloczyn skalarny $\langle\varphi|\psi\rangle \in C$ $(\varphi, \psi \in H)$ spełniający poniższe warunki:

$$\langle a\varphi|\psi\rangle = a^*\langle\varphi|\psi\rangle,\ a \in C \tag{2.1.3}$$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^* \tag{2.1.4}$$

$$\langle(\varphi_1 + \varphi_2)|\psi\rangle = \langle\varphi_1|\psi\rangle + \langle\varphi_2|\psi\rangle \tag{2.1.5}$$

$$\langle\varphi|\varphi\rangle \geq 0 \tag{2.1.6}$$

2^o zdefiniowana jest norma jako

$$||\varphi|| = \sqrt{\langle\varphi|\varphi\rangle} \tag{2.1.7}$$

3^o zachodzi zupełność ze względu na określoną w niej normę.

Każdy element przestrzeni Hilberta da się zapisać jako skończona lub nieskończona kombinacja liniowa wektorów bazy

$$\Psi = \sum_i a_i \varphi_i, \tag{2.1.8}$$

gdzie $\{\varphi_i\}_{i=1,2,...}$ jest układem ortonormalnym, tzn. dla dowolnych i oraz j

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \tag{2.1.9}$$

gdzie δ_{ij} oznacza deltę Kroneckera. Taki układ bazowy nazywa się zupełny. Pomnożymy wzór (2.1.8) lewostronnie skalarnie przez φ_n ,

$$\langle \varphi_n | \Psi \rangle = \langle \varphi_n | \sum_i a_i \varphi_i \rangle,$$

$$\langle \varphi_n | \sum_i a_i \varphi_i \rangle = \sum_i a_i \langle \varphi_n | \varphi_i \rangle = \sum_i a_i \delta_{ni} = a_n \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a_i = \langle \varphi_i | \Psi \rangle. \tag{2.1.10}$$

Ważnym dla nas przykładem przestrzeni Hilberta jest przestrzeń oznaczana jako L^2. Jej elementami są funkcje, które są całkowalne z kwadratem modułu, tzn. np. w przypadku jednowymiarowym:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 \, dx < \infty. \tag{2.1.11}$$

Iloczyn skalarny w przestrzeni L^2, spełniający wymienione wyżej aksjomaty, dany jest wzorem:

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \varphi(x) \, dx. \tag{2.1.12}$$

2.2 Operatory hermitowskie

Definicja Operatorem sprzężonym hermitowsko do danego operatora $\hat{A}$ jest taki operator $\hat{B}$, który dla elementów ψ, φ z dziedziny operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ spełnia następującą zależność:

$$\langle \psi | \hat{A} \varphi \rangle = \langle \hat{B} \psi | \varphi \rangle. \tag{2.2.1}$$

Ostatnia zależność w przestrzeni L^2 ma postać:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \varphi(x) \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{B} \psi(x))^* \varphi(x) \, dx. \tag{2.2.2}$$

Fakt, że $\hat{B}$ jest sprzężony hermitowsko do $\hat{A}$ zapisujemy $\hat{A}^+ = \hat{B}$.
Definicja Operatorem hermitowskim nazywamy operator, który jest samosprzężony, tzn.

$$\hat{A}^+ = \hat{A}, \tag{2.2.3}$$

przy czym zakładamy, że dziedziny operatorów $\hat{A}$ i $\hat{A}^+$ są takie same.
Dla operatora hermitowskiego

$$\langle\varphi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\varphi|\psi\rangle. \tag{2.2.4}$$

W mechanice kwantowej używamy operatorów, które są:
1^o liniowe, tzn.

$$\hat{A}(a\psi_1 + b\psi_2) = a\hat{A}\psi_1 + b\hat{A}\psi_2 \tag{2.2.5}$$

dla dowolnych funkcji $\psi_1, \psi_2 \in H$, przy czym stałe a i b są liczbami zespolonymi.
2^o hermitowskie czyli samosprzężone.
Przykład
Udowodnić, że operator $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ jest operatorem hermitowskim na dziedzinie funkcji które znikają dla $x \to \pm\infty$.
Rozwiązanie
Musimy udowodnić, że

$$\langle\varphi|\hat{p}_x\psi\rangle = \langle\hat{p}_x\varphi|\psi\rangle$$

Mamy

$$\langle\varphi|\hat{p}_x\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x)\hat{p}_x\psi(x)\,dx = -i\hbar\varphi^*(x)\psi(x)|_{-\infty}^{+\infty} +$$

$$+i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\varphi^*(x)\right)\psi(x)\,dx = i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x)\right)^*\psi(x)\,dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\varphi(x)\right)^*\psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty}(\hat{p}_x\varphi(x))^*\psi(x)\,dx =$$

$$= \langle\hat{p}_x\varphi|\psi\rangle.$$

Teraz zajmiemy się własnościami operatorów sprzężonych. Łatwo jest pokazać, że

$$(\hat{A} + \hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+. \tag{2.2.6}$$

Drugi ze wzorów jest następujący

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+. \tag{2.2.7}$$

Przeprowadźmy dowód. Korzystając z definicji sprzężenia operatorów, możemy napisać

$$\langle\Psi|\hat{C}\Phi\rangle = \langle\hat{C}^+\Psi|\Phi\rangle.$$

Niech $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$. Wówczas

$$\langle\Psi|\hat{A}\hat{B}\Phi\rangle = \langle(\hat{A}\hat{B})^+\Psi|\Phi\rangle.$$

Przekształćmy lewą stronę powyższego równania, korzystając z definicji operatorów sprzężonych

$$\langle\Psi|\hat{A}\hat{B}\Phi\rangle = \langle\hat{A}^+\Psi|\hat{B}\Phi\rangle = \langle\hat{B}^+\hat{A}^+\Psi|\Phi\rangle.$$

To powinno być równe prawej stronie

$$L = P \Rightarrow \langle \hat{B}^+ \hat{A}^+ \Psi | \Phi \rangle = \langle (\hat{A}\hat{B})^+ \Psi | \Phi \rangle \Rightarrow (\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+, \quad c.n.w.$$

W przypadku operatorów hermitowskich wiemy, że $\hat{A} = \hat{A}^+$ i $\hat{B} = \hat{B}^+$, czyli

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}\hat{A}.$$

Niech teraz $\hat{B} = \hat{A}$, stąd

$$(\hat{A}\hat{A})^+ = (\hat{A}^2)^+ = \hat{A}^2,$$

czyli kwadrat operatora Hermitowskiego jest też operatorem Hermitowskim. Rozważmy funkcję $f(x) \in L^2$ będącą nadto funkcją rzeczywistą, to znaczy, że $f(x) = f^*(x)$. Zdefinujmy operator $\hat{F}$

$$\hat{F}\psi(x) = f(x)\psi(x), \quad \psi(x) \in L^2.$$

Wykażemy, że $\hat{F}$ jest operatorem hermitowskim, czyli, że

$$\hat{F}^+ = \hat{F}.$$

Musimy wykazać, że zachodzi poniższa równość

$$\langle \psi | \hat{F}\varphi \rangle = \langle \hat{F}\psi | \varphi \rangle.$$

Zacznijmy od lewej strony

$$\langle \psi | \hat{F}\varphi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{F}\varphi(x)\, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) f(x) \varphi(x)\, \mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (f(x)\psi(x))^* \varphi(x)\, \mathrm{d}x = \langle \hat{F}\psi | \varphi \rangle \quad c.n.w.$$

Zajmijmy się teraz własnościami operatorów hermitowskich. W wyniku działania operatora $\hat{A}$ na jakąś funkcję dostajemy inną funkcję

$$\hat{A}\varphi = \psi, \quad \varphi, \psi \in H. \tag{2.2.8}$$

Czasami może się zdarzyć, że

$$\hat{A}\varphi = a\varphi, \quad \varphi \not\equiv 0, \tag{2.2.9}$$

gdzie a jest liczbą.
Jest to tak zwane równanie własne operatora $\hat{A}$, przy czym a jest wartością własną, a φ jest odpowiadającą jej funkcją własną.
Twierdzenie 1 Wartości własne operatorów hermitowskich są rzeczywiste.
Dowód Weźmy operator hermitowski $\hat{A} = \hat{A}^+$ i odpowiadające mu równanie własne

$$\hat{A}\varphi = a\varphi.$$

Chcemy wykazać, że $a = a^*$.
Ponieważ operator $\hat{A}$ jest hermitowski, wolno nam napisać, że

$$\langle\varphi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\hat{A}\varphi|\varphi\rangle.$$

Przekształćmy najpierw lewą stronę powyższej równości

$$L = \langle\varphi|\hat{A}\varphi\rangle = \langle\varphi|a\varphi\rangle = a\langle\varphi|\varphi\rangle.$$

Teraz zajmijmy się prawą stroną

$$P = \langle\hat{A}\varphi|\varphi\rangle = \langle a\varphi|\varphi\rangle = a^*\langle\varphi|\varphi\rangle.$$

Ponieważ lewa strona musi równać się prawej stąd mamy, że

$$L = P \Rightarrow a\langle\varphi|\varphi\rangle = a^*\langle\varphi|\varphi\rangle \Rightarrow a = a^*, \quad c.n.w.$$

Twierdzenie 2 Funkcje własne operatora hermitowskiego należące do różnych wartości własnych są do siebie wzajemnie ortogonalne.
Dowód Weźmy operator hermitowski $\hat{A} = \hat{A}^+$. Zapiszmy równania własne tego operatora dla dwóch różnych wartości wartości własnych

$$\hat{A}\varphi_l = a_l\varphi_l,$$

$$\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n.$$

Musimy wykazać, że

$$\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle = 0.$$

Wyjdźmy z definicji hermitowskości operatora $\hat{A}$

$$\langle\varphi_l|\hat{A}\varphi_n\rangle = \langle\hat{A}\varphi_l|\varphi_n\rangle.$$

Przekształćmy lewą stronę

$$L = \langle\varphi_l|\hat{A}\varphi_n\rangle = \langle\varphi_l|a_n\varphi_n\rangle = a_n\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle,$$

a teraz prawą stronę

$$P = \langle\hat{A}\varphi_l|\varphi_n\rangle = \langle a_l\varphi_l|\varphi_n\rangle = a_l^*\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle.$$

Ponieważ, jak to wcześniej wykazaliśmy, wartości własne operatora hermitowskiego, są rzeczywiste, to

$$P = a_l\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle.$$

Przyrównując do siebie obie strony mamy

$$L = P \Rightarrow a_n\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle = a_l\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle.$$

Przenosząc wszystko na lewą stronę otrzymujemy

$$(a_n - a_l)\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle = 0.$$

Z założenia wiemy, że $a_n \neq a_l$, skąd

$$\langle\varphi_l|\varphi_n\rangle = 0, \quad c.n.w.$$

2.3 Komutatory

Definicja Komutatorem dwóch operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ nazywamy operator:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \tag{2.3.1}$$

W ogólności

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0. \tag{2.3.2}$$

Gdy

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \tag{2.3.3}$$

czyli

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}. \tag{2.3.4}$$

to mówimy, że operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ komutują ze sobą (są przemienne).
Wprowadźmy pojęcie średniego odchylenia standardowego zdefiniowane dla pewnej wartości a jako

$$\Delta a = \sqrt{\left\langle (a - \langle a \rangle)^2 \right\rangle}. \tag{2.5}$$

Jeżeli $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, to wtedy obserwable związane z tymi operatorami są zgodne. Na przykład:

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0 \Rightarrow \Delta x \Delta p_y \sim 0.$$

Jeżeli $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, to mamy na przykład:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \Rightarrow \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Przykład Obliczyć komutator

$$[\hat{x}, \hat{p}_x].$$

Rozwiązanie:

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

$$\hat{x} = x$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\varphi(x) = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\varphi(x) = \hat{x}\hat{p}_x\varphi(x) - \hat{p}_x\hat{x}\varphi(x) = x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\varphi(x))$$

$$+i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\varphi(x)) = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}\varphi(x) + i\hbar\varphi(x) + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}\varphi(x) = i\hbar\varphi(x) \Rightarrow$$

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

Twierdzenie Jeżeli operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ komutują ze sobą to istnieją funkcje, które są jednoczesnymi funkcjami własnymi obu operatorów (w przypadku degeneracji nie każda funkcja własna operatora $\hat{B}$ jest funkcją własną operatora $\hat{A}$!).
Dowód (słuszny w przypadku, gdy a jest niezdegenerowaną wartością własną) Z założenia mamy:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$$

$$\hat{A}\varphi = a\varphi.$$

Zadziałajmy na obie strony powyższego równania lewostronnie operatorem $\hat{B}$.

$$\hat{B}\hat{A}\varphi = \hat{B}a\varphi$$

$$\hat{A}(\hat{B}\varphi) = a(\hat{B}\varphi) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \hat{B}\varphi = b\varphi, \qquad a, b \in C \quad c.n.w.$$

Ostatnie przejście polega na zauważeniu, że $\hat{B}\varphi$ jest funkcją własną operatora $\hat{A}$ przy tej samej wartości własnej a, co w przypadku funkcji własnej φ. Stąd wniosek, że $\hat{B}\varphi$ i φ mogą jedynie różnić się o pewien czynnik liczbowy. W przestrzeni Hilberta oznacza to, że $\hat{B}\varphi$ i φ posiadają ten sam ,,kierunek", choć mogą mieć różne długości.

Rozdział 3

Stara teoria kwantów

3.1 Wzór Plancka

Zdefiniujmy ciało doskonale czarne jako ciało pochłaniające całe padające na nie promieniowanie. Fizyczną realizacją ciała doskonale czarnego jest zamknięte nieprzezroczyste pudełko z małym otworkiem, będące osłoną dla promieniowania. Jeżeli promieniowanie wewnątrz pudełka jest w równowadze to jest to promieniowanie ciała doskonale czarnego. Gęstość energii u wypromieniowanej w jednostce czasu przez ciało doskonale czarne określona jest prawem Stefana-Boltzmana

$$u = \sigma T^4, \tag{3.1.1}$$

przy czym T oznacza temperaturę bezwzględną ciała, a σ jest pewną stałą. Z doświadczenia wiadomo, że gęstość energii wypromieniowanej w jednostce czasu w przedziale częstości od ν do $\nu + \mathrm{d}\nu$ jest proporcjonalna do $\mathrm{d}\nu$ i zależy od częstości i od temperatury promieniowania, a zatem można zapisać ją w postaci

$$u(\nu, T)\mathrm{d}\nu. \tag{3.2}$$

Występująca w powyższym wzorze funkcja $u(\nu, T)$ nosi nazwę *funkcji rozkładu*. Pierwszym wzorem otrzymanym w oparciu o klasyczną elektrodynamikę i klasyczną fizykę statystyczną był wzór Rayleigha-Jeansa

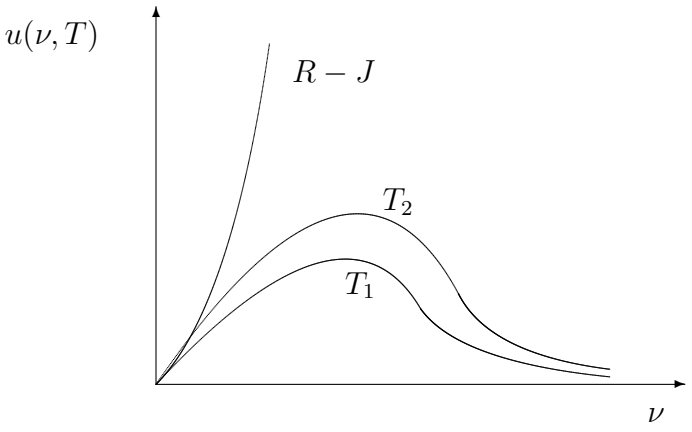
$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \tag{3.1.3}$$

gdzie ν oznacza częstość promieniowania, c oznacza prędkość światła, a k to stała Boltzmana. Jednak wzór ten nie jest prawdziwy gdyż dla dużych częstości mamy tak zwaną *katastrofę w nadfiolecie*($\nu \to \infty \Rightarrow u \to \infty$).
Osobą która rozwiązała ten problem był Max Planck (Max Planck, ,,Berliner Berichte", Dezember 14, 1900) wprowadzając pojęcie *kwantu energii*. Wtedy to po raz pierwszy pojawiło się określenie *kwant*, czyli porcja, kęs. W swoich rozważaniach Planck przyjął dziwną na owe czasy hipotezę, że energia może być pochłaniana i wysyłana tylko w sposób nieciągły, w kwantach wielkości $h\nu$, gdzie h jest stałą zwaną dziś stałą Plancka. Niemniej jednak uważał on, że pole elektromagnetyczne jest

ciągłe i że przepływ energii przez pole odbywa się w sposób ciągły. Zaproponowany przez niego wzór na gęstość energii promieniowania jest postaci

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{3.1.4}$$

Dla małych częstości można wykazać, korzystając z rozwinięcia w szereg funkcji e^x, że wzór Plancka przechodzi we wzór Rayleigha-Jeansa. Na poniższym wykresie widać katastrofę w nadfiolecie wzoru Rayleigha-Jeansa (krzywa R--J), oraz dwie krzywe odpowiadające wzorowi Plancka dla dwóch różnych temperatur T_1 i T_2, przy czym $T_1 < T_2$.



Rys. 1 Promienowanie ciała doskonale czarnego.

3.2 Wzór Einsteina

W roku 1888 Hertz odkrył *zjawisko fotoelektryczne*. Polega ono na wybijaniu elektronów z metalu przez promieniowanie. Nieco później Lenard na drodze doświadczenia wykazał, że liczba fotoelektronów (elektronów wybijanych z metalu przez światło) jest proporcjonalna do natężenia światła, i że maksymalna prędkość fotoelektronów (a więc i energia) nie zależy od natężenia padającego światła, a tylko od jego częstości. Drugi z powyższych faktów był niemożliwy do wykazania metodami klasycznymi, a także przy pomocy hipotezy Plancka. Powyższy problem został rozwiązany w 1905 roku przez Alberta Einsteina (Albert Einstein, ,,Annalen der Physik" 17, 132 (1905)), który zapostulował, że przenoszenie energii w polu elektromagnetycznym również jest nieciągłe i odbywa się w porcjach zwanych fotonami (kwantami świetlnymi). Einstein założył, że foton, padając na powierzchnię metalu, zderza się z jednym z elektronów, przekazując mu cała swoją energię. Dzięki uzyskanej energii elektron jest w stanie uwolnić się z metalu (czyli wykonać pracę wyjścia W) i otrzymać pewną prędkość. Progową energią jest energia równa pracy wyjścia, która pozwala na uwolnienie elektronu z metalu bez nadania mu prędkości. Proces ten opisywany jest *wzorem Einsteina*

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + W, \tag{3.2.1}$$

gdzie m oznacza masę elektronu, a v jego prędkość.

3.3 Zjawisko Comptona

Zjawiskiem Comptona nazywamy rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego (fotonów) na swobodnych (lub słabo związanych) elektronach. W roku 1921 Arthur Compton zaobserwował, że w promieniowaniu rozproszonym oprócz oczekiwanego promieniowania o niezmienionej długości fali występuje też część o zmienionej długości fali. W swoich rozważaniach Compton potraktował to zjawisko jako zderzenie cząstki (fotonu) z elektronem, przyjmując, że oprócz zasady zachowania energii spełniona jest również zasada zachowania pędu, i że fotonowi przypisany jest pęd, którego wartość bezwzględna wynosi

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}. \tag{3.3.1}$$

Zmianę długości fali można opisać wzorem (niezależnym od materiału tarczy)

$$\Delta\Lambda = \Lambda_C(1 - \cos\vartheta) \tag{3.3.2}$$

gdzie Λ_C oznacza tzw. comptonowską długość fali i wynosi $0,024$ Angstrema, natomiast ϑ oznacza kąt rozpraszania. Ważnym faktem jest to, że wartość $\Delta\Lambda$ nie zależy od pierwotnej długości fali promieniowania.

3.4 Atom Bohra

Jakkolwiek obecnie stosuje się kwantowe podejście oparte na równaniach Schrödingera lub Diraca, to model atomu Nielsa Bohra był pierwszym modelem atomu (lub jonu) jednoelektronowego, który w miarę satysfakcjonujący sposób tłumaczył budowę atomu. W swojej pracy Bohr wyszedł z planetarnego modelu atomu Rutherforda, w którym elektron krążył po kołowej lub eliptycznej orbicie wokół ciężkiego jądra, jednak zaproponował kilka bardzo dziwnych jak na owe czasy postulatów. Cytując za Cooperem [Leon N. Cooper, *Istota i struktura fizyki*, PWN, Warszawa 1975, str. 519] ,,w wygłaszaniu stwierdzeń sprzecznych z elektrodynamiką Maxwella i mechaniką Newtona kryła się pewna zarozumiałość, ale Bohr był młody". Zacytujmy te postulaty.
1) W atomie wodoru elektron krąży wokół jądra ruchem kołowym spowodowanym siła coulombowską zgodnie z prawami ruch Newtona.
2) Dozwolone są jedynie te orbity, dla których moment pędu L jest całkowitą wielokrotnością $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

3) Elektron krążący po dozwolonej orbicie, w niezgodzie z elektrodynamiką klasyczną, nie promieniuje energii.

4) Elektron przy przejściu z orbity o wyższej energi E_a na orbitę o niższej energii E_b emituje foton o energii

$$E_{a\to b} = h\nu_{a\to b} = E_a - E_b. \tag{3.4.1}$$

Energia elektronu znajdującego się na n-tej orbicie wynosi

$$E_n = \frac{mv_n^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{RZ^2}{n^2}, \tag{3.4.2}$$

przy czym v_n oznacza prędkość elektronu na n-tej orbicie, r_n jej promień, natomiast R oznacza stałą Rydberga

$$R = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13,6\, eV. \tag{3.4.3}$$

3.5 Postulat Sommerfelda-Wilsona

Model atomu Bohra został uogólniony na przypadek torów eliptycznych przez urodzonego w Królewcu Arnolda Sommerfelda. Zamienił on warunek kwantowy Bohra $L = n\hbar$ na bardziej ogólny zwany dziś warunkiem kwantowym Sommerfelda-Wilsona. Załóżmy, że mamy układ o f stopniach swobody opisywany przez współrzędne uogólnione $q_1, q_2, \ldots, q_f$ i pędy uogólnione $p_1, p_2, \ldots, p_f$. Sommerfeld zapostulował, że dla każdego stopnia swobody na torze stacjonarnym

$$\oint p_l \,\mathrm{d}q_l = nh, \quad l = 1, \ldots, f \tag{3.5.1}$$

przy czym n jest liczbą całkowitą, a symbol $\oint$ oznacza całkę po konturze zamkniętym (tu po orbicie).
Wykażemy, że w przypadku orbity kołowej warunek kwantowy Sommerfelda-Wilsona przechdzi w warunek kwantowy Bohra. Wiemy, że energia układu dana jest wzorem

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} \tag{3.5.2}$$

Prędkość punktu poruszającego się po okręgu o promieniu r dana jest wzorem

$$v = r\dot{\varphi}, \tag{3.5.3}$$

przy czym $\dot{\varphi}$ oznacza prędkość kątową. Podstawiając to do wzoru na energię mamy

$$E = \frac{mr^2\dot{\varphi}^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}. \tag{3.5.4}$$

Z mechaniki teoretycznej wiemy, że pęd uogólniony dany jest wzorem

$$p_l = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}}. \tag{3.5.5}$$

W naszym przypadku $l = 1$, ponieważ mamy jeden stopień swobody. Występujące we wzorze $\mathcal{L}$ oznacza lagrangian zdefiniowany jako różnica energii kinetycznej i energii potencjalnej

$$\mathcal{L} = E_k - V = \frac{mr^2\dot{\varphi}^2}{2} - \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{mr^2\dot{\varphi}^2}{2} + \frac{Ze^2}{r}. \tag{3.5.6}$$

W naszym przypadku współrzędna uogólniona $q_1 = \varphi$, stąd $\dot{q_1} = \dot{\varphi}$. Czyli pęd uogólniony dany jest wzorem

$$p_l = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}}\left(\frac{mr^2\dot{\varphi}^2}{2} + \frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}}\frac{mr^2\dot{\varphi}^2}{2} =$$

$$= mr^2\dot{\varphi}.$$

Wstawiamy to do warunku kwantowania Sommerfelda-Wilsona i mamy

$$\int_0^{2\pi} mr^2\dot{\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = nh.$$

Stąd dostajemy

$$mr^2\dot{\varphi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi = nh,$$

co jest równe

$$2\pi mr^2\dot{\varphi} = nh.$$

Wiemy jednak, że

$$mr^2\dot{\varphi} = mvr = L$$

oraz

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar.$$

Po podstawieniu dostajemy warunek kwantowy Bohra

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \ldots .$$

3.6 Hipoteza de Broglie'a

Do początków XIX wieku światło było uważane za szybko poruszające się cząstki (korpuskuły). W roku 1801 doświadczalne badanie interferencji zmieniło ten pogląd i sugerowało falową naturę światła. Hipoteza cząstkowej natury światła została zarzucona do roku 1923, kiedy to Arthur Compton odkrył, że kwanty promieniowania X mają pęd i energię. W sumie pokazano, że światło posiada zarówno cechy falowe, jak i cechy cząsteczkowe. W roku 1924 książę Louis de Broglie opublikował swoją pracę doktorską pod tytułem ,,Badania nad teorią kwantów", w której postulował, że ponieważ światło wykazuje wiele właściwości korpuskularnych, to cząstki (elektrony), ze względu na symetrię w przyrodzie, powinny wykazywać właściwości falowe. Te idee zostały udowodnione doświadczalnie już w roku 1924, gdy wykazano,

że elektrony, tak jak światło, mogą ulegać dyfrakcji.
W swoich pracach Max Planck stwierdził, że energia fotonu (cząstki świetlnej) wyrażona jest wzorem

$$E = h\nu,$$

gdzie ν wyraża częstość fotonu, przy czym cała energia jest energią kinetyczną. Arthur Compton odkrył, że falom świetlnym można przypisać pęd i że energię fotonu można przedstawić w postaci

$$E = pc,$$

gdzie p jest pędem przyporządkowanym fotonowi, a c oznacza prędkość światła w próżni. Korzystając z tych dwóch wzorów wolno nam napisać, że

$$p = \frac{h\nu}{c} \tag{3.6.1}$$

Korzystamy ze związku $\frac{c}{\nu} = \lambda$, gdzie λ oznacza długość fali i mamy

$$p = \frac{h}{\lambda}. \tag{3.6.2}$$

Wzór ten może się na początku wydawać nieco dziwny, bowiem łaczy on własność cząsteczki jaką jest pęd p z własnościami typowo falowymi, jak długość fali λ, czy częstość ν. Korzystając z tego wzoru i kierując się symetrią przyrody, de Broglie wysunął hipotezę, że skoro fala jaką jest światło może wykazywać własności właściwe dla cząstek, to cząstki (elektrony) powinny wykazywać własności falowe.Wolno zatem napisać, że pęd elektronu wynosi

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \tag{3.6.3}$$

przy czym v oznacza prędkość elektronu, a m jest jego masą relatywistyczną. Z powyższej równości bardzo łatwo możemy otrzymać długość fali przyporządkowanej elektronowi

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}. \tag{3.6.4}$$

W swojej pracy de Broglie zajmował się elektronami, ale powyższe rozważania możemy rozszerzyć na dowolne ciało materialne.

3.7 Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Heisenberg zapostulował, że istnieją wartości, których jednoczesny dokładny pomiar na poziomie kwantowym jest niemożliwy. Pary takie nazywamy parami komplementarnymi. Do takich par należą pęd cząstki i jej położenie, dla których zachodzi tzw. relacja nieoznaczoności

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{3.7.1}$$

Analizując powyższy wzór możemy stwierdzić, że gdy znamy dokładnie pęd cząstki, to nie możemy nic powiedzieć na temat miejsca, w którym się ona znajduje. Innymi

parami komplementarnymi są na przykład (y, p_y), (z, p_z), energia i czas (E, t) oraz składowe momentu pędu (L_x, L_y). Natomiast do par niekomplementarnych, czyli zgodnych zaliczamy (L^2, L_x), współrzędne położenia (x, y), lub też (p_x, z).
Zajmijmy się teraz nierównością, która w szczególnym przypadku przechodzi w zasadę nieoznaczoności Heisenberga. Niech $\hat{A}$ i $\hat{B}$ będą operatorami hermitowskimi spełniającymi związek komutacyjny

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}. \tag{3.7.2}$$

Z analizy funkcjonalnej wiemy, że norma jest zawsze większa lub równa zeru, czyli wolno nam napisać, że

$$||(\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi||^2 = \langle(\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi|(\hat{A} + i\lambda\hat{B})\psi\rangle \geq 0, \tag{3.7.3}$$

przy czym λ jest pewną stałą rzeczywistą.
Rozpisując lewą stronę powyższej nierówności, mamy

$$\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle + \langle\hat{A}\psi|i\lambda\hat{B}\psi\rangle + \langle i\lambda\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle + \langle i\lambda\hat{B}\psi|i\lambda\hat{B}\psi\rangle \geq 0,$$

co jest równoważne

$$\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle + i\lambda(\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle - \langle\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle) + \lambda^2\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle \geq 0.$$

Uporządkujmy to wyrażenie względem potęg λ

$$\lambda^2\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle + \lambda i(\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle - \langle\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle) + \langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle \geq 0.$$

Aby ta nierówność była prawdziwa, to wyróżnik odpowiadającego jej równania kwadratowego powinien być mniejszy bądź równy zeru. Mamy

$$[i(\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle - \langle\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle)]^2 - 4\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle \leq 0.$$

Korzystając z hermitowskości operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$, możemy przekształcić pierwszy człon w powyższym wzorze

$$\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle - \langle\hat{B}\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{B}\psi\rangle - \langle\psi|\hat{B}\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi\rangle = \langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]\psi\rangle.$$

Natomiast drugi z członów możemy zapisać, korzystając również z hermitowskości, jako

$$\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{B}^2\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}^2\psi\rangle.$$

Korzystając z tych obliczeń, możemy zapisać naszą nierówność jako

$$[i\langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]\psi\rangle]^2 - 4\langle\psi|\hat{B}^2\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}^2\psi\rangle \leq 0.$$

Pamiętamy, że dla danego operatora $\hat{O}$ wyrażenie $\langle\psi|\hat{O}\psi\rangle$ opisuje jego wartość srednią $\langle\hat{O}\rangle$, czyli dostajemy

$$[i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle]^2 - 4\langle\hat{B}^2\rangle\langle\hat{A}^2\rangle \leq 0.$$

Stąd po prostych przekształceniach dochodzimy do wzoru

$$\langle \hat{B}^2 \rangle \langle \hat{A}^2 \rangle \geq \frac{1}{4} [i \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle]^2$$

Podnosimy obie strony do potęgi $\frac{1}{2}$

$$\sqrt{\langle \hat{B}^2 \rangle \langle \hat{A}^2 \rangle} \geq \frac{1}{2} \sqrt{[i \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle]^2}.$$

Zastąpmy teraz $\hat{A}$ i $\hat{B}$ przez $\Delta\hat{A}$ i $\Delta\hat{B}$

$$\sqrt{\langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle} \geq \frac{1}{2} \sqrt{[i \langle [\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] \rangle]^2}.$$

Komutator występujący po prawej stronie powyższej nierówności możemy zapisać jako

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle] = [\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, \langle \hat{B} \rangle] - [\langle \hat{A} \rangle, \hat{B}] + [\langle \hat{A} \rangle, \langle \hat{B} \rangle].$$

Ponieważ $\langle \hat{A} \rangle$ i $\langle \hat{B} \rangle$ są liczbami, to trzy ostatnie komutatory są równe zeru i w rezultacie dostajemy

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}. \tag{3.7.4}$$

Po wstawieniu otrzymanego wyniku do rozważanej przez nas nierówności dochodzimy do wyrażenia

$$\sqrt{\langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle} \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle|. \tag{3.7.5}$$

W praktyce często oznaczamy

$$\sqrt{\langle (\Delta\hat{O})^2 \rangle}$$

przez ΔO, stąd wolno nam napisać, że

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle|.$$

Wstawmy teraz zamiast operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ operatory $\hat{x}$ i $\hat{p}$. Wiemy, że

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

Wstawiając to do otrzymanej przez nas postacinierówności dostajemy

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar,$$

czyli jedną z postaci zasady nieoznaczoności Heisenberga.

Rozdział 4

Postulaty mechaniki kwantowej

Postulat 1. Obserwable i operatory.

Każdej obserwabli A w fizyce, takiej jak pęd, energia, moment pędu czy liczba cząstek, można przyporządkować operator hermitowski $\hat{A}$. Wartość pomiaru danej obserwabli jest wartością własną operatora $\hat{A}$, pochodzącą z równania własnego

$$\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a. \tag{4.0.1}$$

Postulat 2. Pomiar w mechanice kwantowej.

Jeżeli w wyniku pomiaru obserwabli A otrzymamy wartość a, to stan mierzonego układu pozostanie opisany funkcją φ_a, która jest funkcją własną operatora $\hat{A}$.

Postulat 3. Funkcja stanu i wartość oczekiwana.

Stan układu jest opisany funkcją falową $\Psi(x,t)$, która jest ciągła i różniczkowalna. Wartość oczekiwana pomiaru obserwabli w tym stanie określona jest wzorem

$$\langle A\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,\mathrm{d}x. \tag{4.0.2}$$

Wartość oczekiwana jest wartością średnią.

Postulat 4. Ewolucja czasowa.

Ewolucja czasowa funkcji falowej opisana jest równaniem Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi. \tag{4.0.3}$$

Dla n cząstek $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_{2,}, \ldots, \vec{r}_n, t)$. Dla jednej cząstki $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$. Dla jednej cząstki, ale w przypadku jednowymiarowym $\Psi = \Psi(x,t)$.

Postulat Borna.

Interpretacja funkcji falowej została podana przez Maxa Borna. Dla przypadku jednowymiarowego $|\Psi(x)|^2$ określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w przedziale $[x, x+\mathrm{d}x]$, natomiast $|\Psi(x)|^2 dx$ jest prawdopodobieństwem znalezienia cząsteczki w przedziale $[x, x+\mathrm{d}x]$. Ponieważ cząstka na pewno jest gdzieś zlokalizowana, to z powyższej interpretacji otrzymujemy warunek normalizacyjny

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \,\mathrm{d}x = 1, \quad \Psi \in L^2. \tag{4.0.4}$$

Równanie Schrödingera jest równaniem liniowym, tzn. jeżeli ψ i φ są rozwiązaniami równania (4.0.3), to $\alpha\psi + \beta\varphi$, gdzie $\alpha, \beta \in C$, również, jest rozwiązaniem tego równania.

Niech rozwiązanie równania Schrödingera będzie równe $\Psi = \alpha\psi$ i $\alpha = |\alpha|e^{i\varphi}$, gdzie $e^{i\varphi}$ jest czynnikiem fazowym. Współczynnik normalizacyjny α jest określony z dokładnością do czynnika fazowego.
Dowód
Korzystając z warunku normalizacyjnego

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \,\mathrm{d}x = 1,$$

możemy napisać

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} |\alpha\psi|^2 \,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} (\alpha\psi)^*(\alpha\psi) \,\mathrm{d}x =$$

$$= \alpha^*\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi \,\mathrm{d}x = |\alpha|e^{-i\varphi}|\alpha|e^{i\varphi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \,\mathrm{d}x =$$

$$= |\alpha|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \,\mathrm{d}x \;\Rightarrow\; |\alpha| = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \,\mathrm{d}x}}.$$

Zwykle wybieramy $e^{i\varphi} = 1$ i wtedy $|\alpha| = \alpha$.

Rozdział 5

Stany stacjonarne

5.1 Wartość oczekiwana w stanie stacjonarnym

Załóżmy, że operator Hamiltona $\hat{H}$ jest niezależny od czasu, tzn.

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0. \tag{5.1.1}$$

Rozwiążmy równanie Schrödingera z czasem

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi,$$

gdzie

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{5.1.2}$$

Załóżmy, że rozwiązanie tego równania jest postaci

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)T(t). \tag{5.1.3}$$

Wstawiając je do równania, otrzymujemy

$$\hat{H}(\Phi(x)T(t)) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\Phi(x)T(t)),$$

co jest równoważne

$$T(t)\hat{H}\Phi(x) = i\hbar\Phi(x)\frac{\partial}{\partial t}T(t).$$

Dzielimy lewostronnie obie strony przez $\Phi(x)T(t)$

$$\frac{1}{\Phi(x)}\hat{H}\Phi(x) = i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial}{\partial t}T(t).$$

Ponieważ obie strony równania są funkcjami różnych zmiennych i stoi pomiędzy nimi znak równości, wnioskujemy, że muszą być one równe pewnej stałej, zwanej stałą separacji. Oznaczmy ją przez E,

$$\frac{1}{\Phi(x)}\hat{H}\Phi(x) = i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial}{\partial t}T(t) = E.$$

Dostajemy stąd dwa równania, z których pierwsze można przepisać w postaci

$$E = \frac{1}{\Phi(x)}\hat{H}\Phi(x) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x). \tag{5.1.4}$$

Jest to równanie własne dla niezależnego od czasu operatora Hamiltona $\hat{H}$, znane jako niezależne od czasu równanie Schrödingera. W wyniku jego rozwiązania dostajemy wartości własne E_n i odpowiadające im funkcje własne $\Phi_n(x)$, czyli

$$\hat{H}\Phi_n(x) = E_n\Phi_n(x), \quad n = 1, 2, \ldots \tag{5.1.5}$$

Teraz zajmijmy się drugim równaniem

$$E = i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{\partial}{\partial t}T(t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}T(t) = -i\frac{E}{\hbar}T(t). \tag{5.1.6}$$

Korzystając z teorii równań różniczkowych zwyczajnych wiemy, że rozwiązniem tego równania jest funkcja postaci

$$T(t) = Ae^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \tag{5.1.7}$$

Z rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera mamy wartości własne energii E_n, czyli

$$T(t) = Ae^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}. \tag{5.1.8}$$

Wiemy, że

$$E_n = \omega_n\hbar \Rightarrow \omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \tag{5.1.9}$$

Ostatecznie mamy

$$T(t) = Ae^{-i\omega_n t}. \tag{5.1.10}$$

Tak więc rozwiązanie równania Schrödingera z czasem wynosi

$$\Psi_n(x,t) = A\Phi_n(x)e^{-i\omega_n t}. \tag{5.1.11}$$

Funkcja ta opisuje układ w stanie stacjonarnym.

5.2 Ewolucja czasowa wartości oczekiwanej

Niech nasz układ znajduje się w stanie stacjonarnym opisywanym funkcją

$$\Psi_n(x,t) = A\Phi_n(x)e^{-i\omega_n t}. \tag{5.2.1}$$

Dla chwili $t = 0$ mamy

$$\Psi_n(x, t=0) = A\Phi_n(x). \tag{5.2.2}$$

Wprowadźmy operator postaci

$$e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}} \tag{5.2.3}$$

i zadziałajmy nim na funkcję $\Psi_n(x,0)$

$$e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}\Psi_n(x,0) = Ae^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}\Phi_n(x) = \ddots$$

Z definicji funkcji e^x wiemy, że

$$e^x = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots. \tag{5.2.4}$$

Skorzystajmy z tego rozwinięcia

$$\ddots = A\left(1 + \left(-\frac{it}{\hbar}\hat{H}\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{it}{\hbar}\hat{H}\right)^2 + \dots\right)\Phi_n(x) =$$

$$= A\Phi_n(x) + A\left(-\frac{it}{\hbar}\right)\hat{H}\Phi_n(x) + \frac{1}{2}\left(-\frac{it}{\hbar}\right)^2\hat{H}^2\Phi_n(x) + \dots = \ddots$$

Korzystając z niezależnego od czasu równania Schrödingera mamy

$$\hat{H}^2\Phi_n(x) = \hat{H}(\hat{H}\Phi_n(x)) = \hat{H}(E_n\Phi_n(x)) = E_n\hat{H}\Phi_n(x) = E_n^2\Phi_n(x).$$

Wstawiamy to do naszych przekształceń

$$\ddots = A\left(1 + \left(-\frac{it}{\hbar}E_n\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{it}{\hbar}E_n\right)^2 + \dots\right)\Phi_n(x) = Ae^{-\frac{it}{\hbar}E_n}\Phi_n(x) =$$

$$= Ae^{-i\omega_n t}\Phi_n(x) = \Psi_n(x,t).$$

Zatem możemy napisać

$$e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}\Psi_n(x,0) = \Psi_n(x,t). \tag{5.2.5}$$

Stąd $e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}$ zwany jest operatorem ewolucji czasowej.
Teraz zajmijmy się wartością oczekiwaną w stanie stacjonarnym. Niech nasz układ znajduje się w stanie opisywanym funkcją

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)e^{-i\omega t}. \tag{5.2.6}$$

Chcemy znaleźć wartość średnią obserwabli A, zakładając że
odpowiadający jej operator hermitowski $\hat{A}$ nie zależy od czasu (tzn. $\hat{A} \neq \hat{A}(t)$). Dla dowolnej chwili czasu t możemy napisać:

$$\langle\hat{A}\rangle_t = \langle\Psi|\hat{A}\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,\mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^*(x)e^{i\omega t}\hat{A}\Phi(x)e^{-i\omega t}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty}\Phi^*(x)\hat{A}\Phi(x)\,\mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,0)\hat{A}\Psi(x,0)\,\mathrm{d}x = \langle\Psi|\hat{A}\Psi\rangle_{t=0} = \langle\hat{A}\rangle_{t=0}.$$

Tak więc wykazaliśmy, że wartość oczekiwana obserwabli A, opisywanej przez operator $\hat{A} \neq \hat{A}(t)$, w stanie stacjonarnym jest stała i zawsze równa wartości oczekiwanej w chwili $t = 0$, czyli

$$\langle \hat{A} \rangle_{t=0} = \langle \hat{A} \rangle_t. \tag{5.2.7}$$

Teraz zajmiemy się ewolucją czasową wartości oczekiwanej w dowolnym stanie, niekoniecznie stacjonarnym. Wiemy, że w przestrzeni L^2 wartość średnia obserwabli A opisywanej przez operator hermitowski $\hat{A}$ dana jest wzorem

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi \, dx,$$

i że może to być jedynie funkcja czasu. Zróżniczkujmy to wyrażenie po czasie.

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi \, dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dx = \ddot{\smile}$$

Z zależnego od czasu równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

i z tego, że

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{H}^*$$

możemy napisać

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi,$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^*.$$

Wstawiamy powyższy wynik do naszych przekształceń i mamy

$$\ddot{\smile} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^* \hat{A} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi - \Psi^* \hat{A} \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \right) \mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi \, \mathrm{d}x + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{H} \Psi^* \hat{A} \Psi \, \mathrm{d}x - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \hat{H} \Psi \, \mathrm{d}x = \ddot{\smile}$$

Pierwsza całka jest z definicji wartością średnią operatora $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}$, czyli mamy

$$\ddot{\smile} = \langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \hat{H} \Psi | \hat{A} \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} \Psi \rangle = \ddot{\smile}$$

Korzystamy z hermitowskości operatora Hamiltona $\hat{H}$

$$\ddot{\smile} = \langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} \Psi \rangle = \ddot{\smile}$$

A teraz wykorzystujemy liniowość iloczynu skalarnego

$$\ddots = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle\Psi|\hat{H}\hat{A}\Psi - \hat{A}\hat{H}\Psi\rangle = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle\Psi|(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\Psi\rangle =$$

$$= \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle\Psi|[\hat{H},\hat{A}]\Psi\rangle = \ddots$$

Ale $\langle\Psi|[\hat{H},\hat{A}]\Psi\rangle$ jest wartością oczekiwaną (średnią) operatora $[\hat{H},\hat{A}]$, czyli

$$\ddots = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle.$$

Ostatecznie wolno nam napisać, że

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle. \tag{5.2.8}$$

5.3 Całki ruchu

W dalszym ciągu zakładamy, że

$$\hat{A} \neq \hat{A}(t)$$

czyli

$$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = 0. \tag{5.3.1}$$

Wówczas dostajemy równanie ruchu postaci

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{A}\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle. \tag{5.3.2}$$

Załóżmy ponadto, że mamy stany stacjonarne. Wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle A\rangle = 0, \tag{5.3.3}$$

skąd

$$\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle = 0. \tag{5.3.4}$$

Zajmijmy się teraz dowolnym stanem (niekoniecznie stacjonarnym), przy czym wciąż niech obowiązuje założenie, że

$$\hat{A} \neq \hat{A}(t)$$

czyli

$$\frac{\partial\hat{A}}{\partial t} = 0$$

i załóżmy, że operator hermitowski $\hat{A}$ opisujący obserwablę A komutuje z operatorem Hamiltona $\hat{H}$, czyli

$$[\hat{A},\hat{H}] = 0. \tag{5.3.5}$$

Napiszmy wzór opisujący ewolucję czasową wartości średniej (oczekiwanej)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = \langle\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle. \tag{5.3.6}$$

Jeżeli

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = 0,$$

to wartość średnia (oczekiwana) obserwabli jest stała w czasie. Nazywamy ją wówczas stałą ruchu lub całką ruchu.
Dla przykładu rozpatrzmy operator Hamiltona $\hat{H}$ niezależny w sposób jawny od czasu ($\frac{\partial}{\partial t}\hat{H} = 0$). Ponieważ

$$[\hat{H},\hat{H}] = 0,$$

to

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{H}\rangle}{\mathrm{d}t} = 0.$$

Ponieważ obserwablą opisywaną przez operator Hamiltona $\hat{H}$ jest energia E to

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = 0.$$

co oznacza, że energia układu, którego hamiltonian nie zależy jawnie od czasu, jest całką ruchu.

5.4 Twierdzenie Ehrenfesta

W myśl twierdzenia Ehrenfesta równania mechaniki kwantowej redukują się do równań mechaniki klasycznej po podstawieniu wartości średnich. Inaczej mówiąc, równania mechaniki kwantowej dla wartości średnich mają postać odpowiednich równań mechaniki klasycznej. Przedstawmy działanie tej zasady rozważając przykładowe zagadnienie. Weźmy niezależny od czasu operator $\hat{x}$, czyli

$$\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = 0. \tag{5.4.1}$$

Wypiszmy raz jeszcze wzór opisujący ewolucję czasową wartości oczekiwanej (średniej) obserwabli A odpowiadającej operatorowi $\hat{A}$

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \langle\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle.$$

Wstawmy za $\hat{A}$ operator $\hat{x}$

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{x}]\rangle.$$

Wiemy ponadto, że

$$[\hat{p_x},\hat{x}] = -i\hbar.$$

Korzystając z tego obliczmy komutator

$$[\hat{H},\hat{x}] = [\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x),\hat{x}] = \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2,\hat{x}] + [V(x),\hat{x}] = \ddots.$$

Drugi człon wynosi zero, gdyż dowolna funkcja zależna od x komutuje z $\hat{x} = x$. Tak więc mamy

$$\ddots = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x\hat{p}_x) = \ddots$$

Dodajemy i odejmujemy od wyrażenia w nawiasie $\hat{p}_x\hat{x}\hat{p}_x$.

$$\ddots = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x\hat{p}_x\hat{x} - \hat{p}_x\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_x\hat{p}_x) =$$

$$= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x(\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x) + (\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x)\hat{p}_x) =$$

$$= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x[\hat{p}_x,\hat{x}] + [\hat{p}_x,\hat{x}]\hat{p}_x) =$$

$$= \frac{1}{2m}(-i\hbar\hat{p}_x - i\hbar\hat{p}_x) = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x.$$

Wracamy do równania opisującego ewolucję czasową wartości oczekiwanej i wstawiamy otrzymany wynik

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{x}]\rangle = \frac{i}{\hbar}\frac{(-i)\hbar}{m}\langle p_x\rangle.$$

Po uproszczeniu otrzymujemy wzór

$$\langle p_x\rangle = m\frac{d}{dt}\langle x\rangle \tag{5.4.2}$$

będący kwantowym odpowiednikiem znanego z mechaniki klasycznej wyrażenia na wartość pędu

$$p_x = m\frac{dx}{dt}. \tag{5.4.3}$$

5.5 Twierdzenie wirialne

Klasyczne, znane z mechaniki teoretycznej, twierdzenie o wiriale ma postać

$$n\langle V\rangle = 2\langle T\rangle, \tag{5.5.1}$$

gdzie n oznacza stopień jednorodności potencjału, $\langle V\rangle$ wartość średnią potencjału, a $\langle T\rangle$ wartość średnią energii kinetycznej.
Wróćmy do mechaniki kwantowej i wprowadźmy niezależny od czasu operator

$$\hat{A} = \hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}. \tag{5.5.2}$$

Załóżmy ponadto, że mamy stany stacjonarne. Wtedy, zgodnie z udowodnioną wcześniej własnością, wartość średnia operatora jest stała w czasie. Napiszmy wzór opisujący ewolucję czasową wartości średniej (oczekiwanej) operatora $\hat{A}$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle.$$

Korzystając z wcześniejszych wniosków, możemy napisać powyższy wzór w prostszej postaci

$$\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle = 0. \tag{5.5.3}$$

Obliczmy komutator

$$[\hat{H},\hat{A}] = [\hat{H},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}]. \tag{5.5.4}$$

Operator $\hat{H}$ jest postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}, \quad \hat{V} = V(\vec{r}), \tag{5.5.5}$$

czyli

$$[\hat{H},\hat{A}] = [\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}] = [\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}] + [\hat{V},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}]$$

gdzie operator $\hat{\vec{p}}$ jest postaci

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{5.5.6}$$

Obliczmy najpierw komutator $[\hat{V},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}]$. Działając nim na funkcję próbną $\varphi(\vec{r})$ i kładąc $\hat{V} = V$, mamy

$$[V,\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}]\varphi(\vec{r}) = (V\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}} - \hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}V)\varphi(\vec{r}) =$$

$$= V\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) - \hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}(V\varphi(\vec{r})) = V\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) + i\hbar\hat{\vec{r}}\cdot\nabla(V\varphi(\vec{r})) =$$

$$= V\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) + i\hbar\hat{\vec{r}}\cdot(\nabla V)\varphi(\vec{r}) + i\hbar\hat{\vec{r}}V\cdot\nabla\varphi(\vec{r}) =$$

$$= \hat{\vec{r}}V\cdot\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) - \hat{\vec{r}}\cdot(\hat{\vec{p}}V)\varphi(\vec{r}) - \hat{\vec{r}}V\cdot\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) = -\hat{\vec{r}}\cdot(\hat{\vec{p}}V)\varphi(\vec{r})$$

czyli mamy

$$[\hat{V},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}] = -\hat{\vec{r}}\cdot(\hat{\vec{p}}V) = i\hbar\hat{\vec{r}}\cdot\nabla V \tag{5.5.7}$$

Aby obliczyć komutator $[\frac{\hat{p}^2}{2m},\hat{\vec{r}}\cdot\hat{\vec{p}}]$, wygodnie jest najpierw obliczyć pomocniczy komutator $[\hat{p_x}^2,\hat{x}\hat{p_x}]$, pamiętając przy tym o obliczonym przy rozpatrywaniu twierdzenia Ehrenfesta komutatorze

$$[\hat{p}_x^2,\hat{x}] = -2i\hbar\hat{p}_x.$$

$$[\hat{p_x}^2,\hat{x}\hat{p_x}] = \hat{p_x}^2\hat{x}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_x\hat{p}_x^2 = (\hat{p}_x^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x^2)\hat{p}_x =$$

$$= [\hat{p}_x^2,\hat{x}]\hat{p}_x = -2i\hbar\hat{p}_x\hat{p}_x = -2i\hbar\hat{p}_x^2$$

Pamiętając ponadto o tym, że

$$[k,\hat{p}_m] = i\hbar\delta_{km} \quad k,m = x,y,z,$$

możemy przystąpić do obliczeń

$$[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}, \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}] = \frac{1}{2m}[\hat{\vec{p}}^2, \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}] = \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2, \hat{x}\hat{p}_x + \hat{y}\hat{p}_y + \hat{z}\hat{p}_z] =$$

$$= \frac{1}{2m}([\hat{p}_x^2, \hat{x}\hat{p}_x] + [\hat{p}_y^2, \hat{y}\hat{p}_y] + [\hat{p}_z^2, \hat{z}\hat{p}_z]) =$$

$$= \frac{1}{2m}(-2i\hbar\hat{p}_x^2 - 2i\hbar\hat{p}_y^2 - 2i\hbar\hat{p}_z^2) = -\frac{i\hbar}{m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{i\hbar}{m}\hat{\vec{p}}^2.$$

W sumie mamy

$$[\hat{H}, \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{\vec{p}}^2 + i\hbar\hat{\vec{r}} \cdot \nabla V. \tag{5.5.8}$$

Ze wzoru na ewolucję czasową wartości oczekiwanej (średniej) otrzymaliśmy

$$\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}]\rangle = 0.$$

Po podstawieniu obliczonego powyżej komutatora dostajemy

$$\frac{i}{\hbar}\langle -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}^2 + i\hbar\hat{\vec{r}} \cdot \nabla V\rangle = 0. \tag{5.5.9}$$

Po uproszczeniu dochodzimy do wzoru

$$\langle -\frac{\hat{p}^2}{m} + \hat{\vec{r}} \cdot \nabla V\rangle = 0 \tag{5.5.10}$$

skąd

$$\langle -\frac{\hat{p}^2}{m}\rangle + \langle\hat{\vec{r}} \cdot \nabla V\rangle = 0. \tag{5.5.11}$$

Wprowadźmy operator energii kinetycznej

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \tag{5.5.12}$$

Wówczas mamy

$$\langle -2\hat{T}\rangle + \langle\vec{r} \cdot \nabla V\rangle = 0 \tag{5.5.13}$$

czyli

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle\vec{r} \cdot \nabla V\rangle = 0. \tag{5.5.14}$$

Dla $V = V(r)$ możemy napisać, że

$$\nabla V(r) = \frac{\vec{r}}{r}\frac{d}{dr}V(r). \tag{5.5.15}$$

Teraz zajmijmy się szczególnym przypadkiem, a mianowicie potencjałem kulombowskim postaci

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{5.5.16}$$

Wówczas

$$\vec{r}\cdot\nabla V(r)=\vec{r}\cdot\frac{\vec{r}}{r}\frac{d}{dr}V(r)=\frac{r^2}{r}\frac{d}{dr}V(r)=r\frac{d}{dr}\left(-\frac{Ze^2}{r}\right)=r\frac{Ze^2}{r^2}=$$

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

Dla potencjału kulombowskiego mamy zatem

$$2\langle\hat{T}\rangle=-\langle V\rangle, \tag{5.5.17}$$

skąd łatwo dostajemy, że

$$\langle\hat{T}\rangle=-\frac{1}{2}\langle V\rangle. \tag{5.5.18}$$

Otrzymany wzór, identyczny ze wzorem otrzymanym w mechanice klasycznej, często służy do sprawdzania skomplikowanych obliczeń numerycznych.

Rozdział 6

Pakiety falowe

6.1 Fala. Prędkość fazowa

Zapiszmy równanie własne dla operatora momentu pędu $\hat{\vec{p}}$

$$\hat{\vec{p}}\varphi(\vec{r}) = p\varphi(\vec{r}). \tag{6.1.1}$$

Zapisując je w jawnej postaci, otrzymujemy

$$-i\hbar\nabla\varphi(\vec{r}) = p\varphi(\vec{r}). \tag{6.1.2}$$

W przypadku jednowymiarowym nasze równanie przechodzi w

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\varphi(x) = p_x\varphi(x), \tag{6.1.3}$$

gdzie $\varphi(x)$ jest funkcją własną, a p_x wartością własną. Rozwiązując to równanie (np. przez separację zmiennych lub przez równanie charakterystyczne) dochodzimy do funkcji własnej postaci

$$\varphi(x) = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x}. \tag{6.1.4}$$

Korzystając ze wzoru Eulera

$$e^{i\vartheta} = \cos\vartheta + i\sin\vartheta, \tag{6.1.5}$$

możemy przepisać to rozwiązanie w innej postaci

$$\varphi(x) = A\left[\cos\left(\frac{p_x}{\hbar}x\right) + i\sin\left(\frac{p_x}{\hbar}x\right)\right]. \tag{6.1.6}$$

Z fizyki fal wiemy, że wzór ten opisuje część przestrzenną stacjonarnej fali monochromatycznej. Jeśli $x \in (-\infty, +\infty)$ to funkcja ta nie należy do przestrzeni L^2. Możemy to prosto wykazać. Jak pamiętamy, przestrzeń L^2 jest to przestrzeń funkcji całkowalnych z kwadratem, tzn. całka z kwadratu funkcji po całej przestrzeni jest mniejsza od nieskończoności. Zapiszmy tą całkę

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi(x)|^2\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(x)^*\varphi(x)\mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x}\right)^* Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x}\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} A^* e^{-i\frac{p_x}{\hbar}x} Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x}\mathrm{d}x =$$

$$= |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \to +\infty.$$

Niech λ będzie długością fali cząstki opisywanej przez rozwiązanie naszego równania własnego. Przejdźmy teraz z x do $x + \lambda$ ($x \to x + \lambda$).

$$\varphi(x + \lambda) = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}(x+\lambda)}. \tag{6.1.7}$$

To powinno być równe $\varphi(x)$, czyli

$$\varphi(x) = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x} = \varphi(x + \lambda) = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}(x+\lambda)}. \tag{6.1.8}$$

Stąd mamy

$$Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x} = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}(x+\lambda)} \tag{6.1.9}$$

czyli

$$1 = e^{i\frac{p_x}{\hbar}\lambda} = \cos\left(\frac{p_x}{\hbar}\lambda\right) + i\sin\left(\frac{p_x}{\hbar}\lambda\right). \tag{6.1.10}$$

Aby powyższy warunek był spełniony, to

$$\frac{p_x}{\hbar}\lambda = 2n\pi \Rightarrow \tag{6.1.11}$$

$$\Rightarrow p_x = \frac{2n\pi\hbar}{\lambda} = \frac{2n\pi h}{2\pi\lambda} = \frac{nh}{\lambda} = n\frac{h}{\lambda}. \tag{6.1.12}$$

Pamiętając o postulacie de Broglie'a

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{6.1.13}$$

możemy stwierdzić, że wartość własna składowej operatora pędu jest wielokrotnością fali de Broglie'a.
W naszych dalszych rozważaniach będziemy korzystali z postaci funkcji własnej składowej operatora pędu

$$\varphi(x) = Ae^{ikx}, \tag{6.1.14}$$

gdzie pęd p możemy wyrazić jako

$$p = \hbar k, \tag{6.1.15}$$

a liczbę falową k jako

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{6.1.16}$$

Rozważmy teraz cząstkę swobodną opisywaną zależnym od czasu równaniem Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi. \tag{6.1.17}$$

Jak wiemy z poprzednich rozdziałów, funkcję ψ możemy zapisać jako

$$\psi(x,t) = \varphi(x)e^{-i\omega t}, \tag{6.1.18}$$

gdzie $\varphi(x)$ jest rozwiązaniem niezależnego od czasu równania Schrödingera

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x). \tag{6.1.19}$$

Postaramy się teraz znaleźć postać funkcji $\varphi(x)$. Ponieważ cząstka jest cząstką swobodną, to nie znajduje się w polu żadnego potencjału. Dlatego nasz hamiltonian jest postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}. \tag{6.1.20}$$

Wstawiamy go do równania Schrödingera niezależnego od czasu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = E\varphi(x), \tag{6.1.21}$$

skąd

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0. \tag{6.1.22}$$

Rozwiązując to równanie różniczkowe, dostajemy

$$\varphi(x) = Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} \tag{6.1.23}$$

Dla cząstki swobodnej całkowita energia jest równa samej energii kinetycznej, czyli

$$E = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow 2mE = p_x^2. \tag{6.1.24}$$

Wstawiamy to do rozwiązania równania Schrödingera niezależnego od czasu i mamy

$$\varphi(x) = Ae^{i\frac{p_x}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{p_x}{\hbar}x}. \tag{6.1.25}$$

Korzystamy z tego, że

$$p_x = \hbar k \tag{6.1.26}$$

i dostajemy

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \tag{6.1.27}$$

Jeżeli $A = 0$, lub $B = 0$ to funkcja ta jest taka sama jak funkcje własne składowej operatora pędu.
Pełną funkcję falową uzyskamy, mnożąc funkcję $\varphi(x)$ przez $e^{-i\omega t}$, w wyniku czego dostajemy

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx+\omega t)} \tag{6.1.28}$$

gdzie pierwszy człon opisuje falę rozchodzącą się w kierunku x, a drugi w kierunku $-x$.

Weźmy teraz dowolną funkcję falową $f = f(x,t)$, ale załóżmy, że jej zależność od argumentu jest następująca:

$$f(x,t) = f(x - V_f t), \tag{6.1.29}$$

gdzie

$$V_f = \frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{6.1.30}$$

będziemy nazywać prędkość fazową. Niech teraz

$$t \to t + \Delta t \tag{6.1.31}$$

$$x \to x + \Delta x \tag{6.1.32}$$

Wówczas

$$f(x + \Delta x, t + \Delta t) = f[(x + \Delta x) - V_f(t + \Delta t)] =$$
$$= f(x + \Delta x - V_f t - V_f \Delta t) = f(x + \Delta x - V_f t - \frac{\Delta x}{\Delta t}\Delta t) =$$
$$f(x + \Delta x - V_f t - \Delta x) = f(x - V_f t) = f(x,t).$$

Zatem

$$f(x + \Delta x, t + \Delta t) = f(x,t). \tag{6.1.33}$$

Niech funkcja falowa będzie postaci

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = Ae^{ik(x - \frac{\omega}{k}t)},$$

czyli prędkość fazowa V_f będzie równa

$$V_f = \frac{\omega}{k}. \tag{6.1.34}$$

W wyniku przekształceń dostajemy

$$V_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{\frac{p^2}{2m}}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{V_{klasyczna}}{2}.$$

Prędkość fazowa V_f jest równa połowie prędkości klasycznej $V_{klasyczna}$

$$V_f = \frac{V_{klasyczna}}{2}. \tag{6.1.35}$$

Ponieważ pęd jest dobrze określony

$$p = \frac{h}{\lambda}, \tag{6.1.36}$$

to w myśl zasady nieoznaczoności Heisenberga

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{6.1.37}$$

nie możemy nic powiedzieć o położeniu cząstki, czyli może ona znajdować się wszędzie. Możemy to łatwo wykazać wprost z definicji gęstości prawdopodobieństwa napotkania cząstki. Załóżmy funkcję falową postaci

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}.$$

Gęstość prawdopodobieństwa jest zdefiniowana jako

$$P(x,t) = |\psi(x,t)|^2. \tag{6.1.38}$$

Obliczmy tę wartość

$$P(x,t) = |\psi(x,t)|^2 = (\psi(x,t))^*\psi(x,t) = (Ae^{i(kx-\omega t)})^* Ae^{i(kx-\omega t)} =$$
$$= A^* e^{-i(kx-\omega t)} Ae^{i(kx-\omega t)} = |A|^2,$$

czyli gęstość prawdopodobieństwa napotkania cząstki jest stała i taka sama na całej osi x

$$P(x,t) = |A|^2. \tag{6.1.39}$$

6.2 Pakiet. Prędkość grupowa

Funkcja opisująca pakiet falowy w przypadku jednowymiarowym jest postaci

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(kx-\omega(k)t)} \varphi(k) \mathrm{d}k \tag{6.2.1}$$

Jak nam wiadomo z matematyki jest to transformata Fouriera funkcji $\varphi(k)e^{-i\omega(k)t}$. Część przestrzenna pakietu określana jest przez $\Psi(x,0)$.

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \varphi(k) \mathrm{d}k. \tag{6.2.2}$$

Jest to klasyczna transformata Fouriera. W przypadku trójwymiarowym funkcja opisująca pakiet falowy jest postaci

$$\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega(\vec{k})t)} \varphi(\vec{k}) \mathrm{d}^3k, \tag{6.2.3}$$

przy czym całkowanie odbywa się po całej przestrzeni pędów.
Związki pomiędzy pędem p, a energią E są postaci

$$\omega = \omega(k). \tag{6.2.4}$$

Są to tzw. związki dyspersyjne (pamiętamy, że $p = \hbar k$, a $E = \hbar\omega$).
Pakiet falowy porusza się z prędkością grupową V_g zdefiniowaną jako

$$V_g = \frac{\partial\omega(k)}{\partial k} = \frac{\partial\hbar\omega(k)}{\partial\hbar k} = \frac{\partial E(p)}{\partial p} = \frac{\partial\frac{p^2}{2m}}{\partial p} = \frac{p}{m} = V_{klasyczna}.$$

$$V_g = V_{klasyczna}. \tag{6.2.5}$$

6.3 Rozmywanie się pakietu falowego

Najpierw rozwińmy szereg z dokładnością wyrazu pierwszego rzędu

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \frac{\partial \omega(k)}{\partial k} \mid_{k=k_0} \kappa + \ldots \simeq \omega_0 + V_g \kappa \tag{6.3.1}$$

gdzie $\omega_0 = \omega(k_0)$ i $\kappa = k - k_0$. Wstawiamy to rozwinięcie do wzoru

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(kx - \omega(k)t)} \varphi(k) \mathrm{d}k$$

i dostajemy

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i((\kappa + k_0)x - \omega_0 t) - V_g \kappa t} \varphi(k_0 + \kappa) \mathrm{d}\kappa, \tag{6.3.2}$$

czyli

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa(x - V_g t)} \varphi(k_0 + \kappa) \mathrm{d}\kappa. \tag{6.3.3}$$

Czyli cały pakiet falowy porusza się z prędkością grupową V_g (wnioskujemy to z postaci funkcji podcałkowej). Po przejściu Δx i czasie Δt postać pakietu się nie zmieni. Rozwińmy teraz $\omega(k)$ w szereg Taylora z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu

$$\omega(k) = \omega_0 + V_g \kappa + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} |_{k=k_0} \kappa^2 + \ldots \simeq \omega_0 + \kappa \left(V_g + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} |_{k=k_0} \kappa \right) \tag{6.3.4}$$

czyli w porównaniu ze wzorem (6.3.1)

$$V_g \to V_g + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} |_{k=k_0} \kappa. \tag{6.3.5}$$

Wstawiamy to rozwinięcie do wzoru opisującego pakiet falowy

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(kx - \omega(k)t)} \varphi(k) \mathrm{d}k$$

i dostajemy

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa(x - (V_g + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} |_{k=k_0} \kappa)t)} \varphi(k_0 + \kappa) \mathrm{d}\kappa, \tag{6.3.6}$$

czyli

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa(x - V_g t) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} |_{k=k_0} \kappa t} \varphi(k_0 + \kappa) \mathrm{d}\kappa. \tag{6.3.7}$$

Pod całką mamy dodatkowy człon w stosunku do poprzedniego wzoru, który ewoluuje ze zmianą t i κ. Ponieważ dodatkowy człon zależy od κ, to różne części pakietu falowego będą się poruszały z nieco różnymi prędkościami, więc pakiet falowy ulega stopniowemu rozmyciu w czasie.

Rozdział 7

Zasada odpowiedniości Bohra

W myśl zasady odpowiedniości Bohra przejście z mechaniki kwantowej do mechaniki klasycznej dokonuje się przy przejściu z h do zera ($h \to 0$). Praktycznie tę granicę osiąga się przy przejściu z liczbami kwantowymi do nieskończoności ($n \to +\infty$), o ile wynik nie zależy od h. Dla przykładu rozpatrzmy cząstkę w jednowymiarowej, nieskończonej studni potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in (0, L) \\ +\infty & x \notin (0, L). \end{cases} \tag{7.1}$$

Najpierw przeprowadźmy rozważania zgodne z mechaniką klasyczną. Wewnątrz przedziału $(0, L)$ na cząstkę nie działa żadna siła (poza momentami, gdy następuje odbicie od ścianek), czyli jej położenie opisywane jest wzorem opisującym ruch jednostajny po lini prostej z prędkością V

$$x(t) = x_0 + Vt, \quad x_0 = x(t_0), \tag{7.2}$$

gdzie x_0 oznacza położenie początkowe.
Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w przedziale $(x, x+\mathrm{d}x)$ jest wprost proporcjonalne do czasu przelotu drogi $\mathrm{d}x$ oznaczonego przez $\mathrm{d}t$ i odwrotnie proporcjonalne do okresu w którym cząstka przebywa drogę od 0 do L, który oznaczamy przez T. Zapiszmy to w jawnej postaci

$$P\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}t}{T}. \tag{7.3}$$

Po prawej stronie równania mnożymy licznik i mianownik przez V i korzystamy z tego, że

$$V\mathrm{d}t = \mathrm{d}x, \tag{7.4}$$

$$VT = L. \tag{7.5}$$

Stąd mamy

$$P\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}t}{T} = \frac{V\mathrm{d}t}{VT} = \frac{\mathrm{d}x}{L},$$

czyli w końcu

$$P\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}x}{L}. \tag{7.6}$$

Upraszczając dx mamy wzór na gęstość prawdopodobieństwa

$$P = \frac{1}{L}. \tag{7.7}$$

W ogólności $P = P(x)$, tu jednak mamy szczególny przypadek $P = const$.
Teraz rozpatrzymy to zagadnienie przy pomocy mechaniki kwantowej. Ponieważ $V \neq V(t)$ to mamy problem stacjonarny, tak więc musimy rozwiązać równanie Schrödingera bez czasu

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x).$$

Podzielmy przestrzeń na trzy obszary

$$\begin{cases} \text{obszar I} & x \leq 0 \\ \text{obszar II} & x \in (0, L) \\ \text{obszar III} & x \geq L. \end{cases} \tag{7.8}$$

Pomiędzy obszarami I i II oraz pomiędzy II i III musimy narzucić tak zwane warunki zszycia

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0), \\ \psi_{II}(L) &= \psi_{III}(L). \end{aligned} \tag{7.9}$$

Dodatkowo mamy jeszcze dwa warunki na pochodne funkcji falowych

$$\begin{aligned} \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0), \\ \psi'_{II}(L) &= \psi'_{III}(L). \end{aligned} \tag{7.10}$$

Ponieważ studnia potencjału ma nieskończoną głębokość, to

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &\equiv 0, \\ \psi_{III}(x) &\equiv 0. \end{aligned} \tag{7.11}$$

Zatem wolno nam pominąc indeks i zamiast ψ_{II} pisać ψ. Z warunków zszycia mamy, że

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0, \\ \psi(L) &= 0. \end{aligned} \tag{7.12}$$

W obszarze II potencjał jest zerowy, czyli rozwiązanie będzie tutaj takie samo jak dla cząstki swobodnej. Obliczyliśmy je wcześniej i jest ono postaci

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Korzystając ze wzoru Eulera

$$e^{i\vartheta} = \cos\vartheta + i\sin\vartheta$$

możemy rozwiązanie równania Schrödingera zapisać w nieco innej postaci

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = A(\cos(kx) + i\sin(kx)) + B(\cos(kx) - i\sin(kx)) =$$

$$= (A + B)\cos(kx) + (A - B)i\sin(kx) = C\cos(kx) + D\sin(kx),$$

czyli

$$\psi(x) = C\cos(kx) + D\sin(kx), \tag{7.13}$$

gdzie

$$C = A + B, \tag{7.14}$$

$$D = (A - B)i. \tag{7.15}$$

W tym przypadku warunki brzegowe dają nam dyskretne rozwiąznia. Aby to wykazać skorzystajmy z warunku brzegowego.

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow C = 0, \tag{7.16}$$

czyli nasza funkcja falowa jest postaci

$$\psi(x) = D\sin(kx). \tag{7.17}$$

Mamy jeszcze jeden warunek brzegowy

$$\psi(L) = 0 \Rightarrow D\sin(kL) = 0 \Rightarrow \tag{7.18}$$

$$\sin(kL) = 0 \Rightarrow \tag{7.19}$$

$$\Rightarrow kL = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{7.20}$$

co prowadzi do dyskretnego rozwiązania na liczbę falową k

$$k_n = \frac{n\pi}{L}. \tag{7.21}$$

Z drugiej strony liczba falowa k zdefiniowana jest jako

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}. \tag{7.22}$$

Porównując dwa ostatnie wzory, dostajemy

$$\frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}, \tag{7.23}$$

czyli

$$L = \frac{n\lambda_n}{2}. \tag{7.24}$$

Jest to tak zwany warunek fal stojących, oznaczający że na odcinku od 0 do L musi być całkowita wielokrotność połówek długości fali λ. Liczbę n nazywamy liczbą kwantową. Nasze rozwiązanie jest postaci

$$\psi_n(x) = D\sin(k_n x) = D\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \tag{7.25}$$

Dla n dodatnich i ujemnych funkcje falowe są takie same (z dokładnością do czynnika fazowego) ponieważ

$$\sin(-\alpha x) = -\sin(\alpha x).$$

Zatem możemy brać $n = 0, 1, 2, \ldots$ nie tracąc żadnych rozwiązań. Jednak dla $n = 0$ funkcja falowa $\psi(x)$ tożsamościowo równa się zeru, czyli wolno nam pominąć $n = 0$. Ostatecznie

$$\psi_n(x) = D \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, \ldots \tag{7.26}$$

Mając dane rozwiązania na k_n mamy również rozwiązania na wartości własne energii E_n (energia będzie równa tylko energi kinetycznej, gdyż potencjał równy jest zeru).

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{(\hbar k_n)^2}{2m} = \frac{1}{2m}\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{L^2} = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = n^2 E_1,$$

czyli

$$E_n = n^2 E_1, \tag{7.27}$$

gdzie

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \tag{7.28}$$

jest najniższą dozwoloną energią (energią stanu podstawowego).
Stałą D możemy znaleźć, korzystając z warunku normalizacyjnego

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = \int_0^L |D|^2 \sin^2(\frac{n\pi}{L}x)\mathrm{d}x. \tag{7.29}$$

Po obliczeniu powyższej całki dochodzimy do wyrażenia

$$|D|^2\frac{L}{2} = 1 \Rightarrow |D| = \sqrt{\frac{2}{L}}. \tag{7.30}$$

Ponieważ z dokładnością do czynnika fazowego

$$|D| = D \tag{7.31}$$

to

$$D = \sqrt{\frac{2}{L}}. \tag{7.32}$$

Nasze rozwiązanie wygląda teraz następująco

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(k_n x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x), \quad n = 1, 2, \ldots \tag{7.33}$$

W celu otrzymania pełnej funkcji falowej otrzymany wynik należy pomnożyć przez $e^{-i\omega_n t}$, gdzie $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$. Gęstość prawdopodobieństwa w n-tym stanie energetycznym dana jest wzorem

$$P_n(x) = |\psi_n(x)|^2. \tag{7.34}$$

Uśredniając powyższy wzór, dla dużych liczb kwantowych, po pewnym, niwielkim, ale makroskopowym przedziale przedziału $(0, L)$ dostajemy wzór na gęstość prawdopodobieństwa

$$P = \frac{1}{L}.$$

Zgodnie z zasadą odpowiedniości Bohra otrzymaliśmy taki sam wzór, jak w mechanice klasycznej.

Rozdział 8

Zasada zachowania prawdopodobieństwa

8.1 Równanie ciągłości

Jak wiemy, gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki dana jest wyrażeniem

$$P(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t), \tag{8.1.1}$$

Ponieważ to, że cząstka znajduje się gdziekolwiek jest pewne, to

$$\int_{V_c} P(\vec{r},t)\mathrm{d}^3r = 1, \quad \mathrm{d}^3r = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z, \tag{8.1.2}$$

gdzie V_c oznacza całą przestrzeń (pomijamy stany z widma ciągłego). Jest to oczywiście warunek normalizacyjny. Zróżniczkujmy go po czasie i dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{V_c} P(\vec{r},t)\mathrm{d}^3r = 0 \tag{8.1.3}$$

czyli warunek normalizacyjny jest zachowany (stały w czasie). Niech V będzie dowolną podprzestrzenia przestrzeni V_c

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V P(\vec{r},t)\mathrm{d}^3r = \int_V \frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t))\mathrm{d}^3r =$$

$$\int_V \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi + \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)\mathrm{d}^3r = \ddots$$

Korzystając z równania Schrödingera zależnego od czasu

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi,$$

możemy napisać, że

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi, \tag{8.1.4}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi^* = \frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi^*. \tag{8.1.5}$$

Podstawiamy to do naszej całki

$$\ddot{\cdot}_{\cdot} = -\frac{i}{\hbar}\int_V [-(\hat{H}\Psi^*)\Psi + \Psi^*\hat{H}\Psi]\,\mathrm{d}^3r = \ddot{\cdot}_{\cdot}$$

Teraz wstawiamy jawną postać operatora Hamiltona

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \tag{8.1.6}$$

i dostajemy

$$\ddot{\cdot}_{\cdot} = -\frac{i}{\hbar}\int_V \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^* - V(\vec{r})\Psi^*\right)\Psi + \right.$$
$$\left. + \Psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(\vec{r})\Psi\right)\right]\,\mathrm{d}^3r = \ddot{\cdot}_{\cdot}$$

Wyrazy $V(\vec{r})\Psi^*\Psi$ i $\Psi^*V(\vec{r})\Psi$ upraszczają się i mamy

$$\ddot{\cdot}_{\cdot} = -\frac{i}{\hbar}\int_V \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*\right)\Psi - \frac{\hbar^2}{2m}\Psi^*\nabla^2\Psi\right]\mathrm{d}^3r =$$
$$= -\frac{i\hbar}{2m}\int_V (\Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\Psi)\mathrm{d}^3r = \ddot{\cdot}_{\cdot}$$

Dodajemy i odejmujemy $\nabla\Psi\nabla\Psi^*$ i mamy

$$\ddot{\cdot}_{\cdot} = -\frac{i\hbar}{2m}\int_V [(\Psi\nabla^2\Psi^* + \nabla\Psi\nabla\Psi^*) -$$
$$-(\Psi^*\nabla^2\Psi + \nabla\Psi\nabla\Psi^*)]\mathrm{d}^3r =$$
$$= -\frac{i\hbar}{2m}\int_V [\nabla(\Psi\nabla\Psi^*) - \nabla(\Psi^*\nabla\Psi)]\mathrm{d}^3r =$$
$$= -\frac{i\hbar}{2m}\int_V [\nabla(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)]\mathrm{d}^3r = \ddot{\cdot}_{\cdot}$$

Oznaczmy

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi), \tag{8.1.7}$$

i otrzymujemy w końcu

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t)\mathrm{d}^3r = -\int_V \nabla\cdot\vec{j}\,\mathrm{d}^3r, \tag{8.1.8}$$

lub

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) + \nabla\cdot\vec{j}\right]\,\mathrm{d}^3r = 0. \tag{8.1.9}$$

Ponieważ V jest dowolną objętością, stąd wynika, że

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) + \nabla\cdot\vec{j} = 0. \tag{8.1.10}$$

Jest to tak zwane równanie ciągłości, przy czym $P(\vec{r},t)$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa, a $\vec{j}$ gęstość strumienia prądu prawdopodobieństwa.

Rozdział 9

Rozpraszanie na potencjałach

9.1 Bariera potencjału o skończonej wysokości i nieskończonej szerokości

Rozważmy cząstkę o pędzie $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ poruszającą się w kierunku osi x padającą na barierę potencjału $V(x)$ określoną w poniższy sposób

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \leq 0, \\ V_0 & \text{dla } x > 0. \end{cases} \tag{9.1.1}$$

Cały obszar dzielimy na dwie części i rozwiązujemy w nich niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

Dla $x \leq 0$ (obszar I) niezależne od czasu równanie Schrödingera przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \tag{9.1.2}$$

natomiast dla $x > 0$ (obszar II) mamy

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = (E - V_0)\psi(x). \tag{9.1.3}$$

W obszarze I rozwiązanie jest takie samo, jak dla cząstki swobodnej, czyli

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad A, B = const, \tag{9.1.4}$$

gdzie

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \tag{9.1.5}$$

Aby rozwiązać równanie w obszarze II wystarczy oznaczyć

$$E' = E - V_0, \tag{9.1.6}$$

i dostajemy równanie podobne do poprzedniego

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E'\psi(x). \tag{9.1.7}$$

Stosując analogiczne rozważania dostajemy rozwiązanie postaci

$$\psi_{II}(x) = Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x}, \quad C, D = const, \tag{9.1.8}$$

przy czym

$$\kappa = \sqrt{\frac{2mE'}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}. \tag{9.1.9}$$

Wiemy, że cząstka pada z lewej strony, czyli w obszarze II nie może być fali idącej w lewo, tak więc $D = 0$ (poza przypadkiem κ czysto urojonego). Stąd mamy

$$\psi_{II}(x) = Ce^{i\kappa x}, \tag{9.1.10}$$

co prowadzi do

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = \psi_I(x) & \text{dla } x \leq 0, \\ Ce^{i\kappa x} = \psi_{II}(x) & \text{dla } x > 0. \end{cases} \tag{9.1.11}$$

Skorzystajmy z warunków zszycia

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \tag{9.1.12}$$

i

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_I(x)|_{x=0} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi_{II}(x)|_{x=0}, \tag{9.1.13}$$

skąd dostajemy

$$A + B = C, \quad k(A - B) = \kappa C. \tag{9.1.14}$$

Z tych dwóch równań w prosty sposób wyznaczamy, że

$$C = \frac{2k}{k+\kappa}A, \tag{9.1.15}$$

$$B = \frac{k-\kappa}{2k}C = \frac{k-\kappa}{2k}\frac{2k}{k+\kappa}A = \frac{k-\kappa}{k+\kappa}A. \tag{9.1.16}$$

Podstawiając jawne postacie k i κ, dostajemy

$$C = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0}}A, \tag{9.1.17}$$

$$B = \frac{\sqrt{E}-\sqrt{E-V_0}}{\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0}}A. \tag{9.1.18}$$

Część funkcji falowej poruszającą się w kierunku osi x w obszarze I możemy interpretować jako falę padającą, część poruszającą się w tym samym obszarze w drugą stronę jako falę odbitą, natomiast funkcję falową poruszającą się w kierunku x w

obszarze II jako falę przepuszczoną przez barierę. Korzystając z tej interpretacji możemy obliczyć gęstość prądu prawdopodobieństwa dla cząstek padających $\vec{j}_A$, odbitych $\vec{j}_B$ i przepuszczonych $\vec{j}_C$. Pamiętamy, że gęstość prądu prawdopodobieństwa definiujemy jako

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi). \tag{9.1.19}$$

Obliczmy gęstość prądu prawdopodobieństwa dla cząstek padających $\vec{j}_A$, korzystając z powyższej definicji.

$$\begin{aligned}\vec{j}_A &= \frac{i\hbar}{2m}(Ae^{ikx}\nabla(Ae^{ikx})^* - (Ae^{ikx})^*\nabla Ae^{ikx}) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m}(Ae^{ikx}\nabla A^*e^{-ikx} - A^*e^{-ikx}\nabla Ae^{ikx}) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m}(|A|^2e^{ikx}(-ik)e^{-ikx} - |A|^2e^{-ikx}ike^{ikx}) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m}(-2ik|A|^2) = \frac{\hbar k}{m}|A|^2,\end{aligned}$$

czyli mamy

$$\vec{j}_A = \frac{\hbar k}{m}|A|^2. \tag{9.1.20}$$

W analogiczny sposób obliczamy gęstość prądu prawdopodobieństwa dla cząstek odbitych $\vec{j}_B$ i przepuszczonych $\vec{j}_C$ i mamy:

$$\vec{j}_B = \frac{\hbar k}{m}|B|^2 \tag{9.1.21}$$

oraz

$$\vec{j}_C = \frac{\hbar \kappa}{m}|C|^2 \tag{9.1.22}$$

(tylko dla κ rzeczywistego, dla κ czysto urojonego $\vec{j}_C = 0$). Zdefiniujmy współczynnik odbicia R i współczynnik przenikania T

$$R = \left|\frac{\vec{j}_B}{\vec{j}_A}\right| \tag{9.1.23}$$

$$T = \left|\frac{\vec{j}_C}{\vec{j}_A}\right|. \tag{9.1.24}$$

Współczynniki te są miarą prawdopodobieństwa odpowiednio odbicia i przeniknięcia cząstki. W naszym przypadku współczynniki te wyrażać się będą wzorami

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left|\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - V_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0}}\right|^2 \tag{9.1.25}$$

oraz

$$T = \left|\frac{C}{A}\right|^2\left|\frac{\kappa}{k}\right| = \left|\frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0}}\right|^2\left|\frac{\sqrt{E - V_0}}{\sqrt{E}}\right|. \tag{9.1.26}$$

Przeprowadźmy dyskusję otrzymanych przez nas wyników w zależności od wysokości bariery potencjału V_0 i od energii padającej cząstki E.

1. Jeżeli $V_0 = 0$, to łatwo wykazać, że $R = 0$ i $T = 1$, czyli odbicie nie jest możliwe i wszystkie cząstki przechodzą przez barierę.

2. Jeżeli $E > V_0$ to cząstka może zostać odbita lub przepuszczona, przy czym

$$\psi_{II}(x) = 2A\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0}}e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_0)}x} \tag{9.1.27}$$

gdzie $E - V_0$ jest liczbą rzeczywistą.

3. Jeżeli $E = V_0$ to możliwe jest tylko odbicie, gdyż $R = 1$, a $T = 0$.

4. Jeżeli $E < V_0$ to niemożliwe jest odbicie i przepuszczenie cząstki, co wynika nie ze wzoru (9.1.26), ale z definicji wektora gęstości prądu, przy czym

$$\psi_{II}(x) = 2A\frac{\sqrt{E}(\sqrt{E}-\sqrt{E-V_0})}{(\sqrt{E}+\sqrt{E-V_0})^2}e^{-\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}x}, \tag{9.1.28}$$

gdzie $V_0 - E$ jest liczbą rzeczywistą dodatnią.

9.2 Bariera potencjału o skończonej wysokości i skończonej szerokości.

Niech cząstka o pędzie $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ pada na barierę potencjału określoną w poniższy sposób

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0, \\ V_0 & \text{dla } 0 \le x \le a, \\ 0 & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.2.1}$$

Równanie Schrödingera dla tego zagadnienia jest postaci

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \begin{cases} E\psi(x) & \text{dla } x < 0, \\ (E-V_0)\psi(x) & \text{dla } 0 \le x \le a, \\ E\psi(x) & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.2.2}$$

1. Niech $0 < E < V_0$. Wówczas rozwiązanie równanie Schrödingera jest postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{dla } x < 0, \\ Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x} & \text{dla } 0 \le x \le a, \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \text{dla } x > a, \end{cases} \tag{9.2.3}$$

przy czym A, B, C, D, F, G są stałymi, natomiast

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}, \tag{9.2.4}$$

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}, \tag{9.2.5}$$

oraz obie liczby k i κ są liczbami rzeczywistymi dodatnimi. Załóżmy, że nasza cząstka, znajdując się w obszarze $x < 0$, porusza się w kierunku x i pada na barierę. Wówczas, $D = 0$, ponieważ w obszarze $x > a$ może przebywać tylko fala przepuszczona, natomiast nie ma żadnej fali, w tym obszarze, w kierunku $-x$. Stąd funkcja falowa jest postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{dla } x < 0, \\ Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x} & \text{dla } 0 \leq x \leq a, \\ Ce^{ikx} & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.2.6}$$

Korzystając z ciągłości funkcji falowej i jej pierwszej pochodnej w punktach 0 i a (czyli z warunków zszycia)dostajemy układ czterech równań na stałe A, B, C, F i G:

$$\begin{gathered} A + B = F + G, \\ ik(A - B) = \kappa(F - G), \\ Ce^{ika} = Fe^{\kappa a} + Ge^{-\kappa a}, \\ ikCe^{ika} = \kappa(Fe^{\kappa a} - Ge^{-\kappa a}). \end{gathered} \tag{9.2.7}$$

Postaramy się teraz wyznaczyć A w funkcji C. Wymnóżmy pierwsze równanie przez κ i dodajmy je oraz odejmijmy od równania drugiego, a następnie wymnóżmy trzecie równanie również przez κ i dodajmy je oraz odejmijmy od równania czwartego. To daje nam cztery poniższe równania

$$\begin{gathered} ik(A - B) + \kappa(A + B) = 2\kappa F, \\ ik(A - B) - \kappa(A + B) = -2\kappa G, \\ ikCe^{ika} + \kappa Ce^{ika} = 2\kappa Fe^{\kappa a}, \\ ikCe^{ika} - \kappa Ce^{ika} = -2\kappa Ge^{-\kappa a}. \end{gathered} \tag{9.2.8}$$

Po wymnożeniu obustronnie równania trzeciego przez $e^{-\kappa a}$ i czwartego przez $e^{\kappa a}$ dostajemy układ postaci

$$\begin{gathered} ik(A - B) + \kappa(A + B) = 2\kappa F, \\ ik(A - B) - \kappa(A + B) = -2\kappa G, \\ (ik + \kappa)Ce^{(ik-\kappa)a} = 2\kappa F, \\ (ik - \kappa)Ce^{(ik+\kappa)a} = -2\kappa G. \end{gathered} \tag{9.2.9}$$

Ponieważ prawe strony równań odpowiednio pierwszego i trzeciego, oraz drugiego i czwartego są sobie równe, to ich lewe strony również powinny być sobie równe. Stąd dostajemy układ dwóch równań.

$$\begin{gathered} ik(A - B) + \kappa(A + B) = (ik + \kappa)Ce^{(ik-\kappa)a}, \\ ik(A - B) - \kappa(A + B) = (ik - \kappa)Ce^{(ik+\kappa)a}. \end{gathered} \tag{9.2.10}$$

Po uporządkowaniu dostajemy poniższy układ równań

$$\begin{aligned}(ik+\kappa)A-(ik-\kappa)B&=(ik+\kappa)Ce^{(ik-\kappa)a},\\(ik-\kappa)A-(ik+\kappa)B&=(ik-\kappa)Ce^{(ik+\kappa)a}.\end{aligned}\tag{9.2.11}$$

Pierwsze z równań dzielimy przez $ik-\kappa$, a drugie przez $ik+\kappa$

$$\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}A-B=\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}Ce^{(ik-\kappa)a},\tag{9.2.12}$$

$$\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}A-B=\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}Ce^{(ik+\kappa)a}.\tag{9.2.13}$$

Odejmijmy równanie pierwsze od drugiego

$$\left(\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}-\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}\right)A=\left(\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}e^{(ik+\kappa)a}-\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}e^{(ik-\kappa)a}\right)C\tag{9.2.14}$$

Po uporządkowaniu wyrazów z lewej strony mamy

$$\frac{4ik\kappa}{k^2+\kappa^2}A=\left(\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}e^{(ik+\kappa)a}-\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}e^{(ik-\kappa)a}\right)C.\tag{9.2.15}$$

Stąd

$$A=\frac{k^2+\kappa^2}{4ik\kappa}\left(\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}e^{(ik+\kappa)a}-\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}e^{(ik-\kappa)a}\right)C.\tag{9.2.16}$$

Gęstość prądu prawdopodobieństwa cząstek padających $j_A=|\vec{j}_A|$ i cząstek przepuszczonych przez barierę $j_C=|\vec{j}_C|$ wyrażać się będzie wzorami

$$j_A=\frac{\hbar k}{m}|A|^2,$$

i

$$j_C=\frac{\hbar k}{m}|C|^2.$$

Ponieważ obliczenia są analogiczne jak w poprzednim przypadku, to podane zostały od razu gotowe wzory. Współczynnik przenikania jest równy

$$T=\frac{j_C}{j_A}=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\left|\frac{4ik\kappa}{k^2+\kappa^2}\left(\frac{ik-\kappa}{ik+\kappa}e^{(ik+\kappa)a}-\frac{ik+\kappa}{ik-\kappa}e^{(ik-\kappa)a}\right)^{-1}\right|^2.\tag{9.2.17}$$

Można wykazać, że $T\in\langle 0,1\rangle$. Pamiętając, że T i R wyrażają prawdopodobieństwo przejścia lub odbicia się cząstki od bariery, a że nic innego z cząstką stać się nie może, wolno więc nam napisać, że

$$T+R=1\Rightarrow\tag{9.2.18}$$

$$\Rightarrow R=1-T\tag{9.2.19}$$

i w ten sposób mamy oba szukane współczynniki.
Bardzo ważnym wnioskiem jest to, że dla cząstki o energii niższej od energii bariery potencjalnej istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia przez tą barierę. Zjawisko to, niemożliwe w myśl praw opisujących fizykę klasyczną, nazywane jest zjawiskiem *tunelowym*. Powyższe rozważania pozwalają, choć w sposób bardzo uproszczony, zrozumieć rozpad promieniotwórczy α, czy też zjawiska występujące w półprzewodnikach.
2. Niech $E = V_0$. Wówczas równanie Schrödingera jest postaci

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \begin{cases} E\psi(x) & \text{dla } x < 0, \\ 0 & \text{dla } 0 \leq x \leq a, \\ E\psi(x) & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.2.20}$$

Funkcja falowa będąca jego rozwiązaniem dana jest wzorem

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{dla } x < 0, \\ Fx + G & \text{dla } 0 \leq x \leq a, \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \text{dla } x > a, \end{cases} \tag{9.2.21}$$

przy czym A, B, C, D, F i G są stałymi, a

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \tag{9.2.22}$$

jest liczbą rzeczywistą, większą od zera.
Tak jak w poprzednim przypadku wiemy, że $D = 0$ i korzystamy z ciągłości funkcji i jej pierwszej pochodnej w 0 i w a, skąd dostajemy układ czterech równań

$$\begin{gathered} A + B = G, \\ ik(A - B) = F, \\ Ce^{ika} = Fa + G, \\ ikCe^{ika} = F. \end{gathered} \tag{9.2.23}$$

Wstawmy równanie pierwsze i drugie do równania trzeciego, skąd mamy

$$ika(A - B) + A + B = Ce^{ika}. \tag{9.2.24}$$

Po uporządkowaniu mamy

$$(1 + ika)A + (1 - ika)B = Ce^{ika}. \tag{9.2.25}$$

Przyrównując do siebie lewe strony równania drugiego i czwartego, dostajemy nowe równanie

$$ik(A - B) = ikCe^{ika}, \tag{9.2.26}$$

skąd mamy

$$B = A - Ce^{ika}. \tag{9.2.27}$$

Wstawiamy to do zmodyfikowanego poprzednio równania trzeciego

$$(1 + ika)A + (1 - ika)(A - Ce^{ika}) = Ce^{ika}. \tag{9.2.28}$$

Upraszczając powyższą równość, dochodzimy do postaci

$$C = \frac{2A}{2 - ika} e^{-ika}. \tag{9.2.29}$$

Korzystając z obliczonego już wcześniej wyrażenia opisującego współczynnik przejścia, dostajemy

$$T = \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \left|\frac{2}{2 - ika} e^{-ika}\right|^2 = \frac{4}{4 + (ka)^2}. \tag{9.2.30}$$

Wnioskując z wartości tych współczynników możemy stwierdzić, że, inaczej niż dla bariery o nieskończonej szerokości, cząstka o energii równej wysokości bariery potencjału może zostać przepuszczona lub odbita.

3. Niech $E > V_0$. Wówczas równanie Schrödingera przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \begin{cases} E\psi(x) & \text{dla } x < 0, \\ (E - V_0)\psi(x) & \text{dla } 0 \leq x \leq a, \\ E\psi(x) & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.2.31}$$

Funkcja falowa będąca jego rozwiązaniem jest postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{dla } x < 0, \\ Fe^{i\kappa x} + Ge^{-i\kappa x} & \text{dla } 0 \leq x \leq a, \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \text{dla } x > a, \end{cases} \tag{9.2.32}$$

przy czym

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}, \tag{9.2.33}$$

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - V_0)} \tag{9.2.34}$$

i oba te współczynniki są liczbami rzeczywistymi, większymi od zera.
Analogicznie, jak w poprzednich przypadkach, wolno nam przyjąć, że $D = 0$. Korzystając z warunków zszycia, dostajemy układ równań

$$\begin{gathered} A + B = F + G, \\ ik(A - B) = i\kappa(F - G), \\ Fe^{i\kappa a} + Ge^{-i\kappa a} = Ce^{ika}, \\ i\kappa(Fe^{i\kappa a} - Ge^{-i\kappa a}) = ikCe^{ika}. \end{gathered} \tag{9.2.35}$$

Dodajemy i odejmujemy pierwsze równanie pomnożone przez κ od drugiego, a następnie trzecie pomnożone przez κ od czwartego, skąd dostajemy

$$\begin{gathered} (k + \kappa)A - (k - \kappa)B = 2\kappa F, \\ (k - \kappa)A - (k + \kappa)B = -2\kappa G, \\ 2\kappa Fe^{i\kappa a} = (k + \kappa)Ce^{ika}, \\ -2\kappa Ge^{-i\kappa a} = (k - \kappa)Ce^{ika}. \end{gathered} \tag{9.2.36}$$

Następnie mnożymy obustronnie równanie trzecie przez $e^{-i\kappa a}$ i czwarte przez $e^{i\kappa a}$

$$\begin{gathered} (k + \kappa)A - (k - \kappa)B = 2\kappa F, \\ (k - \kappa)A - (k + \kappa)B = -2\kappa G, \\ 2\kappa F = (k + \kappa)Ce^{i(k-\kappa)a}, \\ -2\kappa G = (k - \kappa)Ce^{i(k+\kappa)a}. \end{gathered} \tag{9.2.37}$$

Przyrównujemy do siebie lewą stronę równania pierwszego z prawą stroną równania trzeciego, a potem postępujemy analogicznie z równaniem drugim i czwartym

$$(k+\kappa)A-(k-\kappa)B=(k+\kappa)Ce^{i(k-\kappa)a}, \tag{9.2.38}$$

$$(k-\kappa)A-(k+\kappa)B=(k-\kappa)Ce^{i(k+\kappa)a}. \tag{9.2.39}$$

Teraz wyznaczamy z obu równań B

$$\frac{k+\kappa}{k-\kappa}(A-Ce^{i(k-\kappa)a})=B, \tag{9.2.40}$$

$$\frac{k-\kappa}{k+\kappa}(A-Ce^{i(k+\kappa)a})=B. \tag{9.2.41}$$

Przyrównując do siebie lewe strony, dostajemy równość poniższej postaci

$$\frac{k+\kappa}{k-\kappa}(A-Ce^{i(k-\kappa)a})=\frac{k-\kappa}{k+\kappa}(A-Ce^{i(k+\kappa)a}). \tag{9.2.42}$$

Upraszczając powyższe wyrażenie, dostajemy

$$\frac{4\kappa k}{k^2-\kappa^2}A=\left(\frac{k+\kappa}{k-\kappa}e^{i(k-\kappa)a}-\frac{k-\kappa}{k+\kappa}e^{i(k+\kappa)a}\right)C, \tag{9.2.43}$$

czyli

$$C=\frac{4\kappa k}{k^2-\kappa^2}\left(\frac{k+\kappa}{k-\kappa}e^{i(k-\kappa)a}-\frac{k-\kappa}{k+\kappa}e^{i(k+\kappa)a}\right)^{-1}A. \tag{9.2.44}$$

Korzystając z wcześniejszych rozważań możemy napisać, że

$$T=|\frac{C}{A}|^2=|\frac{4\kappa k}{k^2-\kappa^2}\left(\frac{k+\kappa}{k-\kappa}e^{i(k-\kappa)a}-\frac{k-\kappa}{k+\kappa}e^{i(k+\kappa)a}\right)^{-1}|^2 \tag{9.2.45}$$

i że

$$R=1-T. \tag{9.2.46}$$

Można wykazać, że wartość współczynnika przejścia T nie zawsze jest równa jedności, a więc cząstki o energii większej od wysokości bariery potencjału może zostać jednak przez nią odbita. Cząstka na pewno przejdzie przez barierę tylko wtedy, gdy $T=1$. Energie odpowiadające temu przypadkowi to tak zwane energie rezonansowe.

9.3 Prostokątna studnia potencjału o skończonej głębokości

Niech dana będzie studnia potencjału zdefiniowana wzorem

$$V(x)=\begin{cases}0 & \text{dla } x<-a,\\ -V_0 & \text{dla } -a\le 0\le a,\\ 0 & \text{dla } x>a.\end{cases} \tag{9.3.1}$$

Rozważmy cząstkę o energii mniejszej od zera, ale większej od $-V_0$, $-V_0 < E < 0$ (rozpatrujemy stany związane). Równanie Schrödingera opisujące tą cząstkę jest postaci

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \begin{cases} E\psi(x) & \text{dla } x < -a, \\ (E+V_0)\psi(x) & \text{dla } -a \le x \le a, \\ E\psi(x) & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.3.2}$$

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja falowa

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} + Be^{-kx} & \text{dla } x < -a, \\ F\cos(\kappa x) + G\sin(\kappa x) & \text{dla } -a \le x \le a, \\ Ce^{kx} + De^{-kx} & \text{dla } x > a, \end{cases} \tag{9.3.3}$$

przy czym A, B, C, D, F i G są stałymi, a

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE} \tag{9.3.4}$$

i

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E+V_0)} \tag{9.3.5}$$

są liczbami rzeczywistymi większymi od zera.
Ponieważ dla $x < a$ i $x > a$ istnieje skończone prawdopodobieństwo znalezienia cząstki, to człony dążace do nieskończoności muszą znikać. Stąd wolno nam przyjąć, że $B = 0$ i $C = 0$. Zatem funkcja falowa przyjmuje postać

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & \text{dla } x < -a \\ F\cos(\kappa x) + G\sin(\kappa x) & \text{dla } -a \le x \le a \\ De^{-kx} & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.3.6}$$

Korzystając z warunków zszycia dla $x = a$ i $x = -a$, dostajemy układ czterech równań

$$\begin{gathered} Ae^{-ka} = F\cos(\kappa a) - G\sin(\kappa a) \\ kAe^{-ka} = \kappa(F\sin(\kappa a) + G\cos(\kappa a)) \\ De^{-ka} = F\cos(\kappa a) + G\sin(\kappa a) \\ -kDe^{-ka} = -\kappa(F\sin(\kappa a) - G\cos(\kappa a)). \end{gathered} \tag{9.3.7}$$

Dodajmy i odejmijmy równanie pierwsze od trzeciego, a następnie postąpmy analogicznie z równaniami drugim i czwartym.

$$\begin{gathered} 2F\cos(\kappa a) = (A+D)e^{-ka} \\ 2G\sin(\kappa a) = (D-A)e^{-ka} \\ 2\kappa F\sin(\kappa a) = k(A+D)e^{-ka} \\ 2\kappa G\cos(\kappa a) = -k(D-A)e^{-ka}. \end{gathered} \tag{9.3.8}$$

Z matematyki wiadomo, że wolno nam obrać jedną ze stałych dowolnie. Wobec tego niech na początek $G = 0$. Wówczas mamy układ równań postaci

$$\begin{gathered} 2F\cos(\kappa a) = (A+D)e^{-ka}, \\ 0 = (D-A)e^{-ka}, \\ 2\kappa F\sin(\kappa a) = k(A+D)e^{-ka}, \\ 0 = -k(D-A)e^{-ka}. \end{gathered} \tag{9.3.9}$$

Z równania drugiego (lub czwartego) w prosty sposób dostajemy, że:

$$A = D. \tag{9.3.10}$$

Podstawiamy to pierwszego równania i mamy

$$F = A\frac{1}{\cos(\kappa a)}e^{-ka}. \tag{9.3.11}$$

Z kolei to podstawiamy do równania trzeciego skąd dostajemy

$$k = \kappa \mathrm{tg}(\kappa a). \tag{9.3.12}$$

Funkcja falowa jest postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & \text{dla } x < -a, \\ A\frac{e^{-ka}}{\cos(\kappa a)}\cos(\kappa x) & \text{dla } -a \leq x \leq a, \\ Ae^{-kx} & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.3.13}$$

Funkcja ta jest parzysta.
Teraz przyjmijmy, że $F = 0$. Wykonując analogiczne rachunki jak powyżej, dostajemy

$$k = -\kappa \mathrm{ctg}(\kappa a) \tag{9.3.14}$$

$$A = -D \tag{9.3.15}$$

$$G = A\frac{1}{\sin(\kappa a)}e^{ka}. \tag{9.3.16}$$

Stąd funkcja falowa jest postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & \text{dla } x < -a, \\ -A\frac{e^{-ka}}{\sin(\kappa a)}\sin(\kappa x) & \text{dla } -a \leq x \leq a, \\ -Ae^{-kx} & \text{dla } x > a. \end{cases} \tag{9.3.17}$$

Ta funkcja jest nieparzysta.
Pamiętając, że

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE} > 0,$$

i że

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E + V_0)} > 0,$$

możemy napisać

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}V_0. \tag{9.3.18}$$

Pamiętamy również, że dla parzystej funkcji falowej mamy

$$k = \kappa \mathrm{tg}(\kappa a),$$

a dla nieparzystej

$$k = -\kappa \mathrm{ctg}(\kappa a).$$

Wprowadźmy nowe zmienne

$$\eta = ka, \quad \xi = \kappa a. \tag{9.3.19}$$

Wówczas dostajemy dwa układy równań przestępnych (jeden dla parzystej funkcji falowej, a drugi dla nieparzystej)

$$\begin{array}{c} \eta = \xi \mathrm{tg}(\xi), \\ \eta^2 + \xi^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0, \end{array} \tag{9.3.20}$$

i

$$\begin{array}{c} \eta = -\xi \mathrm{ctg}(\xi), \\ \eta^2 + \xi^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0. \end{array} \tag{9.3.21}$$

Korzystając z drugiego równania w dowolnym z powyższych układów równań, możemy wyznaczyć wartości własne energii

$$\eta^2 + \xi^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 \Rightarrow \eta^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 - \xi^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 - a^2\kappa^2 =$$

$$= \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 - a^2 \frac{1}{\hbar^2} 2m(E + V_0) = -\frac{2ma^2}{\hbar^2} E \Rightarrow$$

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \eta^2. \tag{9.3.22}$$

Powyższe układy równań w najprostszy sposób można rozwiązć graficznie i uzyskać w ten sposób kolejne wartości η, które umożliwiają nam wyznaczenie wartości własnych.

Rozdział 10

Stany parzyste i nieparzyste

Jeżeli potencjał jest funkcją parzystą (tzn. $V(x) = V(-x)$) to funkcje własne Hamiltonianu $\hat{H}$ dla stanów związanych w przypadku jednowymiarowym będą jedynie parzyste (tzn. $\psi(x) = \psi(-x)$), bądź nieparzyste (tzn. $\psi(x) = -\psi(-x)$).
Dowód
W celu przeprowadzenia dowodu wprowadźmy operator parzystości $\hat{P}$ zdefiniowany w następujący sposób

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x), \tag{10.1}$$

gdzie $\psi(x)$ jest dowolną funkcją należącą do przestrzeni L^2. Korzystając z definicji, łatwo obliczyć, że

$$\hat{P}^2\psi(x) = \hat{P}(\hat{P}\psi(x)) = \hat{P}\psi(-x) = \psi(x). \tag{10.2}$$

Zapiszmy równanie własne dla tego operatora.

$$\hat{P}\psi(x) = \alpha\psi(x). \tag{10.3}$$

Działamy na obie strony operatorem $\hat{P}$ i mamy

$$\hat{P}^2\psi(x) = \alpha(\hat{P}\psi(x)). \tag{10.4}$$

Stąd

$$\psi(x) = \alpha^2\psi(x), \tag{10.5}$$

czyli

$$\alpha^2 = 1, \tag{10.6}$$

a stąd

$$\alpha = \pm 1. \tag{10.7}$$

Kiedy $\alpha = 1$, to równanie własne przyjmuje postać

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(x). \tag{10.8}$$

Stąd mamy, że

$$\psi(-x) = \psi(x). \tag{10.9}$$

Natomiast kiedy $\alpha = -1$, to dostajemy równanie własne postaci

$$\hat{P}\psi(x) = -\psi(x) \tag{10.10}$$

skąd

$$\psi(-x) = -\psi(x) \tag{10.11}$$

Czyli funkcja własna operatora parzystości $\hat{P}$ jest parzysta dla wartości własnej $\alpha = 1$ i nieparzysta dla wartości własnej $\alpha = -1$ (są to jedyne wartości własne tego operatora). Teraz musimy udowodnić, że przy parzystym potencjale (tzn. $V(x) = V(-x)$) hamiltonian $\hat{H}$ komutuje z operatorem parzystości $\hat{P}$. Wówczas będą one miały te same funkcje własne, czyli tylko parzyste lub nieparzyste. Operator Hamiltona $\hat{H}$ jest postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = V(-x). \tag{10.12}$$

Obliczmy komutator $[\hat{H}, \hat{P}]$, działając nim na dowolną funkcję próbną $\psi(x)$ z przestrzeni L^2.

$$[\hat{H}, \hat{P}]\psi(x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x) - \hat{P}\hat{H}\psi(x) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}(\hat{P}\psi(x)) + V(x)\hat{P}\psi(x) - \hat{P}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x)\right) =$$

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

$$= V(x)\psi(-x) - V(-x)\psi(-x).$$

Potencjał z założenia jest parzysty, czyli $V(x) = V(-x)$, skąd

$$V(x)\psi(-x) - V(-x)\psi(-x) = 0. \tag{10.13}$$

Dlatego

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0, \tag{10.14}$$

czyli funkcje własne Hamiltonianu $\hat{H}$ będą również parzyste, bądź nieparzyste.

Rozdział 11

Liniowy oscylator harmoniczny

11.1 Wartości własne i funkcje własne. Wielomiany Hermite'a.

Rozważmy cząstkę poruszającą się pod wpływem siły

$$F = -kx. \tag{11.1.1}$$

Korzystając z faktu, że

$$F = -\frac{d}{dx}V(x), \tag{11.1.2}$$

możemy wyznaczyć potencjał pochodzący od siły $\vec{F}$

$$V(x) = \frac{kx^2}{2} \tag{11.1.3}$$

Potencjał jest parzysty, czyli, korzystając z wiadomości zawartych w poprzednim rozdziale, wiemy, że funkcje własne hamiltonianu $\hat{H}$ mogą być tylko parzyste lub nieparzyste. Zapiszmy hamiltonian $\hat{H}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}. \tag{11.1.4}$$

Wprowadźmy oznaczenie

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \tag{11.1.5}$$

wówczas

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{11.1.6}$$

Ponieważ potencjał nie zależy od czasu, więc mamy zagadnienie stacjonarne, czyli musimy rozwiązać niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x).$$

Po podstawieniu jawnej postaci hamiltonianu mamy

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\varphi(x)=E\varphi(x). \tag{11.1.7}$$

Mnożymy obie strony przez $\frac{2}{\omega\hbar}$ i dostajemy

$$-\frac{\hbar}{m\omega}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x)+\frac{m\omega}{\hbar}x^2\varphi(x)=\frac{2E}{\hbar\omega}\varphi(x). \tag{11.1.8}$$

Wprowadzając oznaczenia

$$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \tag{11.1.9}$$

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}, \tag{11.1.10}$$

dostajemy

$$-\frac{1}{\alpha^2}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x)+\alpha^2x^2\varphi(x)=\lambda\varphi(x). \tag{11.1.11}$$

Wprowadźmy nową zmienną

$$\xi=\alpha x, \tag{11.1.12}$$

wtedy

$$\frac{d}{dx}=\frac{d\xi}{dx}\frac{d}{d\xi}=\alpha\frac{d}{d\xi}, \tag{11.1.13}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}=\frac{d}{dx}\frac{d}{dx}=\alpha^2\frac{d^2}{d\xi^2}. \tag{11.1.14}$$

Po zamianie zmiennych w równaniu mamy

$$-\frac{d^2}{d\xi^2}\psi(\xi)+\xi^2\psi(\xi)=\lambda\psi(\xi), \tag{11.1.15}$$

przy czym $\varphi(x)=\psi(\xi)$. Po uporządkowaniu równanie przyjmuje postać

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi(\xi)+(\lambda-\xi^2)\psi(\xi)=0. \tag{11.1.16}$$

Rozpatrzmy teraz przypadek dla bardzo dużych ξ ($\xi\to+\infty$). Wówczas w równaniu możemy pominąć λ, co prowadzi do równania

$$\frac{d^2}{d\xi^2}\psi(\xi)-\xi^2\psi(\xi)=0. \tag{11.1.17}$$

Zgadujemy rozwiązanie (z dokładnością do stałej)

$$\psi(\xi)=e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}. \tag{11.1.18}$$

Sprawdźmy czy jest ono rzeczywiście rozwiązaniem naszego równania

$$\psi(\xi)=e^{\pm\frac{\xi^2}{2}},$$

$$\psi'(\xi) = \pm\xi e^{\pm\frac{\xi^2}{2}},$$
$$\psi''(\xi) = \pm e^{\pm\frac{\xi^2}{2}} + (\pm)^2\xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}},$$
$$\psi''(\xi) = (\pm 1 + \xi^2)e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}.$$

Pamiętamy, że $\xi \to +\infty$, czyli wolno nam pominąć ± 1. Ostatecznie mamy

$$\psi''(\xi) = \xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}.$$

Po podstawieniu obliczonych powyżej wyrażeń (tzn.$\psi(x)$ i $\psi'(x)$) do równania (11.1.17) mamy

$$\xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}\psi(\xi) - \xi^2 e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}\psi(\xi) = 0,$$

a więc funkcja $\psi(\xi)$ postaci

$$\psi(\xi) = e^{\pm\frac{\xi^2}{2}},$$

jest rozwiązaniem bezczasowego równania Schrödingra dla naszego zagadnienia dla bardzo dużych ξ ($\xi \to +\infty$). Musimy zwrócić uwagę na fakt, że $\psi(\xi) = e^{+\frac{\xi^2}{2}}$ przy $\xi \to +\infty$ dąży do nieskończoności, a nas interesują tylko takie rozwiązania, które dążą do zera (czyli takie, które można unormować). Dlatego ze względów fizycznych odrzucamy rozwiązanie $\psi(\xi) = e^{+\frac{\xi^2}{2}}$ i mamy rozwiąznie $\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$.
Weźmy teraz dowolne ξ. Postulujemy, że rozwiązanie będzie postaci

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi), \tag{11.1.19}$$

gdzie $H(\xi)$ oznacza jakąś funkcję. Obliczmy pierwszą i drugą pochodną $\psi(\xi)$

$$\psi'(\xi) = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi) + e^{-\frac{\xi^2}{2}}H'(\xi) = (-\xi H(\xi) + H'(\xi))e^{-\frac{\xi^2}{2}},$$
$$\psi''(\xi) = (-H(\xi) - \xi H'(\xi) + H''(\xi))e^{-\frac{\xi^2}{2}} - \xi(-\xi H(\xi) + H'(\xi))e^{-\frac{\xi^2}{2}} =$$
$$= (H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\xi^2 - 1)H(\xi))e^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

Wstawiamy to do równania i dostajemy

$$(H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\xi^2 - 1)H(\xi))e^{-\frac{\xi^2}{2}} + (\lambda - \xi^2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi) = 0. \tag{11.1.20}$$

Dzielimy obustronnie przez $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\xi^2 - 1)H(\xi) + (\lambda - \xi^2)H(\xi) = 0. \tag{11.1.21}$$

Przekształcając, mamy

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\lambda - 1)H(\xi) = 0. \tag{11.1.22}$$

Rozpatrzymy to równanie oddzielnie dla przypadku funkcji parzystych i funkcji nieparzystych. Ponieważ rozwiązanie jest postaci

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi),$$

a wyraz $e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ jest zawsze parzysty, to funkcja $H(\xi)$ musi być parzysta, bądź nieparzysta. Zacznijmy od funkcji własnej parzystej, czyli parzystego $H(\xi)$. Możemy go zapisać jako

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \xi^{2k}. \tag{11.1.23}$$

Naszym zadaniem jest znalezienie wzoru określającego współczynniki c_k. Obliczmy pierwszą i drugą pochodną $H(\xi)$:

$$H'(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} 2k c_k \xi^{2k-1}, \tag{11.1.24}$$

$$H''(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k-1) c_k \xi^{2k-2} \tag{11.1.25}$$

i wstawmy je do równania Hermite'a

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k-1) c_k \xi^{2k-2} - \sum_{k=0}^{+\infty} 4k c_k \xi^{2k} + \sum_{k=0}^{+\infty} (\lambda - 1) c_k \xi^{2k} = 0. \tag{11.1.26}$$

W pierwszym członie wolno nam sumować od 1, gdyż dla $k = 0$ całe wyrażenie się zeruje, czyli ten człon możemy przepisać jako

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k-1) c_k \xi^{2k-2} = \sum_{k=1}^{+\infty} 2k(2k-1) c_k \xi^{2k-2} = \ddots$$

Teraz zamieniamy indeksy z k na $k+1$

$$\ddots = \sum_{k=0}^{+\infty} 2(k+1)(2k+1) c_{k+1} \xi^{2k}.$$

Wstawiamy to do równania

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2(k+1)(2k+1) c_{k+1} \xi^{2k} - \sum_{k=0}^{+\infty} 4k c_k \xi^{2k} + \sum_{k=0}^{+\infty} (\lambda - 1) c_k \xi^{2k} = 0.$$

Wciągamy wszystko pod wspólną sumę

$$\sum_{k=0}^{+\infty} (2(k+1)(2k+1) c_{k+1} + (\lambda - 1 - 4k) c_k) \xi^{2k} = 0. \tag{11.1.27}$$

Korzystając z niezależności liniowej funkcji ξ^{2k} wnioskujemy, że

$$2(k+1)(2k+1) c_{k+1} + (\lambda - 1 - 4k) c_k = 0, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{11.1.28}$$

skąd możemy wyznaczyć rekurencyjny wzór na c_{k+1}

$$c_{k+1} = \frac{4k + 1 - \lambda}{2(k+1)(2k+1)} c_k. \tag{11.1.29}$$

Stąd, jeśli c_0 jest różne od zera i jeśli je znamy, to znamy też wszystkie współczynniki c_k. Wielomian $H(\xi)$ ma być skończonego stopnia, czyli musimy urwać sumę na którymś z wyrazów. Na przykład niech to będzie wyraz c_N ($k = N$), czyli $c_{N+1} = 0$ (i wszystkie pozostałe też).

$$c_{N+1} = 0 \Rightarrow \frac{4N + 1 - \lambda}{2(N + 1)(2N + 1)} c_N = 0 \Rightarrow \tag{11.1.30}$$

$$\Rightarrow 4N + 1 - \lambda = 0 \Rightarrow \lambda = 4N + 1, \quad N = 0, 1, 2, \ldots \tag{11.1.31}$$

czyli

$$\lambda = 1, 5, 9, \ldots \tag{11.1.32}$$

Kwantowanie energii wynika bezpośrednio ze wzoru (11.1.10).

Zajmijmy się teraz przypadkiem funkcji własnych nieparzystych. Postulujemy, że są one postaci

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} d_k \xi^{2k+1}. \tag{11.1.33}$$

Pierwsza i druga pochodna wynoszą odpowiednio

$$H'(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} (2k + 1) d_k \xi^{2k}, \tag{11.1.34}$$

$$H''(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k + 1) d_k \xi^{2k-1}. \tag{11.1.35}$$

Podstawiamy to do równania

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k + 1) d_k \xi^{2k-1} - \sum_{k=0}^{+\infty} 2(2k + 1) d_k \xi^{2k+1} + \sum_{k=0}^{+\infty} (\lambda - 1) d_k \xi^{2k+1} = 0,$$

skąd

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k + 1) d_k \xi^{2k-1} + \sum_{k=0}^{+\infty} (\lambda - 1 - 4k - 2) d_k \xi^{2k+1} = 0. \tag{11.1.36}$$

Analogicznie jak dla funkcji parzystych w pierwszej sumie przechodzimy z k do $k+1$

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2k(2k + 1) d_k \xi^{2k-1} \Rightarrow \sum_{k=-1}^{+\infty} 2(k + 1)(2k + 3) d_{k+1} \xi^{2k+1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{+\infty} 2(k + 1)(2k + 3) d_{k+1} \xi^{2k+1}.$$

Stąd mamy

$$\sum_{k=0}^{+\infty} 2(k + 1)(2k + 3) d_{k+1} \xi^{2k+1} + \sum_{k=0}^{+\infty} (\lambda - 1 - 4k - 2) d_k \xi^{2k+1} = 0.$$

Po uporządkowaniu wyrażenia i wciągnięciu wszystkich wyrazów pod wspólną sumę mamy

$$\sum_{k=0}^{+\infty}(2(k+1)(2k+3)d_{k+1}+(\lambda-1-4k-2)d_k)\xi^{2k+1}=0. \tag{11.1.37}$$

Korzystając z niezależności liniowej funkcji ξ^{2k+1}, możemy napisać, że

$$2(k+1)(2k+3)d_{k+1}+(\lambda-4k-3)d_k=0, \quad k=0,1,2,\ldots \tag{11.1.38}$$

skąd

$$d_{k+1}=\frac{\lambda-4k-3}{2(k+1)(2k+3)}d_k. \tag{11.1.39}$$

Korzystając z tego, że $H(\xi)$ jest wielomianem skończonego rzędu, urywamy sumowanie na N-tym wyrazie, czyli

$$\begin{aligned} d_{N+1}=0 \Rightarrow \frac{\lambda-4N-3}{2(N+1)(2N+3)}d_N=0 \Rightarrow \lambda-4N-3=0 \\ \Rightarrow \lambda=4N+3, \quad N=0,1,2,\ldots, \end{aligned} \tag{11.1.40}$$

czyli

$$\lambda=3,7,11,\ldots$$

Wartości własne dla funkcji parzystych i nieparzystych przedstawiają się następująco

$$\lambda=1,3,5,7,11,\ldots$$

Są to kolejne liczby nieparzyste, czyli możemy to zapisać krócej jako

$$\lambda=2n+1, \quad n=0,1,2,\ldots \tag{11.1.41}$$

Wstawiając powyższe wyrażenie za λ do równania dostajemy tzw. równanie Hermite'a

$$H_n''(\xi)-2\xi H_n'(\xi)+2nH_n(\xi)=0. \tag{11.1.42}$$

Ponieważ

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{11.1.43}$$

to

$$2n+1=\frac{2E}{\hbar\omega} \Rightarrow E_n=\frac{\hbar\omega}{2}(2n+1)=\hbar\omega(n+\frac{1}{2}). \tag{11.1.44}$$

Energie własne oscylatora są skwantowane. Wypiszmy kilka pierwszych wartości własnych energii

$$E_0=\frac{\hbar\omega}{2},$$

$$E_1=\frac{3}{2}\hbar\omega,$$

$$E_2=\frac{5}{2}\hbar\omega.$$

Ważnym faktem jest to, że

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega. \tag{11.1.45}$$

Każdej wartości własnejE_n odpowiada funkcja własna postaci

$$\psi_n(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \tag{11.1.46}$$

gdzie N_n jest czynnikiem normalizacyjnym.
Pamiętamy, że $\xi = \alpha x$, oraz, że $\psi(\xi) = \varphi(x)$. Stąd mamy

$$\varphi_n(x) = \psi_n(\alpha x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x). \tag{11.1.47}$$

Obliczanie współczynników w wyrażeniu na $H_n(\alpha x)$ jest zbyt pracochłonne. Z matematyki wiemy, że wielomiany Hermite'a $H_n(\xi)$ wyrażają się wzorem

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \tag{11.1.48}$$

(jest to tak zwany *wzór Rodriguesa*). Wypiszmy kilka pierwszych wielomianów Hermite'a

$$H_0(\xi) = 1,$$
$$H_1(\xi) = 2\xi,$$
$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2.$$

Współczynnik przy najwyższej potędze wielomianu $H_n(\xi)$ wynosi 2^n.

11.2 Funkcje tworzące

Funkcja tworząca wielomianu Hermite'a dana jest wzorem

$$G(\xi, s) = e^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n. \tag{11.2.1}$$

Obliczmy pochodną $G(\xi, s)$ względem ξ. Najpierw skorzystamy z drugiego członu powyższej równości

$$G'(\xi, s) = 2se^{-s^2+2s\xi} = 2s \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n. \tag{11.2.2}$$

Teraz skorzystamy z trzeciego członu równości (11.2.1)

$$G'(\xi, s) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{H_n'(\xi)}{n!} s^n. \tag{11.2.3}$$

Te dwa szeregi powinny być sobie równe. Aby to zachodziło to współczynniki przy tych samych potęgach s powinny być sobie równe. Stąd mamy

$$\frac{2H_{n-1}(\xi)}{(n-1)!} s^n = \frac{H_n'(\xi)}{n!} s^n. \tag{11.2.4}$$

Po uproszczeniu tego wyrażenia dochodzimy do poniższego wzoru

$$H_n'(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi). \tag{11.2.5}$$

Stąd obliczamy, że

$$H_n''(\xi) = (H_n'(\xi))' = (2nH_{n-1}(\xi))' = 2n(H_{n-1}(\xi))' = 4n(n-1)H_{n-2}(\xi).$$

Pamiętamy, że równanie Hermite'a jest postaci

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0$$

i podstawiamy do niego obliczone wyrażenia na pochodne $H_n'(\xi)$ i $H_n''(\xi)$:

$$4n(n-1)H_{n-2}(\xi) - 2\xi 2nH_{n-1}(\xi) + 2nH_n(\xi) = 0. \tag{11.2.6}$$

Dzielimy obustronnie przez $2n$

$$2(n-1)H_{n-2}(\xi) - 2\xi H_{n-1}(\xi) + H_n(\xi) = 0. \tag{11.2.7}$$

Po uporządkowaniu dostajemy wzór rekurencyjny

$$H_n(\xi) = 2\xi H_{n-1}(\xi) - 2(n-1)H_{n-2}(\xi). \tag{11.2.8}$$

Korzystając z funkcji tworzącej wielomianu Hermite'a możemy unormować funkcje własne oscylatora harmonicznego. Z poprzednich rozważań wiemy, że są one postaci

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

Z warunku normalizacyjnego wiemy, że

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_n(x)|^2 \mathrm{d}x = N_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} H_n^2(\alpha x)\mathrm{d}x, \tag{11.2.9}$$

przy czym $N_n^2 = |N_n|^2$ z dokładnością do czynnika fazowego. Podstawiamy

$$\xi = \alpha x \tag{11.2.10}$$

i mamy

$$1 = \frac{N_n^2}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi. \tag{11.2.11}$$

Obliczmy pomocniczą całkę

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} G(\xi, s)G(\xi, t)\mathrm{d}\xi, \tag{11.2.12}$$

przy czym

$$G(\xi, s) = e^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \tag{11.2.13}$$

$$G(\xi,t)=e^{-t^2+2t\xi}=\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{H_m(\xi)}{m!}t^m. \tag{11.2.14}$$

Najpierw skorzystajmy z przedstawienia funkcji tworzących w postaci sum

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}G(\xi,s)G(\xi,t)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{H_n(\xi)}{n!}s^n\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{H_m(\xi)}{m!}t^m\mathrm{d}\xi=$$

$$=\sum_{n=0}^{+\infty}\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{s^nt^m}{n!m!}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi.$$

Teraz obliczamy tą samą całkę, korzystając z postaci wykładniczej funkcji tworzących

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}G(\xi,s)G(\xi,t)\mathrm{d}\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}e^{-s^2+2s\xi}e^{-t^2+2t\xi}\mathrm{d}\xi=$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2-s^2+2s\xi-t^2+2t\xi}\mathrm{d}\xi=\ddot{\smile}.$$

mnożymy i dzielimy wyrażenie przez e^{2st}

$$\ddot{\smile}=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2-s^2+2s\xi-t^2+2t\xi-2st+2st}\mathrm{d}\xi=\ddot{\smile}.$$

wyciągamy e^{2st} przed całkę

$$\ddot{\smile}=e^{2st}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2-s^2+2s\xi-t^2+2t\xi-2st}\mathrm{d}\xi=\ddot{\smile}.$$

Korzystając z wzorów skróconego mnożenia, wiemy, że

$$\xi^2+s^2-2s\xi+t^2-2t\xi+2st=(\xi-s-t)^2,$$

stąd

$$\ddot{\smile}=e^{2st}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-(\xi-s-t)^2}\mathrm{d}\xi=\ddot{\smile}.$$

Dokonajmy podstawienia

$$\eta=\xi-s-t\Rightarrow\mathrm{d}\eta=\mathrm{d}\xi,$$

czyli mamy

$$\ddot{\smile}=e^{2st}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta=e^{2st}\sqrt{\pi}=\ddot{\smile}.$$

Wiemy, że funkcja eksponencjalna zdefiniowana jest następująco

$$e^x=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{x^n}{n!},$$

skąd dostajemy

$$\ddot{\smile}=\sqrt{\pi}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{(2ts)^n}{n!}=\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\sqrt{\pi}2^nt^ns^n}{n!}=\sum_{n=0}^{+\infty}\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{\sqrt{\pi}2^nt^ms^n}{m!}\delta_{mn}.$$

Przyrównując te dwa wyniki, mamy

$$\sum_{n=0}^{+\infty}\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{s^n t^m}{n!m!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi = \sum_{n=0}^{+\infty}\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{\sqrt{\pi}2^n t^m s^n}{m!}\delta_{mn}, \tag{11.2.15}$$

skąd

$$\frac{s^n t^m}{n!m!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi = \frac{\sqrt{\pi}2^n t^m s^n}{m!}\delta_{mn} \tag{11.2.16}$$

skąd

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_n(\xi)H_m(\xi)\mathrm{d}\xi = n!\sqrt{\pi}2^n\delta_{mn}. \tag{11.2.17}$$

Wstawiając powyższy wynik do warunku normalizacyjnego, mamy

$$1 = \frac{N_n^2}{\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)\mathrm{d}\xi = n!\sqrt{\pi}2^n \tag{11.2.18}$$

stąd

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{n!\sqrt{\pi}2^n}}. \tag{11.2.19}$$

Unormowana funkcja własna odpowiadająca wartości własnej

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2}(2n+1) \tag{11.2.20}$$

jest postaci

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{n!\sqrt{\pi}2^n}}e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi), \tag{11.2.21}$$

gdzie

$$\xi = \alpha x,$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

Funkcje $\{\psi_n(\xi)\}$ tworzą zbiór ortonormalny, to znaczy

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n(\alpha x)\psi_m(\alpha x)\mathrm{d}x = \delta_{mn}. \tag{11.2.22}$$

Wówczas $\{\varphi_n(x)\}$ również tworzą zbiór ortonormalny, czyli

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_n(x)\varphi_m(x)\mathrm{d}x = \delta_{mn}. \tag{11.2.23}$$

Jest to równoważne zapisowi

$$\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{mn}. \tag{11.2.24}$$

Rozdział 12

Moment pędu

12.1 Moment pędu w mechanice kwantowej

Niech będą dane dwa wektory

$$\vec{r} = (x, y, z), \tag{12.1.1}$$

$$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z). \tag{12.1.2}$$

W mechanice klasycznej moment pędu zdefiniowany jest następującą relacją

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \hat{\vec{e_1}} & \hat{\vec{e_2}} & \hat{\vec{e_3}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}, \tag{12.1.3}$$

$$\vec{L} = \hat{\vec{e_1}}(yp_z - zp_y) + \hat{\vec{e_2}}(zp_x - xp_z) + \hat{\vec{e_3}}(xp_y - yp_x) = L_x\hat{\vec{e_1}} + L_y\hat{\vec{e_2}} + L_z\hat{\vec{e_3}}. \tag{12.1.4}$$

Łatwo sprawdzić, że

$$\vec{L} \times \vec{L} = 0. \tag{12.1.5}$$

Przejdźmy teraz do mechaniki kwantowej. Składowe wektorów musimy zastąpić operatorami. Schematycznie dla x-owej składowej możemy to zapisać jako

$$x \to \hat{x} = x \tag{12.1.6}$$

$$p_x \to \hat{p_x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}. \tag{12.1.7}$$

Orbitalny moment pędu możemy zapisać jako

$$\hat{\vec{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z), \tag{12.1.8}$$

gdzie

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \tag{12.1.9}$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \tag{12.1.10}$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \tag{12.1.11}$$

Po podstawieniu jawnej postaci operatorów, mamy

$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \tag{12.1.12}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \tag{12.1.13}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}). \tag{12.1.14}$$

Obliczmy komutator $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, pamiętając, że

$$[\hat{x}, \hat{p_x}] = i\hbar. \tag{12.1.15}$$

Mamy

$$\begin{gathered}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = \\
= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) - (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) = \\
= \hat{y}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \\
-\hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y + \hat{x}\hat{p}_z\hat{y}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y = \\
= \hat{p}_z\hat{z}(\hat{y}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_y) + \hat{z}\hat{p}_z(\hat{p}_y\hat{x} - \hat{p}_x\hat{y}) = \\
= -\hat{p}_z\hat{z}\hat{L}_z + \hat{z}\hat{p}_z\hat{L}_z = (-\hat{p}_z\hat{z} + \hat{z}\hat{p}_z)\hat{L}_z = \\
= -[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{L}_z = i\hbar\hat{L}_z \Rightarrow \\
\Rightarrow [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z.
\end{gathered} \tag{12.1.16}$$

Analogicznie

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \tag{12.1.17}$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \tag{12.1.18}$$

Uogólniając, możemy zapisać

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\hat{L}_k, \tag{12.1.19}$$

gdzie (i, j, k) oznacza dowolną, parzystą permutację (x, y, z). Zatem, składowe momentu pędu nie komutują ze sobą. Możemy udowodnić, że

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}} \tag{12.1.20}$$

$$\begin{gathered}
\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = \begin{vmatrix} \hat{\vec{e_1}} & \hat{\vec{e_1}} & \hat{\vec{e_1}} \\ \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \\ \hat{L}_x & \hat{L}_y & \hat{L}_z \end{vmatrix} = \\
= \hat{\vec{e_1}}(\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y) + \hat{\vec{e_2}}(\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z) + \hat{\vec{e_3}}(-\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_x\hat{L}_y) = \\
= \hat{\vec{e_1}}[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + \hat{\vec{e_2}}[\hat{L}_z, \hat{L}_x] + \hat{\vec{e_3}}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{\vec{e_1}}i\hbar\hat{L}_x + \hat{\vec{e_2}}i\hbar\hat{L}_y + \hat{\vec{e_3}}i\hbar\hat{L}_z = \\
= i\hbar\hat{\vec{L}}.
\end{gathered}$$

Wynik, który otrzymaliśmy jest różny od analogicznego wyniku w mechanice klasycznej.
Zajmijmy się teraz operatorem kwadratu momenty pędu $\hat{\vec{L}}^{\,2}$

$$\hat{\vec{L}}^{\,2} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \tag{12.1.21}$$

Obliczmy komutator $[\hat{\vec{L}}^{\,2}, \hat{L}_x]$

$$[\hat{\vec{L}}^{\,2}, \hat{L}_x] = [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = \ddots$$

Pierwszy z komutatorów, co łatwo sprawdzić, jest równy zeru, a pozostałe rozpisujemy i mamy

$$\ddots = \hat{L}_y^2\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z^2 = \ddots$$

Dodajemy i odejmujemy od wyrażenia $\hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_z$ i dostajemy

$$\ddots = \hat{L}_y^2\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z^2 + \hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_z =$$

$$= \hat{L}_y(\hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y) + (\hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y)\hat{L}_y + \hat{L}_z(\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z) + (\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z)\hat{L}_z =$$

$$= -i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z - i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z = 0.$$

Wniosek:

$$[\hat{\vec{L}}^{\,2}, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z, \tag{12.1.22}$$

a więc operatory $\hat{\vec{L}}^{\,2}$ i $\hat{L}_i$ mają wspólne funkcje własne.

12.2 Moment pędu jako generator obrotów infinityzymalnych

Niech będzie dana cząstka z wektorem wodzącym $\vec{r}$ opisywana przez funkcję falową ψ należącą do przestrzeni Hilberta H. Niech ponadto R oznacza obrót w przestrzeni. Możemy wprowadzić transformację (operator) obrotu $\hat{U}_R$

$$\hat{U}_R\psi = \psi' \tag{12.2.1}$$

Zakładamy, że jest to operator unitarny, to znaczy

$$\hat{U}_R\hat{U}_R^+ = \hat{U}_R^+\hat{U}_R = \hat{I}. \tag{12.2.2}$$

Operacja $\hat{U}_R$ zachowuje normę i w tym wypadku zachowuje też iloczyn skalarny, co można prosto wykazać

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\hat{U}_R\psi|\hat{U}_R\psi\rangle = \langle\psi|\hat{U}_R^+\hat{U}_R\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle. \tag{12.2.3}$$

Załóżmy, że wartość średnia pewnej obserwabli w danym stanie jest równa wartości średniej po obrocie

$$\langle A\rangle = \langle A'\rangle \tag{12.2.4}$$

czyli

$$\langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi'|\hat{A}'\psi'\rangle. \tag{12.2.5}$$

Zatem wolno nam napisać

$$\langle\psi'|\hat{A}'\psi'\rangle = \langle\hat{U}_R\psi|\hat{A}'\hat{U}_R\psi\rangle = \langle\hat{U}_R\psi|\hat{A}'\hat{U}_R\psi\rangle = \langle\psi|\hat{U}_R^+\hat{A}'\hat{U}_R\psi\rangle, \tag{12.2.6}$$

co powinno być równe $\langle\psi|\hat{A}\psi\rangle$. Stąd dostajemy

$$\hat{A} = \hat{U}_R^+\hat{A}'\hat{U}_R. \tag{12.2.7}$$

Działamy na obie strony prawostronnie operatorem $\hat{U}_R^+$

$$\hat{A}\hat{U}_R^+ = \hat{U}_R^+\hat{A}'\hat{U}_R\hat{U}_R^+. \tag{12.2.8}$$

Korzystając z unitarności operatora $\hat{U}_R$, mamy

$$\hat{A}\hat{U}_R^+ = \hat{U}_R^+\hat{A}'. \tag{12.2.9}$$

Teraz działamy na obie strony lewostronnie operatorem $\hat{U}_R$

$$\hat{U}_R\hat{A}\hat{U}_R^+ = \hat{U}_R\hat{U}_R^+\hat{A}'. \tag{12.2.10}$$

Po ponownym skorzystaniu z unitarności operatora $\hat{U}_R$ dochodzimy do wzoru

$$\hat{U}_R\hat{A}\hat{U}_R^+ = \hat{A}'. \tag{12.2.11}$$

Wstawmy zamiast operatora $\hat{A}$ operator Hamiltona $\hat{H}$

$$\hat{U}_R\hat{H}\hat{U}_R^+ = \hat{H}'. \tag{12.2.12}$$

W przypadku gdy przestrzeń jest izotropowa (w wielu przypadkach, np. atom w polach, przestrzeń nie jest izotropowa), to hamiltonian $\hat{H}$ jest stały względem obrotu, czyli

$$\hat{H} = \hat{H}', \tag{12.2.13}$$

dlatego wolno nam napisać

$$\hat{U}_R\hat{H}\hat{U}_R^+ = \hat{H}. \tag{12.2.14}$$

Działamy na obie strony powyższego wyrażenia prawostronnie operatorem $\hat{U}_R$.

$$\hat{U}_R\hat{H}\hat{U}_R^+\hat{U}_R = \hat{H}\hat{U}_R \tag{12.2.15}$$

i mamy

$$\hat{U}_R\hat{H} = \hat{H}\hat{U}_R. \tag{12.2.16}$$

Przenosimy wszystko na lewą stronę

$$\hat{U}_R\hat{H} - \hat{H}\hat{U}_R = 0 \tag{12.2.17}$$

czyli

$$[\hat{U}_R, \hat{H}] = 0. \tag{12.2.18}$$

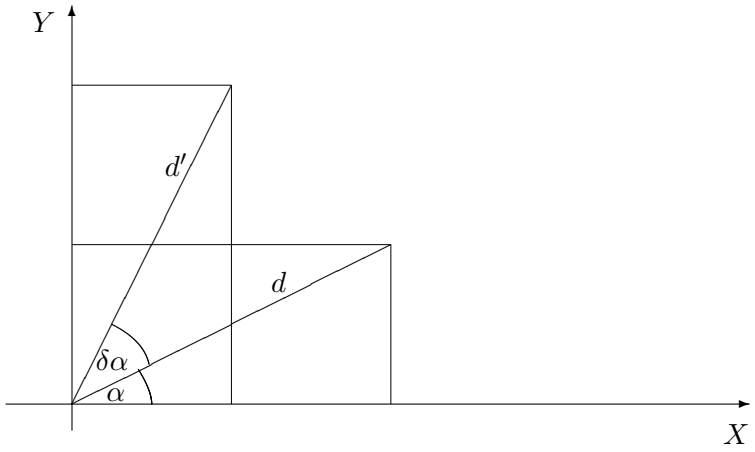
Wróćmy do naszej cząstki opisywanej funkcją falową $\psi = \psi(\vec{r})$ należącą do przestrzeni L^2

$$\psi'(\vec{r}\,') = \psi(\vec{r}\,), \tag{12.2.19}$$

gdzie R reprezentuje obrót w przestrzeni i

$$R\vec{r} = \vec{r}\,'. \tag{12.2.20}$$

Wybierzmy oś obrotu jako oś Z. Dokonajmy obrotu o bardzo mały kąt $\delta\alpha$. Niech d oznacza rzut wektora wodzącego na płaszczyznę XY przed obrotem,
a d' – rzut po obrocie, tak jak pokazano na poniższym rysunku.



Rys.2 Obrót o kąt infinityzymalnie małe.

Załóżmy, ponadto że dokonujemy tylko obrotu (brak translacji), czyli

$$d = d'. \tag{12.2.21}$$

Wówczas przed obrotem

$$x = d\cos\alpha, \tag{12.2.22}$$

$$y = d\sin\alpha, \tag{12.2.23}$$

a po obrocie

$$x' = d\cos(\alpha + \delta\alpha) \tag{12.2.24}$$

$$y' = d\sin(\alpha + \delta\alpha). \tag{12.2.25}$$

Rozwińmy x' i y' w szereg Taylora w punkcie α z dokładnością do drugiego wyrazu

$$x' = d\cos\alpha - d\delta\alpha\sin\alpha \tag{12.2.26}$$

$$y' = d\sin\alpha + d\delta\alpha\cos\alpha, \tag{12.2.27}$$

co zgodnie z (12.2.22) i (12.2.23) daje się zapisać jako

$$x' = x - \delta\alpha y \tag{12.2.28}$$

$$y' = y + \delta\alpha x \tag{12.2.29}$$

$$z' = z. \tag{12.2.30}$$

Dzięki temu możemy zapisać transformację R jako

$$R : \begin{cases} x & \to & x - \delta\alpha y, \\ y & \to & y + \delta\alpha x, \\ z & \to & z. \end{cases} \tag{12.2.31}$$

Aby otrzymać transformację odwrotną, R^{-1} wystarczy przejść z $\delta\alpha$ do $-\delta\alpha$

$$\delta\alpha \to -\delta\alpha, \tag{12.2.32}$$

$$R^{-1} : \begin{cases} x & \to & x + \delta\alpha y, \\ y & \to & y - \delta\alpha x, \\ z & \to & z. \end{cases} \tag{12.2.33}$$

Ponieważ

$$R\vec{r} = \vec{r}\,',$$

stąd

$$\vec{r} = R^{-1}\vec{r}\,'. \tag{12.2.34}$$

Pamiętamy, że

$$\psi\,'(\vec{r}\,') = \psi(\vec{r}),$$

czyli

$$\psi\,'(\vec{r}\,') = \psi(R^{-1}\vec{r}\,'). \tag{12.2.35}$$

Ta własność musi zachodzić dla wszystkich $\vec{r}\,'$, czyli również dla $\vec{r}\,' = \vec{r}$.

$$\psi\,'(\vec{r}) = \psi(R^{-1}\vec{r}). \tag{12.2.36}$$

Pamiętając również, że

$$\psi\,'(\vec{r}) = \hat{U}_R\psi(\vec{r})$$

otrzymujemy

$$\psi\,'(\vec{r}) = \psi(R^{-1}\vec{r}) = \hat{U}_R\psi(\vec{r}). \tag{12.2.37}$$

Skorzystajmy z jawnej postaci przekształcenia R^{-1}

$$\psi(R^{-1}\vec{r}) = \psi(x + \delta\alpha y, y - \delta\alpha x, z) = \ddot{\cdot}.$$

Rozwińmy to wyrażenie w szereg Taylora z dokładnością do $\delta\alpha$

$$\ddot{\cdot} = \psi(x,y,z) + \delta\alpha y\frac{\partial\psi}{\partial x} - \delta\alpha x\frac{\partial\psi}{\partial y} = \left[\hat{I} + \delta\alpha\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\right]\psi(x,y,z) = \ddot{\cdot}.$$

Korzystamy z faktu, że

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

skąd

$$\ddots = (\hat{I} - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\hat{L}_z)\psi,$$

i to powinno być równe $\hat{U}_R\psi(\vec{r})$. Możemy teraz zapisać, że

$$\hat{U}_R = \hat{U}_{\hat{\vec{e}}_3}(\delta\alpha), \tag{12.2.38}$$

gdzie

$$\hat{U}_{\hat{\vec{e}}_3}(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\hat{L}_z, \tag{12.2.39}$$

co oznacza obrót wokół osi Z o $\delta\alpha$. Analogicznie

$$\hat{U}_{\hat{\vec{e}}_1}(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\hat{L}_x, \tag{12.2.40}$$

$$\hat{U}_{\hat{\vec{e}}_2}(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\hat{L}_y. \tag{12.2.41}$$

Dla dowolnego kierunku opisywanego wersorem $\hat{\vec{n}}$ mamy

$$\hat{U}_{\hat{\vec{n}}}(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\hat{\vec{n}}\cdot\hat{\vec{L}}, \tag{12.2.42}$$

czyli moment pędu $\hat{\vec{L}}$ jest generatorem infinityzymalnych (bardzo małych) obrotów.

12.3 Wartości własne i funkcje własne (funkcje kuliste)

Załóżmy, jak we wcześniejszych rozważaniach, że operator Hamiltona $\hat{H}$ jest niezmienniczy względem obrotu, czyli

$$\hat{H} = \hat{H}'.$$

Dalsze rozważania będziemy prowadzić w układzie współrzędnych sferycznych. Przejście z układu kartezjańskiego do sferycznego dokonujemy przy pomocy następujących wzorów.

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi, \tag{12.3.1}$$

$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \tag{12.3.2}$$

$$z = r\cos\vartheta, \tag{12.3.3}$$

gdzie

$$0 \le \varphi < 2\pi \tag{12.3.4}$$

$$0 \le \vartheta \le \pi \tag{12.3.5}$$

$$0 \leq r \leq +\infty. \tag{12.3.6}$$

Po przejściu dostajemy poniższe wzory

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{12.3.7}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \tag{12.3.8}$$

Zapiszmy teraz równanie własne dla operatora $\hat{L}_z$.

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = m\hbar\Phi(\varphi).$$

We współrzędnych sferycznych przyjmuje ono postać

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar\Phi(\varphi). \tag{12.3.9}$$

Po uproszczeniu dostajemy równanie różniczkowe

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) - im\Phi(\varphi) = 0, \tag{12.3.10}$$

którego rozwiązaniem jest funkcja

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi}. \tag{12.3.11}$$

Ze względu na okresowość

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)},$$

stąd

$$e^{im2\pi} = 1,$$

czyli

$$\cos(2m\pi) + i\sin(2m\pi) = 1,$$

a stąd wynika, że

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{12.3.12}$$

czyli występuje tu zjawisko kwantowania i wartości własne $m\hbar$ są dyskretne. Wartość współczynnika A (z dokładnością do czynnika fazowego) możemy obliczyć z warunku normalizacyjnego

$$1 = \langle \Phi | \Phi \rangle = \int_0^{2\pi} |A|^2 e^{-im\varphi} e^{im\varphi} \mathrm{d}\varphi = |A|^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \Rightarrow \tag{12.3.13}$$

$$\Rightarrow 1 = 2\pi |A|^2 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \tag{12.3.14}$$

Funkcja własna operatora $\hat{L}_z$ jest postaci

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{12.3.15}$$

Udowodnijmy, że funkcje własne tworzą zbiór ortonormalny. Aby tego dowieść, wystarczy wykazać, że dla $n \neq m$ mamy $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = 0$

$$\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \int_0^{2\pi} \Phi_n^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) \mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\pi} \mathrm{d}\varphi =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i(m-n)} e^{i(m-n)\varphi} |_0^{2\pi} = 0.$$

Zbiór powyższych funkcji własnych $\{\Phi_m\}_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots}$ jest zbiorem zupełnym, to znaczy, że dowolną funkcję f zmiennej φ na przedziale $[0, 2\pi)$ można rozwinąć w tej bazie.

$$f(\varphi) = \sum_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots} a_m \Phi_m(\varphi). \tag{12.3.16}$$

Zapisując to w notacji Diraca

$$|f\rangle = \sum_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots} a_m |\Phi_m\rangle,$$

działając na obie strony bra $\langle \Phi_n |$

$$\langle \Phi_n | f \rangle = \sum_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots} a_m \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle,$$

i korzystając z ortonormalności bazy mamy

$$\langle \Phi_n | f \rangle = \sum_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots} a_m \delta_{mn} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a_n = \langle \Phi_n | f \rangle,$$

czyli

$$a_m = \langle \Phi_m | f \rangle = \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi') f(\varphi') \mathrm{d}\varphi'. \tag{12.3.17}$$

Wstawiamy to do wzoru (12.3.16) i mamy

$$f(\varphi) = \sum_{m=0,\pm1,\pm2,\ldots} a_m \Phi_m(\varphi) = \sum_m \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi') f(\varphi') \Phi_m(\varphi) \mathrm{d}\varphi' =$$

$$= \int_0^{2\pi} \sum_m \Phi_m^*(\varphi') f(\varphi') \Phi_m(\varphi) \mathrm{d}\varphi'.$$

Stąd wynika, że

$$\sum_m \Phi_m^*(\varphi') \Phi_m(\varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \tag{12.3.18}$$

Powyższe wyrażenie znane jest pod nazwą relacji domknięcia.
Zajmijmy się teraz operatorem kwadratu momentu pędu $\hat{L}^2$. Zapiszmy odpowiadające mu równanie własne.

$$\hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\vartheta, \varphi). \tag{12.3.19}$$

Ponieważ, jak wykazaliśmy wcześniej, operatory $\hat{L}_z$ i $\hat{L}^2$ komutują ze sobą, to przy braku degeneracji mają takie same funkcje własne. Stąd funkcja własna operatora $\hat{L}^2$ jest równa, z dokładnością do stałej, funkcji własnej operatora $\hat{L}_z$ wymnożonej przez część zależną od kąta ϑ

$$Y_{\lambda,m}(\vartheta,\varphi) = \Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta). \tag{12.3.20}$$

Wstawiając jawną postać operatora kwadratu momentu pędu $\hat{L}^2$ we współrzędnych sferycznych do równania własnego, mamy

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta) = \\ = \lambda\hbar^2\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta). \tag{12.3.21}$$

Po uporządkowaniu dochodzimy do postaci

$$\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta) = \\ = -\lambda\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta). \tag{12.3.22}$$

Korzystając z

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

wiemy, że

$$\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi_m(\varphi) = \frac{\partial}{\partial\varphi}(im\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}) = (im)^2\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} = \\ = -m^2\Phi_m(\varphi),$$

dlatego wolno nam zapisać równanie własne w nieco zmienionej postaci

$$\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta) = \\ = -\lambda\Phi_m(\varphi)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta). \tag{12.3.23}$$

Ponieważ nigdzie nie ma już różniczkowania po φ, wolno nam podzielić obie strony przez $\Phi_m(\varphi)$

$$\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta) = \\ = -\lambda\Theta_{\lambda,m}(\vartheta). \tag{12.3.24}$$

Przenosimy wszystko na lewą stronę

$$\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin(\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)-\frac{m^2}{\sin^2(\vartheta)}\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)+ \\ +\lambda\Theta_{\lambda,m}(\vartheta) = 0. \tag{12.3.25}$$

Po uporządkowaniu dostajemy

$$\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin(\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2(\vartheta)}\right)\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)=0. \tag{12.3.26}$$

Dokonajmy podstawienia

$$w=\cos(\vartheta) \tag{12.3.27}$$

i niech

$$\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)=F_{\lambda,m}(w). \tag{12.3.28}$$

Obliczmy potrzebne nam pochodne

$$\frac{d}{d\vartheta}\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)=\frac{dw}{d\vartheta}\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=-\sin(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w) \tag{12.3.29}$$

$$\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin(\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Theta_{\lambda,m}(\vartheta)=-\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin(\vartheta)\sin(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=$$

$$=-\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin^2(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=-\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{dw}{d\vartheta}\frac{d}{dw}\sin^2(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=$$

$$=\frac{1}{\sin(\vartheta)}\sin(\vartheta)\frac{d}{dw}\sin^2(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=\frac{d}{dw}\sin^2(\vartheta)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=\ddots.$$

Wiemy, że

$$\sin^2(\vartheta)=1-\cos^2(\vartheta)=1-w^2, \tag{12.3.30}$$

stąd

$$\ddots=\frac{d}{dw}(1-w^2)\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)=-2w\frac{d}{dw}F_{\lambda,m}(w)+(1-w^2)\frac{d^2}{dw^2}F_{\lambda,m}(w). \tag{12.3.31}$$

Podstawiamy to do równania i mamy

$$(1-w^2)F''_{\lambda,m}(w)-2wF'_{\lambda,m}(w)+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-w^2}\right)F_{\lambda,m}(w)=0. \tag{12.3.32}$$

Jeżeli $m=0$, dostajemy tak zwane *równanie Lagrange'a*

$$(1-w^2)F''_{\lambda,m}(w)-2wF'_{\lambda,m}(w)+\lambda F_{\lambda,m}(w)=0, \tag{12.3.33}$$

ponieważ $w=\cos(\vartheta)$ i $0\leq\vartheta\leq\pi$ to $-1\leq w\leq 1$. W tym przedziale równanie nie ma punktów osobliwych. Aby rozwiązać to równanie, posłużymy się metodą, której używaliśmy przy rozwiązywaniu równania Hermite'a. Załóżmy, że rozwiązanie ma postać szeregu

$$F=\sum_{k=0}^{+\infty}c_kw^k \tag{12.3.34}$$

a stąd

$$F'=\sum_{k=0}^{+\infty}kc_kw^{k-1} \tag{12.3.35}$$

$$F'' = \sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)c_k w^{k-2}. \tag{12.3.36}$$

Wstawiamy to do równania

$$\sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)c_k w^{k-2} - \sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)c_k w^k - \sum_{k=0}^{+\infty} 2kc_k w^k +$$

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \lambda c_k w^k = 0.$$

Możemy to zapisać jako

$$\sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)c_k w^{k-2} - \sum_{k=0}^{+\infty} (k(k-1) + 2k - \lambda)c_k w^k = 0. \tag{12.3.37}$$

Zauważmy, że

$$k(k-1) + 2k = k^2 - k + 2k = k^2 + k = k(k+1), \tag{12.3.38}$$

a stąd nasze równanie przyjmuje postać

$$\sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)c_k w^{k-2} - \sum_{k=0}^{+\infty} (k(k+1) - \lambda)c_k w^k = 0. \tag{12.3.39}$$

Przechodząc, tak jak przy równaniu Hermite'a, z k do $k+2$ w pierwszym członie, mamy

$$\sum_{k=0}^{+\infty} (k+2)(k+1)c_{k+2} w^k - \sum_{k=0}^{+\infty} (k(k+1) - \lambda)c_k w^k = 0. \tag{12.3.40}$$

Wciągając wszystko pod jedną, wspólną sumę, mamy

$$\sum_{k=0}^{+\infty} [(k+2)(k+1)c_{k+2} w^k - (k(k+1) - \lambda)c_k w^k] = 0, \tag{12.3.41}$$

czyli

$$\sum_{k=0}^{+\infty} [(k+2)(k+1)c_{k+2} - (k(k+1) - \lambda)c_k] w^k = 0. \tag{12.3.42}$$

Korzystając z powyższego wyrażenia, możemy napisać wzór rekurencyjny

$$c_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+1)(k+2)} c_k. \tag{12.3.43}$$

Dla $w = 1$ mamy

$$F = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k. \tag{12.3.44}$$

Kiedy k jest bardzo duże, to

$$\frac{c_{k+2}}{c_k} = \frac{k}{k+2}, \quad k \to +\infty, \tag{12.3.45}$$

ponieważ wolno nam wtedy pominąć λ.
Rozważmy szereg

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n}, \tag{12.3.46}$$

który jest szeregiem rozbieżnym. Stosunek wyrazu $n+2$-go do n-tego wynosi

$$\frac{x_{n+2}}{x_n} = \frac{n}{n+2}. \tag{12.3.47}$$

Stąd możemy stwierdzić, że nasza funkcja F również jest szeregiem rozbieżnym, czyli funkcja falowa jest nieskończona. Dlatego musimy urwać sumowanie na pewnym wyrazie. Niech istnieje liczba całkowita dodatnia l taka, że $c_{l+2} = 0$. Wtedy

$$0 = \frac{l(l+1) - \lambda}{(l+1)(l+2)} c_l, \tag{12.3.48}$$

a stąd

$$l(l+1) - \lambda = 0 \Rightarrow \tag{12.3.49}$$

$$\Rightarrow \lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{12.3.50}$$

w końcu otrzymujemy dyskretne wartości własne operatora $\hat{L}^2$ postaci

$$\lambda\hbar^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{12.3.51}$$

Wolno nam też zamienić oznaczenia

$$m = 0, \quad F_{\lambda,m}(w) = F_{l,m}(w). \tag{12.3.52}$$

Dla $m = 0$ nasza funkcja $F_{l,0}(w)$ jest proporcjonalna do *wielomianu Legendre'a*

$$F_{l,0}(w) \sim P_l(w). \tag{12.3.53}$$

Wielomiany Legendre'a zdefiniowane są *wzorem Rodriguesa*

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l. \tag{12.3.54}$$

Wypiszmy kilka pierwszych wielomianów Legendre'a

$$P_0(w) = 1,$$

$$P_1(w) = w,$$

$$P_2(w) = \frac{1}{2}(3w^2 - 1).$$

Można sprawdzić, że

$$P_l(1) = 1 \tag{12.3.55}$$

dla dowolnego l.
Ponadto

$$\int_{-1}^{+1} P_l(w)P_{l'}(w)\mathrm{d}w = \delta_{l,l'}\frac{2l+1}{2}. \tag{12.3.56}$$

Stąd możemy znaleźć unormowaną funkcję $F_{l,0}(w)$

$$F_{l,0}(w) = \sqrt{\frac{2}{2l+1}}P_l(w), \tag{12.3.57}$$

gdyż

$$\int_{-1}^{+1} F_{l,0}(w)F_{l',0}(w)\mathrm{d}w = \delta_{l,l'}. \tag{12.3.58}$$

Funkcja własna operatora $\hat{L}^2$ dla $m = 0$ jest postaci

$$Y_{l,0}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l,0}(\vartheta)\Phi_0(\varphi). \tag{12.3.59}$$

Ponieważ

$$\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \tag{12.3.60}$$

więc

$$Y_{l,0}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{2l+1}}P_l(\cos(\vartheta)). \tag{12.3.61}$$

Wielomiany Legendre'a $\{P_l(w)\}_{l=0,1,\ldots}$ tworzą zbiór zupełny na przedziale $[-1, 1]$, to znaczy, że dowolną funkcję na tym przedziale możemy rozwinąć w bazie wielomianów Legendre'a

$$f(w) = \sum_{l=0}^{+\infty} a_l P_l(w), \quad w \in [-1, 1]. \tag{12.3.62}$$

Zapiszmy to rozwinięcie w notacji Diraca

$$|f\rangle = \sum_{l=0}^{+\infty} a_l |P_l\rangle. \tag{12.3.63}$$

Aby wyznaczyć współczynniki a_l, działamy na obie strony powyższego wyrażenia bra $\langle P_{l'}|$ i mamy

$$\langle P_{l'}|f\rangle = \sum_{l=0}^{+\infty} a_l \langle P_{l'}|P_l\rangle, \tag{12.3.64}$$

czyli

$$\langle P_{l'}|f\rangle = \sum_{l=0}^{+\infty} a_l \delta_{l,l'}\frac{2l+1}{2}, \tag{12.3.65}$$

stąd

$$a_{l'} = \frac{2}{2l'+1}\langle P_{l'}|f\rangle. \tag{12.3.66}$$

Ostatecznie mamy

$$a_l = \frac{2}{2l+1}\int_{-1}^{+1} P_l(w')f(w')\mathrm{d}w' \tag{12.3.67}$$

Wstawiamy ten wzór do rozwinięcia i dostajemy

$$f(w) = \sum_{l=0}^{+\infty}\frac{2}{2l+1}\int_{-1}^{+1} P_l(w')f(w')\mathrm{d}w' P_l(w). \tag{12.3.68}$$

Po uporządkowaniu wyrazów mamy

$$f(w) = \int_{-1}^{+1}\left(\sum_{l=0}^{+\infty}\frac{2}{2l+1}P_l(w')P_l(w)\right)f(w')\mathrm{d}w'. \tag{12.3.69}$$

Z ostatniego wzoru wynika, że

$$\sum_{l=0}^{+\infty}\frac{2}{2l+1}P_l(w')P_l(w) = \delta(w'-w). \tag{12.3.70}$$

Jest to tzw. relacja domknięcia (relacja zupełności).
Wróćmy do naszego równania, ale tym razem rozważmy dowolne m, niekoniecznie równe zeru.

$$(1-w^2)F''_{\lambda,m} - 2wF'_{\lambda,m} + (\lambda - \frac{m^2}{1-w^2})F_{\lambda,m} = 0.$$

Wiedząc, że wartości własne zależą tylko od wartości l, a nie zależą od m (czyli są takie same dla $m = 0$ i $m \neq 0$) skorzystajmy z tego, że

$$\lambda = l(l+1)$$

i mamy

$$(1-w^2)F''_{l,m} - 2wF'_{l,m} + (l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2})F_{l,m} = 0. \tag{12.3.71}$$

Z rozwiązania Lagrange'a wiemy, że rozwiązanie tego równania jest proporcjonalne do *stowarzyszonej funkcji Legendre'a*

$$F_{l,m}(w) \sim P_l^{|m|}(w), \quad m \geq 0 \tag{12.3.72}$$

gdzie

$$m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l. \tag{12.3.73}$$

Dla danego m mamy $2l+1$ stowarzyszonych funkcji Legendre'a. Stowarzyszone funkcje Legendre'a możemy wyznaczyć za pomocą poniższego wzoru

$$P_l^{|m|}(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}}P_l(w). \tag{12.3.74}$$

Podsumowując

$$\Theta_{l,m}(\vartheta) \sim P_l^{|m|}(\cos\vartheta), \tag{12.3.75}$$

a stąd

$$Y_{l,m}(\vartheta,\varphi) = \Theta_{l,m}(\vartheta)\Phi_m(\varphi) \tag{12.3.76}$$

$$Y_{l,-m}(\vartheta,\varphi) = (-1)^m Y^*_{l,m}(\vartheta,\varphi), \tag{12.3.77}$$

gdzie $Y_{l,m}$ są to *funkcje kuliste*. Warunek normalizacyjny dla funkcji $Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ jest postaci

$$\int_{4\pi} Y^*_{l',m'}(\vartheta,\varphi)Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)\mathrm{d}\omega = \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}, \tag{12.3.78}$$

gdzie $\mathrm{d}\omega$ oznacza kąt bryłowy zdefiniowany poniższą relacją

$$\mathrm{d}\omega = \mathrm{d}\cos\vartheta\mathrm{d}\varphi. \tag{12.3.79}$$

Ostatecznie możemy zapisać równanie własne operatora $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{l,m}(\vartheta,\varphi), \tag{12.3.80}$$

gdzie $Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ jest funkcją własną odpowiadającą wartości własnej $l(l+1)\hbar^2$. Wartości własne wykazują $(2l+1)$-krotną degenerację ze względu na m, przy czym stopień degeneracji definiujemy jako ilość liniowo niezależnych funkcji własnych odpowiadających tej samej wartości własnej.

12.4 Sztywny rotator

Rotatorem sztywnym nazywamy ciało, które porusza się po powierzchni sfery o ustalonej średnicy. Niech to ciało ma masę μ i niech porusza się po powierzchni sfery o promieniu a. Aby znaleźć rozwiązanie tego problemu, musimy rozwiązać niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$\hat{H}\psi(\vartheta,\varphi) = E\psi(\vartheta,\varphi).$$

Ponieważ, nie ma żadnego potencjału, to Hamiltonian składa się z samego tylko operatora odpowiadającego energii kinetycznej.

$$\hat{V} = 0 \Rightarrow \hat{H} = \hat{T} \tag{12.4.1}$$

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2, \tag{12.4.2}$$

gdzie

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla.$$

Wiemy, że

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Przechodząc do współrzędnych sferycznych, mamy

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Z poprzedniego rozdziału wiemy, że

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

więc wolno nam napisać

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}, \tag{12.4.3}$$

a stąd

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}. \tag{12.4.4}$$

Z założenia wiemy, że u nas $r = a = const$, czyli w funkcji własnej nie ma zależności od r, a zatem pierwszy człon w Hamiltonianie równy jest zeru.

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2\mu a^2} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \tag{12.4.5}$$

gdzie $I = \mu a^2$ oznacza znany z mechaniki klasycznej moment bezwładności. Równanie Schrödingera

$$\hat{H}\psi(\vartheta, \varphi) = E\psi(\vartheta, \varphi)$$

dla tego problemu przyjmuje postać

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi(\vartheta, \varphi) = E\psi(\vartheta, \varphi). \tag{12.4.6}$$

Pamiętając zagadnienie własne operatora $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi),$$

wnioskujemy, że wartości (energie) własne rotatora sztywnego będą postaci

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \tag{12.4.7}$$

przy czym zależą one tylko od l, a nie zależą od m. Odpowiadające im funkcje własne natomiast będą postaci

$$\psi(\vartheta, \varphi) = Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, \quad m = -l, \ldots, l. \tag{12.4.8}$$

Wypiszmy kilka pierwszych wartości (energii) własnych i odpowiadające im funkcje własne.

$$l = 0 \Rightarrow E_0 \Rightarrow Y_{0,0}(\vartheta, \varphi).$$

W tym przypadku nie występuje degeneracja, a E_0 oznacza energię stanu podstawowego

$$l = 1 \Rightarrow E_1 \Rightarrow \begin{array}{l} Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{1,1}(\vartheta, \varphi). \end{array}$$

W tym przypadku mamy degeneracje trójkrotną.

$$l = 2 \Rightarrow E_2 \Rightarrow \begin{array}{l} Y_{2,-2}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{2,-1}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{2,0}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{2,1}(\vartheta, \varphi) \\ Y_{2,2}(\vartheta, \varphi), \end{array}$$

a w tym pięciokrotną.
Dla l-tego poziomu energetycznego mamy $(2l + 1)$-krotną degenerację.

12.5 Widmo pasmowe cząsteczki dwuatomowej

Wyrażenie opisujące wartości własne hamiltonianu rotatora sztywnego mogą być użyte do aproksymowania rotacyjnych poziomów energetycznych cząsteczki dwuatomowej. W pierwszym przybliżeniu wolno nam założyć (ignorując ruch oscylacyjny cząsteczki), że jest ona rodzajem sztywnego rotatora składającego się z dwóch atomów A i B znajdujących się w stałej odległości r_0 od siebie. Hamiltonian, tak jak dla rotatora sztywnego, będzie równy operatorowi energii kinetycznej i będzie dany wzorem

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \tag{12.5.1}$$

gdzie I oznacza moment bezwładności cząsteczki. Ponieważ jednak atomy A i B w ogólności mają różne masy, odpowiednio M_A i M_B, więc znajdują się w różnych odległościach od środka masy odpowiednio r_A i r_B. Zatem moment bezwładności I możemy zapisać jako

$$I = M_A r_A^2 + M_B r_B^2 = \mu r_0^2, \tag{12.5.2}$$

gdzie

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \tag{12.5.3}$$

jest masą zredukowaną. Rotacyjne poziomy energetyczne możemy wyrazić wzorem

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{12.5.4}$$

Przykładowo wartość $\frac{\hbar^2}{2I}$ w najniższym stanie elektronowym molekuły HCl jest równa w przybliżeniu $1.3 \cdot 10^{-3}$ eV. Poziomy odpowiadające przejściom pomiędzy kolejnym wartościami l leżą na tyle blisko siebie, że w praktyce dostajemy widmo ciągłe (pasmowe). W rzeczywistości czyste widma rotacyjne tego rodzaju leżą w rejonie podczerwieni i mikrofal. W ogólnym przypadku, aby uzyskać w miarę prawdziwe poziomy energetyczne cząsteczki, musimy rozważyć jej rotacje, oscylacje (tzn. oscylacyjne zmiany odległości pomiędzy atomami) i jej konfigurację elektronową.

Rozdział 13

Atom wodoru

13.1 Wartości własne i funkcje własne. Wielomiany Laguerre'a.

Najprostszym atomem jest atom wodoru. Zbudowany on jest z jądra atomowego, wokół którego krąży elektron. Jak wiadomo masa elektronu m_e jest dużo mniejsza od masy jądra atomowego m_j. Wprowadźmy, znaną z zagadnienia dwóch ciał z mechaniki klasycznej, masę zredukowaną μ:

$$\mu = \frac{m_j m_e}{m_j + m_e} \approx m_e. \tag{13.1.1}$$

Zapiszmy Hamiltonian dla tego problemu

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

przy czym

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{13.1.2}$$

gdzie $-e$ oznacza ładunek elementarny, a $+Ze$ jest ładunkiem jądra.
Operator $\hat{p}^2$ we współrzędnych sferycznych jest postaci

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

lub

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right). \tag{13.1.3}$$

Teraz możemy zapisać niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

w jawnej postaci we współrzędnych sferycznych

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(r,\vartheta,\varphi) = E\Psi(r,\vartheta,\varphi). \tag{13.1.4}$$

Wcześniej wykazaliśmy, że

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0,$$

czyli te operatory będą miały wspólne funkcje własne. Dlatego postulujemy, że

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \tag{13.1.5}$$

Podstawiamy to do równania Schrödingera i mamy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\right] R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = ER(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \tag{13.1.6}$$

Różniczkowanie po ϑ i po φ występuje tylko w członie $\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$. Zadziałajmy nim na $R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$:

$$\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \frac{R(r)}{\hbar^2 r^2}\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \frac{R(r)}{\hbar^2 r^2}\hbar^2 l(l+1)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) =$$

$$= \frac{l(l+1)}{r^2}R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \tag{13.1.7}$$

Wstawiamy to do równania Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\right] R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = ER(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \tag{13.1.8}$$

Ponieważ nie występuje już różniczkowanie po ϑ i po φ to wolno nam podzielić nasze równanie obustronnie przez $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\right] R(r) = ER(r). \tag{13.1.9}$$

Otrzymane przez nas równanie to tak zwane *równanie radialne*.
Dokonajmy podstawienia

$$R(r) = \frac{U(r)}{r} \Rightarrow U(r) = rR(r). \tag{13.1.10}$$

W celu uniknięcia nieoznaczoności musimy założyć, że

$$r = 0 \Rightarrow U(r) = 0. \tag{13.1.11}$$

Dokonajmy przejścia z $R(r)$ do $U(r)$ w pierwszym członie równania

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}R(r) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\frac{U(r)}{r} = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\left(\frac{U'(r)}{r} - \frac{U(r)}{r^2}\right) =$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(rU'(r) - U(r)) = \frac{1}{r^2}(U'(r) + rU''(r) - U'(r)) = \frac{1}{r^2}rU''(r) =$$

$$= \frac{U''(r)}{r} = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}U(r),$$

a więc

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}R(r) = \frac{U''(r)}{r} = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}U(r). \tag{13.1.12}$$

Wstawiamy to do równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{U(r)}{r} - \frac{Ze^2}{r}\frac{U(r)}{r} = E\frac{U(r)}{r}. \tag{13.1.13}$$

Mnożymy obie strony przez r

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}U(r) - \frac{Ze^2}{r}U(r) - EU(r) = 0. \tag{13.1.14}$$

Teraz mnożymy obie strony przez $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$

$$\frac{d^2}{dr^2}U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}U(r) + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r}U(r) - \frac{2\mu E}{\hbar^2}U(r) = 0. \tag{13.1.15}$$

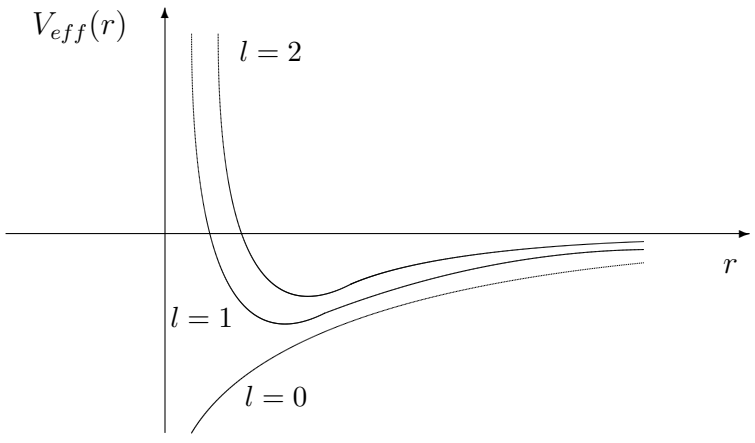
Wprowadźmy *potencjał efektywny* $V_{eff}(r)$

$$V_{eff}(r) = -\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r} + \frac{l(l+1)}{r^2}, \tag{13.1.16}$$

gdzie $\frac{l(l+1)}{r^2}$ to tak zwana *bariera odśrodkowa* (por. rys. na tej stronie). Po uwzględnieniu potencjału efektywnego równanie Schrödingera przyjmuje postać

$$\frac{d^2}{dr^2}U(r) + (\tilde{E} - V_{eff}(r))U(r) = 0, \tag{13.1.17}$$

gdzie $\tilde{E} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$. Energia atomu nie może być większa od zera, gdyż wtedy nie mamy stanów związanych.



Rys. 3 Potencjał efektywny

Zajmijmy się teraz rozwiązaniem równania radialnego (13.1.13)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}U(r)+(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{Ze^2}{r}-E)U(r)=0.$$

Mnożymy powyższe równanie obustronnie przez $\frac{1}{4E}$

$$-\frac{\hbar^2}{8\mu E}\frac{d^2}{dr^2}U(r)+(\frac{l(l+1)\hbar^2}{8\mu E r^2}-\frac{Ze^2}{4Er}-\frac{1}{4})U(r)=0 \tag{13.1.18}$$

Dokonajmy podstawienia

$$\rho=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}r. \tag{13.1.19}$$

Minus pod pierwiastkiem nie powoduje żadnych problemów, bo rozważamy stany związane, czyli $E<0$. Jeśli $r\geq 0$, to również $\rho\geq 0$. Korzystając z podstawienia, możemy napisać, że

$$\rho^2=-\frac{8\mu E}{\hbar^2}r^2\Rightarrow\frac{1}{\rho^2}=-\frac{\hbar^2}{8\mu E}\frac{1}{r^2}. \tag{13.1.20}$$

Obliczmy potrzebne nam różniczki

$$\frac{d}{dr}=\frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{d}{d\rho}, \tag{13.1.21}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}=\frac{d}{dr}\frac{d}{dr}=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{d}{d\rho}\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{d}{d\rho}=-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\frac{d^2}{d\rho^2}. \tag{13.1.22}$$

Oznaczmy

$$U(r)=U(\rho). \tag{13.1.23}$$

Zwróćmy uwagę, że $U(r)$ i $U(\rho)$ są w istocie różnymi funkcjami, oznaczonymi dla wygody tą samą literą. Wstawmy obliczone powyżej różniczki do równania (13.1.18), otrzymamy

$$\frac{d^2}{d\rho^2}U(\rho)+(-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{Ze^2}{4E}\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{1}{\rho}-\frac{1}{4})U(\rho)=0. \tag{13.1.24}$$

Wprowadźmy oznaczenie

$$\lambda=-\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{Ze^2}{4E}. \tag{13.1.25}$$

Wtedy nasze równanie przyjmuje postać

$$\frac{d^2}{d\rho^2}U(\rho)+(-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4})U(\rho)=0. \tag{13.1.26}$$

Rozważmy przypadki graniczne. Najpierw niech $\rho\to+\infty$. Wówczas wyrazy, w których pojawia się ρ^{-1} i ρ^{-2} możemy pominąć, gdyż dążą one do zera dla bardzo dużych ρ, i nasze równanie przyjmuje postać

$$\frac{d^2}{d\rho^2}U(\rho)-\frac{1}{4}U(\rho)=0. \tag{13.1.27}$$

Rozwiązanie jest postaci

$$U(\rho) = C_1 e^{\frac{\rho}{2}} + C_2 e^{-\frac{\rho}{2}}. \tag{13.1.28}$$

Członu $e^{\frac{\rho}{2}}$ nie można unormować i ze względów fizycznych go pomijamy. Stąd z dokładnością do stałej mamy

$$U(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}, \tag{13.1.29}$$

ostatecznie

$$\rho \to +\infty \Rightarrow U(\rho) \to e^{-\frac{\rho}{2}}. \tag{13.1.30}$$

Teraz rozważmy $\rho \to 0$. Człon w którym występuje ρ^{-2} rośnie na tyle szybko dla bardzo małych ρ, że pozostałe wyrazy możemy pominąć. Nasze równanie przyjmuje postać

$$\frac{d^2}{d\rho^2}U(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}U(\rho) = 0. \tag{13.1.31}$$

Postulujemy, że rozwiązanie jest postaci wielomianu, ale ponieważ $\rho << 1$ to wystarczy rozważyć tylko wyraz przy najniższej potędze w wielomianie, gdyż pozostałe są znacznie mniej znaczące. Stąd mamy

$$U(\rho) = a\rho^s. \tag{13.1.32}$$

Obliczmy potrzebne nam pochodne.

$$U'(\rho) = as\rho^{s-1} \tag{13.1.33}$$

$$U''(\rho) = as(s-1)\rho^{s-2}. \tag{13.1.34}$$

Podstawiamy to do równania i dostajemy

$$as(s-1)\rho^{s-2} - l(l+1)\rho^{s-2} = 0. \tag{13.1.35}$$

Stąd mamy równanie kwadratowe ze względu na s

$$s(s-1) = l(l+1). \tag{13.1.36}$$

Po rozwiązaniu otrzymujemy

$$s = -l \quad \text{lub} \quad s = l+1, \tag{13.1.37}$$

co daje nam

$$U(\rho) = \rho^{-l} \quad \text{lub} \quad U(\rho) = \rho^{l+1}. \tag{13.1.38}$$

Pamiętając założenia robione przy podstawieniu

$$\rho = 0 \Rightarrow U(\rho) = 0 \tag{13.1.39}$$

możemy wyeliminować rozwiązanie $U(\rho) = \rho^{-l}$, które powyższego warunku nigdy nie spełni. W końcu

$$\rho \to 0 \Rightarrow U(\rho) \to \rho^{l+1}. \tag{13.1.40}$$

Wróćmy teraz do naszego równania dla dowolnego ρ. Postulujemy, że rozwiązanie jest postaci

$$U(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}g(\rho), \tag{13.1.41}$$

gdzie

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^k. \tag{13.1.42}$$

Mamy

$$U(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l+1}. \tag{13.1.43}$$

Obliczamy pochodne

$$U'(\rho) = -\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l+1} + e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)\rho^{k+l} \tag{13.1.44}$$

$$\begin{aligned} U''(\rho) = \frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l+1} - \frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)\rho^{k+l} + \\ -\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)\rho^{k+l} + e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)(k+l)\rho^{k+l-1}. \end{aligned} \tag{13.1.45}$$

Wstawiamy to do równania (13.1.26) i mamy

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l+1} - e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)\rho^{k+l} + \\ +e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k(k+l+1)(k+l)\rho^{k+l-1} - e^{-\frac{\rho}{2}}l(l+1)\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l-1} + \\ +\lambda e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l} - \frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\rho^{k+l+1} = 0. \end{aligned} \tag{13.1.46}$$

Po uproszczeniu dochodzimy do równania

$$\sum_{k=0}^{+\infty}(\lambda - k - l - 1)c_k\rho^{k+l} + \sum_{k=0}^{+\infty} c_k[(k+l+1)(k+l) - l(l+1)]\rho^{k+l-1} = 0. \tag{13.1.47}$$

Możemy zwinąć wyrazy w drugim członie

$$(k+l+1)(k+l) - l(l+1) = k^2 + 2kl + l^2 + k + l - l^2 - l = k^2 + 2kl + k = k(k+2l+1) \tag{13.1.48}$$

i mamy

$$\sum_{k=0}^{+\infty}(\lambda - k - l - 1)c_k\rho^{k+l} + \sum_{k=0}^{+\infty} c_k k(k+2l+1)\rho^{k+l-1} = 0.$$

Podobnie jak przy oscylatorze harmonicznym i kwadracie momentu pędu, przechodzimy z k do $k+1$ w drugim członie i dostajemy

$$\sum_{k=0}^{+\infty}[(\lambda - k - l - 1)c_k + (k+1)(k+2l+2)c_{k+1}]\rho^{k+l} = 0. \tag{13.1.49}$$

Stąd możemy otrzymać wzór na współczynniki c_k

$$c_{k+1} = c_k \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)}. \tag{13.1.50}$$

Są to współczynniki wielomianu Laguerre'a, a zatem $g(\rho)$ jest wielomianem Laguerre'a. Ponieważ dla $\rho \to +\infty$ funkcja $U(\rho) \to +\infty$, a powinnna dążyć do zera aby można było ją unormować, to musimy ją urwać po pewnym wyrazie. Niech istnieje $k = n_r$ takie, że $c_{n_r+1} = 0$. Wówczas

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0 \Rightarrow \lambda = n_r + l + 1. \tag{13.1.51}$$

Wprowadźmy oznaczenie

$$n = n_r + l + 1 \tag{13.1.52}$$

i otrzymamy

$$\lambda = n. \tag{13.1.53}$$

Liczbę n nazywamy *główną liczbą kwantową*.
Korzystając z tego, że

$$\lambda = -\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{Ze^2}{4E}$$

i z tego, że

$$-\frac{1}{4E} = -\sqrt{\frac{1}{16E^2}},$$

możemy napisać, że

$$n = \lambda = -\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}\frac{Ze^2}{4E} = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{8\mu E}{16E^2}} = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{\mu}{2E}}. \tag{13.1.54}$$

Czyli

$$n = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{-\frac{\mu}{2E}}, \tag{13.1.55}$$

stąd

$$n^2 = \frac{Z^2e^4}{\hbar^2}(-\frac{\mu}{2E}) \Rightarrow \tag{13.1.56}$$

$$n^2 = -\frac{Z^2e^4\mu}{2E\hbar^2}. \tag{13.1.57}$$

W końcu możemy wyznaczyć wartość własną energii E_n:

$$E_n = -\frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{13.1.58}$$

Wprowadźmy oznaczenia

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c} \tag{13.1.59}$$

i

$$E_H = Rhc = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}, \tag{13.1.60}$$

gdzie R nazywamy *stałą Rydberga*, a E_H jest energią stanu podstawowego atomu wodoru. Wówczas mamy

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_H. \tag{13.1.61}$$

Powyższy wzór zgadza się w miarę dokładnie z wynikami doświadczalnymi, nie tłumaczy jednak struktury subtelnej poziomów energetycznych i widma, pochodzących od relatywistycznej zależności masy elektronu od jego prędkości i spinu elektronu. Zależności te dostajemy w wyniku rozwiązania relatywistycznego równania Diraca, którym jednak nie będziemy się zajmować.
Nasz wielomian $\rho^{l+1} g(\rho)$, zależny od dwóch całkowitych liczb n i l, przy czym

$$l = 0, 1, 2, \ldots, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \quad n > l. \tag{13.1.62}$$

Jest to tak zwany *stowarzyszony wielomian Laguerre'a* $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ stopnia $n + l - 2l - 1 = n - l - 1 = n_r$. Wielomian Laguerre'a stopnia q (czyli wielomian Laguerre'a stopnia $q - 0$) określony jest wzorem Rodrigueza

$$L_q(\rho) = e^{\rho} \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}). \tag{13.1.63}$$

Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a związane są z wielomianami Laguerre'a poprzez wzór

$$L_q^p(\rho) = \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho). \tag{13.1.64}$$

Znając funkcję $U(\rho) = U_{n,l}(\rho)$, możemy wyznaczyć $U_{n,l}(r)$, a stąd funkcję radialną $R_{n,l}(r)$, która, co można wykazać, przecina oś r w n_r punktach.Mamy już pełną funkcję falową atomu wodoru

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \tag{13.1.65}$$

Zakładamy, że jest ona unormowana, tzn.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_{n,l,m}(x, y, z)|^2 \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = 1, \tag{13.1.66}$$

gdzie

$$\mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = r^2 \sin(\vartheta) \, \mathrm{d}r \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi = r^2 \, \mathrm{d}r \, \mathrm{d}\Omega. \tag{13.1.67}$$

Możemy przepisać warunek normalizacyjny w postaci

$$1 = \int_{4\pi} Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \, \mathrm{d}\Omega \int_0^{+\infty} r^2 R_{n,l}^2(r) \, \mathrm{d}r. \tag{13.1.68}$$

Możemy wprowadzić wielkość

$$D(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) \tag{13.1.69}$$

zwaną *radialną gęstością prawdopodobieństwa*.

Dla określonego n mamy

$$n = 1, 2, 3, \ldots \tag{13.1.70}$$

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{13.1.71}$$

$$l = 0, 1, \ldots, n-1 \tag{13.1.72}$$

$$m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l, \tag{13.1.73}$$

gdzie n nazywamy *główną liczbą kwantową*, l nazywamy *orbitalną liczbą kwantową*, a m nazywamy *magnetyczną liczbą kwantową*.
Wartości (energie) własne atomu wodoru, poza energią stanu podstawowego, są zdegenerowane. Wynika to z faktu, że E_n nie zależy od l, ani od m. Ponieważ każdemu l odpowiada $2l+1$ niezależnych liniowo funkcji własnych, a każdemu n odpowiada l liniowo niezależnych funkcji własnych to danemu n odpowiada

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{13.1.74}$$

niezależnych liniowo funkcji własnych. Wypiszmy kilka pierwszych wartości własnych i odpowiadających im funkcji własnych (niezależnych liniowo):

$$E_1\ ,\ \Psi_{100}$$

$$E_2\ ,\ \begin{cases} \Psi_{200} \\ \Psi_{21-1}, \Psi_{210}, \Psi_{211} \end{cases}$$

$$E_3\ ,\ \begin{cases} \Psi_{300} \\ \Psi_{31-1}, \Psi_{310}, \Psi_{311} \\ \Psi_{32-2}, \Psi_{32-1}, \Psi_{320}, \Psi_{321}, \Psi_{322}. \end{cases}$$

Jak widać z powyższych przykładów, zgodnie ze wzorem każdej wartości własnej E_n odpowiada n^2 niezależnych liniowo funkcji własnych.

13.2 Dyskusja otrzymanych wyników

Można wykazać, że funkcja falowa opisując stan podstawowy atomu wodoru Ψ_{100} jest proporcjonalna do $e^{-\frac{r}{c}}$, gdzie c jest pewną stałą. Wnioskujemy stąd, że w teorii Schrödingera atom ma symetrię sferyczną, w przeciwieństwie do modelu atomu wodoru Bohra, który jest płaski. Łatwo możemy zauważyć, że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu jest różna od zera dla $r = 0$ i szybko maleje wraz ze wzrostem r. Najbardziej prawdopodobna odległość od jądra (zazwyczaj przyjmuje się, że jest to obszar w którym prawdopodobieństwo znalezienia elektronu $\geq 0,9$) równa jest promieniowi pierwszej orbity Bohra.
Dla stanów wzbudzonych typu Ψ_{n00} funkcje falowe mają symetrię sferyczną, natomiast wraz ze wzrostem l funkcje falowe coraz mocniej zależą od kątów. Przy dużych wartościach liczb kwantowych n i l opis kwantowo mechaniczny wykazuje duże podobieństwo do modelu Bohra-Sommerfelda.
Uogólniając można powiedzieć, że główna liczba kwantowa n określa rozmiary atomu,

orbitalna liczba kwantowa l określa kształt atomu, natomiast magnetyczna liczba kwantowa m określa orientację atomu w przestrzeni (gdy dany jest kierunek pola magnetycznego).

Rozdział 14

Notacja Diraca

Zapiszmy iloczyn skalarny dwóch dowolnych funkcji (wektorów) należących do przestrzeni L^2

$$\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle \tag{14.1}$$

w myśl konwencji zwanej notacją Diraca ten iloczyn składa się z dwóch części, z bra $\langle\varphi_n|$ i z keta $|\varphi_m\rangle$. Bra może się połączyć z ketem tworząc w ten sposób iloczyn skalarny (braket). Bra i kety mogą się łączyć również w inny sposób tworząc w ten sposób np. iloczyny tensorowe.
Niech mamy dany iloczyn skalarny

$$\langle\varphi_1+\varphi_2|\varphi_3+\varphi_4\rangle = \langle\varphi_1|\varphi_3\rangle + \langle\varphi_1|\varphi_4\rangle + \langle\varphi_2|\varphi_3\rangle + \langle\varphi_2|\varphi_4\rangle. \tag{14.2}$$

W notacji Diraca ten iloczyn skalarny możemy zapisać jako

$$(\langle\varphi_1| + \langle\varphi_2|)(|\varphi_3\rangle + |\varphi_4\rangle) \tag{14.3}$$

co można prosto wykazać, ponieważ

$$(\langle\varphi_1| + \langle\varphi_2|)(|\varphi_3\rangle + |\varphi_4\rangle) = \langle\varphi_1|\varphi_3\rangle + \langle\varphi_1|\varphi_4\rangle + \langle\varphi_2|\varphi_3\rangle + \langle\varphi_2|\varphi_4\rangle =$$

$$= \langle\varphi_1+\varphi_2|\varphi_3+\varphi_4\rangle.$$

Teraz sprawdźmy, czym jest wyrażenie powstałe z połączenia ketu z bra postaci

$$|\varphi_1\rangle\langle\varphi_2|. \tag{14.4}$$

Zadziałajmy na nie ketem $|\varphi_3\rangle$

$$(|\varphi_1\rangle\langle\varphi_2|)|\varphi_3\rangle = |\varphi_1\rangle(\langle\varphi_2|\varphi_3\rangle) \tag{14.5}$$

Braket $\langle\varphi_2|\varphi_3\rangle$ jest liczbą, czyli $|\varphi_1\rangle\langle\varphi_2|$ jest operatorem, będącym rzutem na kierunek wyznaczany przez wektor $|\varphi_1\rangle$.
Aby pokazać przykład zastosowania notacji Diraca obliczymy współczynniki rozwinięcia funkcji w bazie.

Weźmy bazę zupełną w przestrzeni L^2 $\{\varphi_n\}_{n=0,\ldots,+\infty}$. Dowolna funkcja $\psi(x)$ z tej przestrzeni może zostać rozwinięta w tej bazie jako:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n |\varphi_n\rangle. \tag{14.6}$$

Działamy na obie strony bra $\langle\varphi_m|$ i dostajemy

$$\langle\varphi_m|\psi\rangle = \langle\varphi_m| \sum_{n=0}^{+\infty} a_n |\varphi_n\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \delta_{mn}. \tag{14.7}$$

To prowadzi do następującego wyniku:

$$a_m = \langle\varphi_m|\psi\rangle. \tag{14.8}$$

Tak więc rozwinięcie funkcji $\psi(x)$ możemy zapisać jako

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \langle\varphi_n|\psi\rangle \varphi_n(x). \tag{14.9}$$

Zapiszmy to w notacji Diraca

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \langle\varphi_n|\psi\rangle |\varphi_n\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} (|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|)|\psi\rangle. \tag{14.10}$$

Stąd $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ jest operatorem identycznościowym $\hat{I}$

$$\hat{I} = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|. \tag{14.11}$$

Rozdział 15

Funkcja uogólniona Delta Diraca.

W swoich pracach wielki angielski fizyk teoretyk Paul Adrien Maurice Dirac wprowadził nową funkcję oznaczaną przez $\delta(x)$, nazwaną później funkcją delta Diraca. Jest ona zdefiniowana następująco:

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \neq x_0 \\ +\infty & \text{dla } x = x_0 \end{cases} \tag{15.1}$$

oraz

$$\int_a^b \delta(x - x_0) f(x)\, \mathrm{d}x = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \notin [a, b] \\ \frac{1}{2} f(x_0) & \text{dla } x_0 = a \text{ lub } x_0 = b \\ f(x_0) & \text{dla } x_0 \in (a, b), \end{cases} \tag{15.2}$$

przy czym zakładamy, że $b > a$.
Jedną z ważniejszych własności funkcji Diraca jest fakt, że

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, \mathrm{d}x = 1. \tag{15.3}$$

Zajmijmy się teraz kilkoma związkami spełnianymi przez funkcję δ. Po pierwsze, jest ona funkcją parzystą, tzn.

$$\delta(x) = \delta(-x). \tag{15.4}$$

W prosty sposób możemy dowieść, że

$$\delta(cx) = \frac{1}{|c|}\delta(x), \quad c = const. \tag{15.5}$$

Ponieważ funkcja delta Diraca $\delta(x)$ jest tzw. funkcją uogólnioną, czyli mającą sens dopiero w działaniu na inną funkcję, to powyższą równość należy rozumieć jako

$$\int_a^b f(x)\delta(cx)\, \mathrm{d}x = \frac{1}{|c|} \int_a^b f(x)\delta(x)\, \mathrm{d}x = \frac{1}{|c|} f(0). \tag{15.6}$$

Wyjdźmy z lewej strony powyższego wzoru. Korzystając z parzystości funkcji $\delta(x)$, dokonajmy podstawienia

$$y = |c|x \Rightarrow \mathrm{d}x = \frac{1}{|c|}\mathrm{d}y. \tag{15.7}$$

Teraz wolno nam napisać, że

$$\int_a^b f(x)\delta(cx)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{|c|}\int_a^b f(\frac{y}{|c|})\delta(y)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{|c|}f(0). \tag{15.8}$$

Teraz wykażemy, że

$$x\delta(x) = 0. \tag{15.9}$$

Jak już wiemy, znaczy to, że musimy udowodnić wzór postaci

$$\int_a^b f(x)x\delta(x)\,\mathrm{d}x = 0 \tag{15.10}$$

Wprowadźmy funcję $g(x)$ postaci

$$g(x) = xf(x) \Rightarrow g(0) = 0. \tag{15.11}$$

To pozwala nam napisać, że

$$\int_a^b f(x)x\delta(x)\,\mathrm{d}x = \int_a^b g(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x = g(0) = 0. \tag{15.12}$$

Zajmijmy się teraz dowodem wzoru

$$\delta(x) = \frac{d}{dx}H(x), \tag{15.13}$$

przy czym $H(x)$ oznacza funkcję Heaviside'a zdefiniowaną jako

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0, \\ \frac{1}{2} & \text{dla } x = 0, \\ 1 & \text{dla } x > 0. \end{cases} \tag{15.14}$$

Skonstruujmy funkcję postaci

$$\Theta(x) = \int_{-\infty}^{x} \delta(x')\,\mathrm{d}x'. \tag{15.15}$$

Z podanych wcześniej wiadomości wynika, że funkcja ta spełnia definicję funkcji Heaviside'a, czyli że

$$\Theta(x) = H(x). \tag{15.16}$$

Z podstaw rachunku różniczkowego i całkowego pamiętamy, że

$$F(x) = \int_{x_0}^{x} g(z)\,\mathrm{d}z \Rightarrow g(x) = \frac{d}{dx}F(x), \tag{15.17}$$

a stąd wynika, że

$$\delta(x) = \frac{d}{dx}H(x).$$

Zajmijmy się następną własnością. Niech $f(x)$ będzie funkcją mającą jedno miejsce zerowe w punkcie $x = x_0$. Rozwińmy tą funkcję w otoczeniu miejsca zerowego w szereg z dokładnością do drugiego wyrazu, czyli

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0). \tag{15.18}$$

Wiemy, że $f(x_0) = 0$ i stąd

$$f(x) = f'(x_0)(x - x_0). \tag{15.19}$$

Ponieważ $f'(x_0)$ jest liczbą to oznaczmy ją przez c, a $x - x_0$ oznaczmy przez y. Stąd mamy

$$f(x) = cy. \tag{15.20}$$

Obliczmy teraz wartość $\delta(f(x))$ korzystając z

$$\delta(f(x)) = \delta(cy) = \frac{1}{|c|}\delta(y) = \frac{\delta(x - x_0)}{|f'(x_0)|}. \tag{15.21}$$

Tak więc mamy następną własność funkcji $\delta(x)$:

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x - x_0)}{|f'(x_0)|}. \tag{15.22}$$

Można wykazać, że jeśli funkcja $f(x)$ ma n jednokrotnych pierwiastków to jest prawdziwe

$$\delta(f(x)) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}. \tag{15.23}$$

Rozdział 16

Metody przybliżone

16.1 Rachunek zaburzeń dla stanów niezdegenerowanych

Rachunek zaburzeń stosujemy w celu przybliżonego rozwiązania zagadnienia postaci

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \tag{16.1.1}$$

przy czym

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}', \quad \lambda \in C, \tag{16.1.2}$$

gdzie $\hat{H}_0$ oznacza niezaburzoną część operatora Hamiltona, spełniającą niezależne od czasu równanie Schrodingera

$$\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}, \tag{16.1.3}$$

którego rozwiązanie znamy, natomiast $\hat{H}'$ oznacza niewielkie zaburzenie. Możemy napisać

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\Psi_n = E_n\Psi_n. \tag{16.1.4}$$

Rozwińmy E_n i Ψ_n w szereg

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \ldots, \tag{16.1.5}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \tag{16.1.6}$$

Podstawiamy te rozwinięcia i dostajemy

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')(\Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \ldots) =$$

$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \ldots). \tag{16.1.7}$$

Porównując wyrazy przy tych samych potęgach λ, mamy

$$\lambda^0 \ : \ \hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^1 \ : \ \hat{H}_0\Psi_n^{(1)} + \hat{H}'\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^2 \,:\, \hat{H}_0\Psi_n^{(2)} + \hat{H}'\Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)}.$$

Przepiszmy wyrazy przy pierwszej potędze λ, korzystając z notacji Diraca

$$\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle \tag{16.1.8}$$

i wymnożmy obustronnie przez $\Psi_n^{(0)}$

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = \langle\Psi_n^{(0)}|E_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle\Psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle.$$

Wyciągamy stałe przed iloczyn skalarny i stąd

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle.$$

Korzystając z hermitowskości operatora $\hat{H}_0$, możemy napisać

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle = \langle\hat{H}_0\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle.$$

Wstawiając powyższy wynik do równania, mamy:

$$E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle,$$

a stąd

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \tag{16.1.9}$$

Ponieważ funkcje bazy są ortonormalne to

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{nk}. \tag{16.1.10}$$

Korzystając z powyższej własności, wolno nam napisać

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}\delta_{nn}. \tag{16.1.11}$$

Oznaczmy

$$\langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = H'_{nn}, \tag{16.1.12}$$

gdzie H'_{nn} oznacza element macierzowy operatora zaburzenia w stanie niezaburzonym. Tak więc mamy wzór na poprawkę pierwszego rzędu do energii $E_n^{(1)}$

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}. \tag{16.1.13}$$

Aby wyznaczyć poprawkę drugiego rzędu, wymnożymy wyrazy przy drugiej potędze λ przez $\Psi_n^{(0)}$. Przeprowadzając analogiczne rachunki jak powyżej, możemy w prosty sposób dojść do poniższego wyrażenia

$$E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + \\ + E_n^{(2)}\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \tag{16.1.14}$$

W końcu dochodzimy do wyrażenia na poprawkę drugiego rzędu do energii $E_n^{(2)}$

$$E_n^{(2)} = \langle\Psi_n^{(0)}|\hat{H}' - E_n^{(1)}|\Psi_n^{(1)}\rangle. \tag{16.1.15}$$

Jak widać nie jest to jeszcze wzór, który nadaje się do natychmiastowego zastosowania, ponieważ nie znamy jawnej postaci funkcji $\Psi_n^{(1)}$. Korzystając z zupełności bazy $\{\Psi_n^{(0)}\}_{n=0,\ldots}$ możemy rozwinąć w niej dowolną funkcję z przestrzeni L^2 , czyli też funkcję $\Psi_n^{(1)}$. Zapiszmy to rozwinięcie

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}\Psi_k^{(0)}. \tag{16.1.16}$$

Przepisujemy powyższe wyrażenie w notacji Diraca

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}|\Psi_k^{(0)}\rangle. \tag{16.1.17}$$

Napiszmy raz jeszcze wyrazy przy pierwszej potędze λ, korzystając z notacji Diraca

$$\hat{H}_0|\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \tag{16.1.18}$$

Wstawmy funkcję $\Psi_n^{(1)}$ rozwiniętą w bazie $\{\Psi_n^{(0)}\}_{n=0,\ldots}$:

$$\sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}\hat{H}_0|\Psi_k^{(0)}\rangle + \hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}E_n^{(0)}|\Psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \tag{16.1.19}$$

Ostatnie równanie wymnóżmy skalarnie przez $\Psi_l^{(0)}$:

$$\sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}\langle\Psi_l^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_k^{(0)}\rangle + \langle\Psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk}E_n^{(0)}\langle\Psi_l^{(0)}|\Psi_k^{(0)}\rangle +$$

$$+E_n^{(1)}\langle\Psi_l^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle. \tag{16.1.20}$$

Korzystając z ortonormalności funkcji bazowych (tzn. $\langle\Psi_n^{(0)}|\Psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{nk}$) i oznaczając przez H'_{ln} iloczyn $\langle\Psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_n^{(0)}\rangle$, otrzymujemy

$$\sum_k a_{nk}E_k^{(0)}\delta_{lk} + H'_{ln} = a_{nl}E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\delta_{ln}. \tag{16.1.21}$$

Z kolei korzystając z delty Kroneckera δ_{lk} pozbywamy się sumowania po k i możemy napisać

$$a_{nl}E_l^{(0)} + H'_{ln} = a_{nl}E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\delta_{ln}. \tag{16.1.22}$$

Przekształcając ostatnie równanie otrzymujemy:

$$a_{nl}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) + H'_{ln} = E_n^{(1)}\delta_{ln} \tag{16.1.23}$$

Teraz musimy rozważyć dwa przypadki. W pierwszym niech $n = l$. Wówczas dochodzimy do wyniku

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}, \tag{16.1.24}$$

który udało nam się uzyskać już wcześniej. Teraz sprawdzimy, co dostajemy dla $n \neq l$. Widać od razu, że możemy stąd wyliczyć wartość współczynnika a_{nl}:

$$a_{nl} = \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}. \tag{16.1.25}$$

Przyjmujemy, że $a_{nn} = 0$.
Przepiszmy ponownie wyznaczoną wcześniej postać wyrażenia opisującego poprawkę drugiego rzędu do energii

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle.$$

Wstawiamy rozwinięcie funkcji $\Psi_n^{(1)}$ i dostajemy

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk} | \Psi_k^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk} | \Psi_k^{(0)} \rangle. \tag{16.1.26}$$

W wyniku prostych przekształceń dochodzimy do postaci

$$E_n^{(2)} = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk} H'_{nk} - E_n^{(1)} \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk} \delta_{nk}. \tag{16.1.27}$$

Wiemy jednak, że $E_n^{(1)} = H'_{nn}$, czyli

$$E_n^{(2)} = \sum_{k=0}^{+\infty} a_{nk} H'_{nk} - \sum_{k=0}^{+\infty} H'_{nn} a_{nk} \delta_{nk}. \tag{16.1.28}$$

Wstawiamy obliczone wcześniej

$$a_{nl} = \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}$$

i mamy

$$E_n^{(2)} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \delta_{nk} =$$

$$= \sum_{k}{}' \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \tag{16.1.29}$$

gdzie znak prim przy sumie po k oznacza sumę po wszystkich k takich, że $k \neq n$.
Wiemy, że

$$H'_{kn} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

oraz

$$H'_{nk} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_k^{(0)} \rangle = (\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle)^* = (H'_{kn})^*,$$

więc

$$H'_{kn} H'_{nk} = H'_{kn} (H'_{kn})^* = |H'_{kn}|^2. \tag{16.1.30}$$

Wstawiając powyższe wyniki, otrzymujemy końcowy wzór na poprawkę drugiego rzędu do energii

$$E_n^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{16.1.31}$$

16.2 Rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych

W dalszym ciągu zajmujemy się stanami stacjonarnymi, jednakże teraz mamy poziomy zdegenerowane, tzn. jednej wartości własnej energii odpowiada więcej niż jedna funkcja falowa. Zapiszmy niezależne od czasu równanie Schrödingera dla α-krotnej degeneracji n-tego poziomu energetycznego.

$$\hat{H}_0\Psi'^{(0)}_{nr} = E^{(0)}_n\Psi'^{(0)}_{nr}, \qquad r = 1, \ldots, \alpha_n. \tag{16.2.1}$$

W ogólności:

$$\langle\Psi'^{(0)}_{nr}|\Psi'^{(0)}_{ns}\rangle \neq 0, \quad r \neq s, \tag{16.2.2}$$

ale zbiór $\{\Psi'^{(0)}_{ns\ s=1,\ldots,\alpha_n}\}$ jest liniowo niezależny, czyli przez proces ortonormalizacji możemy przejść do zbioru $\{\Psi^{(0)}_{ns\ s=1,\ldots,\alpha_n}\}$, takiego, że:

$$\langle\Psi^{(0)}_{nr}|\Psi^{(0)}_{ns}\rangle = \delta_{sr}. \tag{16.2.3}$$

Dowolną funkcję z tego zbioru możemy zapisać jako

$$\Psi^{(0)}_{ns} = \sum_k a_{sk}\Psi'^{(0)}_{nk}. \tag{16.2.4}$$

W prosty sposób możemy wykazać, że taka funkcja również spełnia równanie Schrödingera:

$$\hat{H}_0\Psi^{(0)}_{ns} = \hat{H}_0\sum_k a_{sk}\Psi'^{(0)}_{nk} = \sum_k a_{sk}\hat{H}_0\Psi'^{(0)}_{nk} = \sum_k a_{sk}E^{(0)}_n\Psi'^{(0)}_{nk} =$$

$$= E^{(0)}_n\sum_k a_{sk}\Psi'^{(0)}_{nk} = E^{(0)}_n\Psi^{(0)}_{ns}$$

Przyjmujemy, że funkcje odpowiadające różnym wartościom własnym są do siebie wzajemnie ortogonalne, to znaczy:

$$\langle\Psi^{(0)}_{mr}|\Psi^{(0)}_{ns}\rangle = 0, \quad m \neq n, \quad E_m \neq E_n. \tag{16.5}$$

Problem, który chcemy rozwiązać możemy zapisać:

$$\hat{H}\Psi_{nr} = E_{nr}\Psi_{nr}$$

gdzie

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}', \quad \lambda \in C,$$

przy czym $\hat{H}'$ oznacza wprowadzane zaburzenie.
Kiedy $\lambda \to 0$ (czyli zaburzenie jest bardzo małe) to

$$E_{nr} \to E^{(0)}_{nr} = E^{(0)}_n$$

$$\Psi_{nr} \to \chi^{(0)}_{nr} \tag{16.6}$$

gdzie $\chi^{(0)}_{nr}$ jest kombinacją liniową funkcji bazowych:

$$\chi^{(0)}_{nr} = \sum_s c_{rs}\Psi^{(0)}_{ns}. \tag{16.2.7}$$

Rozwijając E_{nr} i Ψ_{nr} w szereg dostajemy:

$$E_{nr} = E_n^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \dots \tag{16.8}$$

$$\Psi_{nr} = \chi_{nr}^{(0)} + \lambda \Psi_{nr}^{(1)} + \dots \tag{16.9}$$

Wstawiając wyrażenia opisujące $\hat{H}$, E_{nr} i Ψ_{nr} do niezależnego od czasu równania Schrodingera

$$\hat{H}\Psi_{nr} = E_{nr}\Psi_{nr},$$

dostajemy:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')(\chi_{nr}^{(0)} + \lambda\Psi_{nr}^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \dots)(\chi_{nr}^{(0)} + \lambda\Psi_{nr}^{(1)} + \dots).$$

Grupując wyrazy przy tych samych potęgach λ, otrzymujemy:

$$\lambda^0 \ : \ \hat{H}_0\chi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)}\chi_{nr}^{(0)} \tag{16.10}$$

$$\lambda^1 \ : \ \hat{H}_0\Psi_{nr}^{(1)} + \hat{H}'\chi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_{nr}^{(1)} + E_{nr}^{(1)}\chi_{nr}^{(0)}. \tag{16.11}$$

Przekształcając wyrazy przy pierwszej potędze λ, otrzymujemy:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi_{nr}^{(1)} + (\hat{H}' - E_{nr}^{(1)})\chi_{nr}^{(0)} = 0.$$

Korzystając z tego, że baza $\{\Psi_{ns}^{(0)}\}_{s=1,\dots,\alpha_n}^{n=1,\dots}$ jest bazą zupełną w przestrzeni L^2, możemy zapisać $\Psi_{nr}^{(1)}$ jako:

$$\Psi_{nr}^{(1)} = \sum_{k,s} a_{nrks}\Psi_{ks}^{(0)}. \tag{16.2.12}$$

Ponadto wiemy, że

$$\chi_{nr}^{(0)} = \sum_s c_{rs}\Psi_{ns}^{(0)}.$$

Stąd

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\sum_{k,s} a_{nrks}\Psi_{ks}^{(0)} + (\hat{H}' - E_{nr}^{(1)})\sum_s c_{rs}\Psi_{ns}^{(0)} = 0. \tag{16.13}$$

Mnożymy skalarnie równanie przez $\Psi_{nq}^{(0)}$, gdzie $q = 1, \dots, \alpha_n$

$$\langle\Psi_{nq}^{(0)}|(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\sum_{k,s} a_{nrks}|\Psi_{ks}^{(0)}\rangle + \langle\Psi_{nq}^{(0)}|(\hat{H}' - E_{nr}^{(1)})\sum_s c_{rs}|\Psi_{ns}^{(0)}\rangle = 0.$$

Korzystamy z równania własnego

$$\hat{H}_0\Psi_{ks}^{(0)} = E_k^{(0)}\Psi_{ks}^{(0)},$$

czyli

$$\sum_{k,s} a_{nrks}(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\Psi_{nq}^{(0)}|\Psi_{ks}^{(0)}\rangle + \sum_s c_{rs}\langle\Psi_{nq}^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_{ns}^{(0)}\rangle -$$

$$- \sum_s c_{rs}E_{nr}^{(1)}\langle\Psi_{nq}^{(0)}|\Psi_{ns}^{(0)}\rangle = 0. \tag{16.2.14}$$

Jak widać pierwszy człon znika, ponieważ dla $k = n$ różnica energii $E_k^{(0)} - E_n^{(0)}$ jest równa zeru, natomiast jeżeli $k \neq n$, to z ortogonalności funkcji bazowych wynika, że ich iloczyn skalarny wynosi zero. Korzystając z tego, że

$$\langle \Psi_{nq}^{(0)} | \Psi_{ns}^{(0)} \rangle = \delta_{qs}$$

i oznaczając $\langle \Psi_{nq}^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_{ns}^{(0)} \rangle$ przez $H'_{nq,ns}$ (jest to element macierzowy operatora zaburzenia pomiędzy stanami niezaburzonymi), dochodzimy do wyrażenia

$$\sum_{s=1}^{\alpha} c_{sr}(H'_{nq,ns} - E_{nr}^{(1)}\delta_{qs}) = 0, \quad q = 1, \ldots, \alpha_n.$$

Warunkiem nietrywialności rozwiązań tego układu równań jest

$$det|(H'_{nq,ns} - E_{nr}^{(1)}\delta_{qs})| = 0. \tag{16.2.15}$$

Jest to tak zwane równanie wiekowe (równanie sekularne). Rozwiązując je, dostajemy rozwiązania na $E_{nr}^{(1)}$, przy r przebiegającym od 1 do α_n. Jeżeli wszystkie $E_{nr}^{(1)}$ będą od siebie różne, to degeneracja zostanie usunięta całkowicie.
Aby pokazać jak stosować tą metodę, rozważymy teraz przypadek degeneracji dwukrotnej. Mamy:

$$\hat{H}_0 \Psi_1^{(0)} = E^{(0)} \Psi_1^{(0)},$$
$$\hat{H}_0 \Psi_2^{(0)} = E^{(0)} \Psi_2^{(0)}.$$

Korzystając z wyprowadzonych wcześniej wzorów wolno nam napisać

$$\begin{cases} c_{1r}(H'_{11} - E_r^{(1)}) + c_{2r}H'_{12} = 0, \\ c_{1r}H'_{21} + c_{2r}(H'_{22} - E_r^{(1)}) = 0. \end{cases}$$

Aby ten układ równań miał rozwiązania nietrywialne, jego wyznacznik musi się zerować, czyli

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_r^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_r^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Rozwijając ten wyznacznik, dostajemy

$$(H'_{11} - E_r^{(1)})(H'_{22} - E_r^{(1)}) - H'_{21}H'_{12} = 0.$$

Korzystając z tego, że

$$H'_{21} = (H'_{12})^*,$$

możemy przepisać powyższe równanie w następujący sposób

$$(H'_{11} - E_r^{(1)})(H'_{22} - E_r^{(1)}) - |H'_{12}|^2 = 0.$$

Wymnażając nawiasy, dostajemy

$$H'_{11}H'_{22} - E_r^{(1)}H'_{11} - E_r^{(1)}H'_{22} + (E_r^{(1)})^2 - |H'_{12}|^2 = 0.$$

Po uporządkowaniu można zauważyć, że otrzymaliśmy równanie kwadratowe ze względu na $E_r^{(1)}$

$$(E_r^{(1)})^2 - E_r^{(1)}(H'_{11} + H'_{22}) + H'_{11}H'_{22} - |H'_{12}|^2 = 0.$$

Obliczamy wyróżnik tego równania, korzystając ze znanego wzoru

$$\Delta = (H'_{11} + H'_{22})^2 - 4(H'_{11}H'_{22} - |H'_{12}|^2) = H'^2_{11} + 2H'_{11}H'_{22} +$$
$$+H'^2_{22} - 4H'_{11}H'_{22} + 4|H'_{12}|^2 = H'^2_{11} - 2H'_{11}H'_{22} + H'^2_{22} + 4|H'_{12}|^2 =$$
$$= (H'_{11} - H'_{22})^2 + 4|H'_{12}|^2.$$

Wartości $E_{1/2}^{(1)}$ będące pierwiastkami naszego równania kwadratowego wynoszą

$$E_{1/2}^{(1)} = \frac{H'_{11} + H'_{22} \pm \sqrt{(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4|H'_{12}|^2}}{2}.$$

Jeżeli te pierwiastki będą różne($E_1^{(1)} \neq E_2^{(1)}$), to degeneracja zostanie usunięta całkowicie. Rozważmy operator $\hat{H}'$ dany w postaci macierzowej

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} \end{pmatrix}.$$

Gdyby elementy H'_{12} i H'_{21} były równe zeru to

$$E_1^{(1)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22} + H'_{11} - H'_{22}) = H'_{11}$$

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22} - H'_{11} + H'_{22}) = H'_{22},$$

czyli degeneracja zostałaby usunięta.

16.3 Metoda wariacyjna

Skonstruujmy funkcjonał postaci $E[\varphi]$

$$E[\varphi] = \frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle}, \tag{16.3.1}$$

którego ekstremum (minimum) będzie pewnym oszacowaniem energii własnej układu. W prosty sposób możemy wykazać, że jeżeli $\varphi = \Psi_n$, gdzie Ψ_n jest funkcją własną operatora $\hat{H}$ pochodzącą z równania własnego

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \tag{16.3.2}$$

to wtedy wartość $E[\varphi]$ będzie równa wartości własnej energii E_n

$$E[\Psi_n] = \frac{\langle\Psi_n|\hat{H}|\Psi_n\rangle}{\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle} = \frac{E_n\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle}{\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle} = E_n.$$

Jeżeli istnieje φ takie, że $E[\varphi]$ osiąga ekstremum (minimum), tzn. wariacja z funkcjonału znika ($\delta E[\varphi] = 0$), to jednocześnie φ jest funkcją własną operatora $\hat{H}$, a $E[\varphi]$ jest jego wartością własną, której ta funkcja własna odpowiada.

Można to udowodnić w następujący sposób. Przekształćmy funkcjonał do postaci

$$E[\varphi]\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle.$$

Obliczmy wariację obu stron

$$(\delta E[\varphi])\langle\varphi|\varphi\rangle + E[\varphi]\delta(\langle\varphi|\varphi\rangle) = \delta(\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle).$$

Rozpisując powyższe wyrażenie, dostajemy

$$(\delta E[\varphi])\langle\varphi|\varphi\rangle + E[\varphi]\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + E[\varphi]\langle\varphi|\delta\varphi\rangle = \langle\delta\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle + \langle\varphi|\hat{H}|\delta\varphi\rangle. \qquad (16.3.3)$$

Ponieważ nasz funkcjonał ma osiągać ekstremum (minimum), to $\delta E[\varphi] = 0$, skąd dostajemy

$$E[\varphi]\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + E[\varphi]\langle\varphi|\delta\varphi\rangle = \langle\delta\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle + \langle\varphi|\hat{H}|\delta\varphi\rangle.$$

Przenosimy wszystko na lewą stronę

$$E[\varphi]\langle\delta\varphi|\varphi\rangle - \langle\delta\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle + E[\varphi]\langle\varphi|\delta\varphi\rangle - \langle\varphi|\hat{H}|\delta\varphi\rangle = 0.$$

Korzystając z własności iloczynu skalarnego, możemy to wyrażenie zapisać jako

$$\langle\delta\varphi|E[\varphi] - \hat{H}|\varphi\rangle + \langle\varphi|E[\varphi] - \hat{H}|\delta\varphi\rangle = 0.$$

Wykorzystując hermitowskość operatora Hamiltona oraz rzeczywistość $E[\varphi]$, mamy

$$\langle\delta\varphi|E[\varphi] - \hat{H}|\varphi\rangle + \langle(E[\varphi] - \hat{H})\varphi|\delta\varphi\rangle = 0.$$

Teraz przechodzimy do jawnej postaci iloczynu skalarnego w przestrzeni L^2

$$\int(\delta\varphi)^*(E[\varphi] - \hat{H})\varphi d\tau + \int\{(E[\varphi] - \hat{H})\varphi\}^*\delta\varphi d\tau = 0.$$

z kolei wykorzystując fakt, że $(\delta\varphi)^* = \delta\varphi^*$ dostajemy

$$\int\delta\varphi^*(E[\varphi] - \hat{H})\varphi d\tau + \int\{(E[\varphi] - \hat{H})\varphi\}^*\delta\varphi d\tau = 0.$$

Ponieważ wariacje $\delta\varphi^*$ i $\delta\varphi$ są liniowo niezależne, to wolno nam napisać

$$\begin{cases} \langle\delta\varphi|E[\varphi] - \hat{H}|\varphi\rangle = 0, \\ \langle(E[\varphi] - \hat{H})\varphi|\delta\varphi\rangle = 0. \end{cases}$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że

$$\begin{cases} (E[\varphi] - \hat{H})\varphi = 0, \\ (E[\varphi] - \hat{H})\varphi = 0. \end{cases}$$

Powyższy układ równań prowadzi nas do wyrażenia

$$\hat{H}\varphi = E[\varphi]\varphi, \tag{16.3.4}$$

czyli do równania własnego operatora Hamiltona $\hat{H}$ z wartością własną $E[\varphi]$ i z odpowiadającą jej funkcją własną φ, co należało wykazać. Ważnym twierdzeniem jest, że wartość $E[\varphi]$ jest zawsze większa bądź równa energii stanu podstawowego E_0.
Tutaj dowód oparty jest o postać funkcjonału

$$E[\varphi] = \frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle}.$$

Niech baza funkcji własnych $\{\Psi_i\}_{i=0,\ldots,+\infty}$ pochodzących z równania własnego

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{16.3.5}$$

będzie ortonormalna

$$\langle\Psi_i|\Psi_k\rangle = \delta_{ik}.$$

Korzystając z zupełności, możemy rozwinąć w tej bazie dowolną funkcję próbną φ

$$\varphi = \sum_{i=0}^{+\infty} c_i\Psi_i, \quad c_i \in C. \tag{16.3.6}$$

Wstawiamy do funkcjonału powyższe rozwinięcie funkcji φ

$$E[\varphi] = \frac{\langle\sum_{i=0}^{+\infty} c_i\Psi_i|\hat{H}|\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\Psi_k\rangle}{\langle\sum_{i=0}^{+\infty} c_i\Psi_i|\sum_{k=0}^{+\infty} c_k\Psi_k\rangle}.$$

Wyciągamy sumowania i stałe przed iloczyn skalarny

$$E[\varphi] = \frac{\sum_{i,k} c_i^* c_k\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_k\rangle}{\sum_{i,k} c_i^* c_k\langle\Psi_i|\Psi_k\rangle}.$$

Z ortonormalności funkcji bazowych wiemy, że

$$\langle\Psi_i|\Psi_k\rangle = \delta_{ik}.$$

Natomiast przepisując równanie własne w notacji Diraca, mamy

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle, \tag{16.3.7}$$

dlatego wolno nam napisać

$$E[\varphi] = \frac{\sum_{i,k} c_i^* c_k E_k\delta_{ik}}{\sum_{i,k} c_i^* c_k\delta_{ik}} = \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i},$$

czyli dostajemy

$$E[\varphi] = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2}. \tag{16.3.8}$$

Od obu stron odejmujemy E_0

$$E[\varphi] - E_0 = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} - E_0.$$

Wykonujemy proste przekształcenia

$$E[\varphi] - E_0 = \frac{\sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)}{\sum_i |c_i|^2}.$$

Wiemy, że $E_i - E_0$ zawsze będzie większe bądź równe zeru, ponieważ E_0 jest najniższą możliwą energią układu (energią stanu podstawowego). Współczynniki c_i występują w kwadracie, zatem mnożenie przez nie nie zmieni znaku wyrażenia. Zatem wolno nam napisać

$$\frac{\sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)}{\sum_i |c_i|^2} \geq 0,$$

a stąd

$$E[\varphi] - E_0 \geq 0$$

czyli

$$E[\varphi] \geq E_0, \tag{16.3.9}$$

co należało wykazać.
W praktyce w celu dokonania obliczeń bierzemy jakąś bazę $\{\chi_i\}_{i=0,\ldots,N}$ taką, że

$$\langle \chi_i | \chi_k \rangle = \Delta_{ik}, \tag{16.3.10}$$

gdzie Δ_{ik} jest całka nakładania. Wybieramy funkcję próbną jako kombinację funkcji bazowych

$$\varphi = \sum_{i=0}^{N} c_i \chi_i. \tag{16.3.11}$$

Nasz funkcjonał jest postaci

$$E[\varphi] \langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle.$$

Wyznaczmy $\langle \varphi | \varphi \rangle$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \sum_{i=0}^{N} c_i \chi_i | \sum_{k=0}^{N} c_k \chi_k \rangle = \sum_{i,k} c_i^* c_k \Delta_{ik}.$$

Teraz wyznaczmy $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \sum_{i=0}^{N} c_i \chi_i | \hat{H} | \sum_{k=0}^{N} c_k \chi_k \rangle = \sum_{i,k} c_i^* c_k \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_k \rangle = \sum_{i,k} c_i^* c_k H_{ik}.$$

Wstawiamy to do naszego funkcjonału

$$E[\varphi] \sum_{i,k} c_i^* c_k \Delta_{ik} = \sum_{i,k} c_i^* c_k H_{ik}.$$

Różniczkujemy powyższe wyrażenie względem c_l^*, korzystając z faktu, że

$$\frac{\partial c_i}{\partial c_l^*} = 0.$$

Ponadto, z warunku stacjonarności wiemy, że

$$\frac{\partial E[\varphi]}{\partial c_l^*} = 0.$$

W wyniku różniczkowania dostajemy

$$E[\varphi] \sum_{i,k} \frac{\partial c_i^*}{\partial c_l^*} c_k \Delta_{ik} = \sum_{i,k} \frac{\partial c_i^*}{\partial c_l^*} c_k H_{ik} \tag{16.3.12}$$

czyli

$$E[\varphi] \sum_{i,k} \delta_{il} c_k \Delta_{ik} = \sum_{i,k} \delta_{il} c_k H_{ik}. \tag{16.3.13}$$

Kasujemy sumowanie po i korzystając z własności delty Kroneckera otrzymujemy

$$E[\varphi] \sum_{k=0}^{N} c_k \Delta_{lk} = \sum_{k=0}^{N} c_k H_{lk}. \tag{16.3.14}$$

Przenosimy wszystko na jedną stronę

$$\sum_{k=0}^{N} c_k (H_{lk} - E[\varphi]\Delta_{lk}) = 0, \quad l = 0, \ldots, N. \tag{16.3.15}$$

Aby układ miał rozwiązania nietrywialne, jego wyznacznik powinien się zerować

$$det|H_{lk} - E[\varphi]\Delta_{lk}| = 0. \tag{16.3.16}$$

Jest to, znane już nam, równanie wiekowe (równanie sekularne) rozwiązując je dostajemy $E[\varphi] = E_0, E_1, \ldots, E_N$, stąd obliczamy współczynniki c_k, a następnie wstawiamy je do

$$\varphi = \sum_{i=0}^{N} c_i \chi_i \tag{16.3.17}$$

i w ten sposób otrzymujemy przybliżone funkcje własne.

16.4 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

W tym przypadku operator Hamiltona jest zależny od czasu ($\hat{H} = \hat{H}(t)$) i rozważamy równanie Schrödingera z czasem

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi, \quad \Psi = \Psi(t). \tag{16.4.18}$$

Zakładamy, że operator Hamiltona możemy przedstawić jako sumę części niezaburzonej, niezależnej od czasu i niewielkiego zaburzenia zależnego od czasu

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'(t), \quad \lambda \in C. \tag{16.4.19}$$

Przy rachunku zaburzeń zależnych od czasu nie szukamy wartości energii, tylko staramy się znaleźć przybliżoną postać funkcji falowej Ψ.
Niech funkcja $\psi_k^{(0)}$ będzie rozwiązaniem niezależnego od czasu równania Schrödingera

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}. \tag{16.4.20}$$

Przyjmijmy, że funkcja Ψ_0 spełnia zależne od czasu równanie Schrödingera dla operatora $\hat{H}_0$ (jest to problem stacjonarny):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0 = \hat{H}_0 \Psi_0, \quad \Psi_0 = \Psi_0(t). \tag{16.4.21}$$

Udowodnimy, że funkcja postaci

$$\Psi_0 = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} \tag{16.4.22}$$

spełnia zależne od czasu równanie Schrödingera. Podstawmy ją do lewej strony równania

$$L = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} = i\hbar (-\frac{i}{\hbar}) \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} E_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} =$$

$$= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} E_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t}.$$

Korzystając z równania własnego dla operatora $\hat{H}_0$ (tzn. z niezależnego od czasu równania Schrödingera), wiemy, że

$$E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} = H_0 \psi_k^{(0)},$$

dlatego

$$L = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k H_0 \psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} = H_0 \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} = H_0 \Psi_0 = P.$$

W celu wyznaczenia funkcji Ψ będącej rozwiązaniem równania Schrödingera z czasem dla zaburzonego operatora Hamiltona, posłużymy się metodą uzmienniania stałych Diraca. Załóżmy, że Ψ jest postaci

$$\Psi = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} \tag{16.4.23}$$

oraz, że współczynniki c_k są funkcjami czasu, tzn. $c_k = c_k(t)$.
Obliczmy najpierw $\frac{\partial}{\partial t}\Psi$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} - \frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}E_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}.$$

Teraz obliczmy $\hat{H}\Psi$

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \hat{H}_0\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} +$$

$$+\lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\hat{H}_0\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} +$$

$$+\lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} +$$

$$+\lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}.$$

Mnożymy $\frac{\partial}{\partial t}\Psi$ przez $i\hbar$ i przyrównujemy do $\hat{H}\Psi$, skąd mamy

$$i\hbar\sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} + \sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}E_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} =$$

$$= \sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} + \lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}. \tag{16.4.24}$$

Po uproszczeniu dostajemy

$$i\hbar\sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\psi_k^{(0)}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}. \tag{16.4.25}$$

Zapiszmy to w notacji Diraca

$$i\hbar\sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))|\psi_k^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \lambda\hat{H}'\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)|\psi_k^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} \tag{16.26}$$

Wymnażamy to skalarnie przez $\psi_l^{(0)}$

$$i\hbar\sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \lambda\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}. \tag{16.4.27}$$

Po oznaczeniu

$$\langle\psi_l^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle = H'_{lk} \tag{16.4.28}$$

i skorzystaniu z ortonormalności bazy $\{\psi_n^{(0)}\}_{n=0,\ldots}$ (tzn.$\langle\psi_l^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{lk}$), możemy napisać

$$i\hbar\sum_{k=0}^{+\infty}(\frac{\partial}{\partial t}c_k(t))\delta_{lk}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t} = \lambda\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)H'_{lk}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}. \tag{16.4.29}$$

Kasując sumę po lewej stronie dzięki δ_{lk}, mamy

$$i\hbar(\frac{\partial}{\partial t}c_l(t))e^{-\frac{i}{\hbar}E_l^{(0)}t} = \lambda\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)H'_{lk}e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t}. \tag{16.30}$$

Wymnażamy powyższe wyrażenie obustronnie przez $-\frac{i}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}E_l^{(0)}t}$ i otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t}c_l(t) = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)H'_{lk}e^{\frac{i}{\hbar}(E_l^{(0)}-E_k^{(0)})t}. \tag{16.31}$$

Wyrażenie $\frac{E_l^{(0)}-E_k^{(0)}}{\hbar}$ jest to tzw. *częstość Bohra*, którą oznaczamy ω_{lk}. Stąd mamy

$$\frac{\partial}{\partial t}c_l(t) = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(t)H'_{lk}e^{i\omega_{lk}t}, \quad l=0,\ldots \tag{16.4.32}$$

Otrzymaliśmy układ równań różniczkowych pierwszego rzędu na współczynniki $c_l(t)$ Ponieważ zaburzenie z założenia jest bardzo małe, wobec tego wolno nam wprowadzić poniższe rozwinięcia

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \ldots \tag{16.4.33}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}c_l(t) = \frac{\partial}{\partial t}c_l^{(0)} + \lambda\frac{\partial}{\partial t}c_l^{(1)}(t) + \lambda^2\frac{\partial}{\partial t}c_l^{(2)}(t) + \ldots \tag{16.4.34}$$

Wstawiamy te rozwinięcia do naszego układu równań

$$\frac{\partial}{\partial t}c_l^{(0)} + \lambda\frac{\partial}{\partial t}c_l^{(1)}(t) + \lambda^2\frac{\partial}{\partial t}c_l^{(2)}(t) + \ldots =$$

$$-\lambda\frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}(c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \ldots)H'_{lk}e^{i\omega_{lk}t}. \tag{16.35}$$

Porównując wyrazy przy tych samych potęgach λ, dostajemy

$$\lambda^0 \ : \ \frac{\partial}{\partial t}c_l^{(0)} = 0 \tag{16.36}$$

$$\lambda^1 \ : \ \frac{\partial}{\partial t}c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k^{(0)}H'_{lk}e^{i\omega_{lk}t} \tag{16.37}$$

$$\lambda^2 \ : \ \frac{\partial}{\partial t}c_l^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k^{(1)}(t)H'_{lk}e^{i\omega_{lk}t}. \tag{16.38}$$

Uogólniając ten wzór, możemy napisać dla dowolnego s całkowitego i większego od zera

$$\lambda^s \ : \ \frac{\partial}{\partial t}c_l^{(s)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k^{(s-1)}(t)H'_{lk}e^{i\omega_{lk}t}. \tag{16.39}$$

Jeżeli uznamy, że wystarczy nam przybliżenie pierwszego rzędu, to

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)}(t). \tag{16.4.40}$$

Przejdźmy teraz do interpretacji fizycznej współczynnika c_k.
Korzystając z zasady zachowania prawdopodobieństwa, możemy napisać

$$\sum_{k=0}^{+\infty} |c_k^{(0)}|^2 = 1. \tag{16.4.41}$$

$|c_k(t)|^2$ oznacza prawdopodobieństwo znalezienia funkcji w stanie opisanym funkcją falową $\psi_k^{(0)}$ po upływie czasu t. Ustalmy czas t_0, w którym włączamy zaburzenie (tzn. przed tą chwilą układ był niezaburzony). Ponadto załóżmy, że przed włączeniem zaburzenia układ opisywany był funkcją $\psi_m^{(0)}$, czyli korzystając z normalizacji wolno nam napisać

$$c_k^{(0)} = \delta_{km}. \tag{16.4.42}$$

Wstawiając powyższą wartość $c_k^{(0)}$ do wzoru wyprowadzonego wcześniej i ograniczając się tylko do poprawki pierwszego rzędu, mamy

$$\frac{\partial}{\partial t} c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=0}^{+\infty} \delta_{km} H'_{lk} e^{i\omega_{lk} t}. \tag{16.4.43}$$

Korzystając z własności delty Kroneckera, pozbywamy się sumowania po k

$$\frac{\partial}{\partial t} c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_{lm} e^{i\omega_{lm} t}.$$

Teraz musimy rozważyć dwa przypadki.
(1^o) $l = m \Rightarrow \omega_{ll} = 0$
wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t} c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_{ll}.$$

Całkujemy to wyrażenie obustronnie w granicach od t_0 do t, gdzie t_0 oznacza czas włączenia zaburzenia

$$\int_{t_0}^{t} \frac{\partial}{\partial t'} c_m^{(1)}(t')\, dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t')\, dt'.$$

W wyniku dostajemy

$$c_m^{(1)}(t) - c_m^{(1)}(t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t')\, dt'.$$

Wiemy jednak, że w chwili t_0 dopiero włączamy zaburzenie, czyli

$$c_m^{(1)}(t_0) = 0. \tag{16.4.44}$$

Ostatecznie wzór na poprawkę pierwszego rzędu w chwili t jest postaci

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t')\, dt'. \tag{16.4.45}$$

$(2^o)\ l \neq m$
wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t} c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_{lm} e^{i\omega_{lm} t}.$$

Całkujemy obustronnie w granicach od t_0 do t

$$\int_{t_0}^{t} \frac{\partial}{\partial t'} c_l^{(1)}(t')\, dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{lm}(t') e^{i\omega_{lm} t'}\, dt',$$

skąd mamy

$$c_l^{(1)}(t) - c_l^{(1)}(t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t') e^{i\omega_{lm} t'}\, dt'.$$

Z poprzedniego przypadku wiemy, że

$$c_l^{(1)}(t_0) = 0.$$

Tak więc mamy wzór na poprawkę pierwszego rzędu w chwili t

$$c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{lm}(t') e^{i\omega_{lm} t'}\, dt'. \tag{16.4.46}$$

Zastanówmy się teraz, jak wygląda poprawka do funkcji $\psi_m^{(0)}$ stanu, w którym układ znajdował się przed zaburzeniem, czyli $c_m^{(1)}$

$$c_m(t) = c_m^{(0)} + c_m^{(1)}(t), \quad t > t_0. \tag{16.4.47}$$

Z wcześniejszych założeń wiemy, że $c_m^{(0)} = 1$, stąd

$$c_m(t) = 1 + c_m^{(1)}(t) = 1 + (-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t')\, dt').$$

Korzystamy z postaci rozwinięcia e^x

$$e^x \approx 1 + x + \ldots$$

i dostajemy

$$c_m(t) \approx \exp(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} H'_{mm}(t')\, dt').$$

To oznacza, że

$$|c_m(t)|^2 = c_m(t)^*_m(t) \simeq 1, \tag{16.4.48}$$

a ponieważ przed zaburzeniem $|c_m^{(0)}|^2 = 1$, to zaburzenie musi być bardzo małe.

Rozdział 17

Macierzowe ujęcie mechaniki kwantowej

17.1 Macierzowa reprezentacja funkcji i operatorów

Przypuśćmy, że mamy bazę ortonormalną

$$\{\Psi_k\}_{k=1,\ldots,N}$$

i dwie funkcje φ i χ rozwinięte w tej bazie

$$\varphi = \sum_k c_k \Psi_k, \tag{17.1.1}$$

$$\chi = \sum_k d_k \Psi_k.$$

Wówczas możemy zapisać jednoznacznie te funkcje, używając jedynie współczynników rozwinięcia (tzn. c_k i d_k):

$$\varphi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}, \qquad \chi = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_i \\ \vdots \\ d_N \end{pmatrix}. \tag{17.1.2}$$

Zapiszmy iloczyn skalarny tych dwóch funkcji

$$\langle \chi | \varphi \rangle = \langle \sum_n d_n \Psi_n | \sum_m c_m \Psi_m \rangle = \sum_{n,m} d_n^* c_m \delta_{nm} = \begin{pmatrix} d_1^* & d_2^* & \ldots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Pierwsza macierz jest hermitowskim sprzężeniem macierzy χ

$$\begin{pmatrix} d_1^* & d_2^* & \ldots \end{pmatrix}^+ = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{17.1.3}$$

Tak więc nasz iloczyn skalarny możemy w języku macierzowym zapisać jako iloczyn macierzy

$$\langle\chi|\varphi\rangle = \chi^{+}\varphi. \tag{17.1.4}$$

Operator działający w określonej wcześniej przestrzeni funkcji również możemy zapisać w postaci macierzowej. Element macierzowy $A_{m,n}$ operatora $\hat{A}$ w bazie $\{\Psi_k\}$ zdefiniowany jest jako

$$A_{m,n} = \langle\Psi_m|\hat{A}|\Psi_n\rangle. \tag{17.1.5}$$

Rozważmy poniższe równanie

$$\chi = \hat{A}\varphi. \tag{17.1.6}$$

Przechodząc do notacji Diraca, mamy

$$|\chi\rangle = \hat{A}|\varphi\rangle.$$

Wstawiając rozwinięcia naszych funkcji φ i χ, mamy

$$\sum_m d_m|\Psi_m\rangle = \hat{A}\sum_n c_n|\Psi_n\rangle.$$

Działamy na obie strony bra $\langle\Psi_l|$ i dostajemy

$$\sum_m d_m\langle\Psi_l|\Psi_m\rangle = \sum_n c_n\langle\Psi_l|\hat{A}|\Psi_n\rangle.$$

Stąd

$$\sum_m d_m\delta_{l,m} = \sum_n c_n A_{ln} = \sum_n A_{ln}c_n,$$

czyli mamy

$$d_l = \sum_n c_n A_{ln} = \sum_n A_{ln}c_n.$$

W języku macierzowym powyższe równanie przyjmuje postać

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{17.7}$$

Rozważmy teraz równość operatorową

$$\hat{A} = \hat{B}\hat{C} \tag{17.1.8}$$

Obliczmy elementy macierzowe w powyższej równości

$$\langle\Psi_n|\hat{A}|\Psi_m\rangle = \langle\Psi_n|\hat{B}\hat{C}|\Psi_m\rangle.$$

Z rozdziału dotyczącego notacji Diraca pamiętamy, że

$$\hat{I} = \sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|.$$

Wstawiając to, dostajemy

$$A_{nm} = \langle \Psi_n | \hat{B} \sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \hat{C} |\Psi_m\rangle,$$

czyli mamy

$$A_{nm} = \sum_k B_{nk} C_{km}.$$

Zapisując to jako macierze, mamy

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots \\ B_{21} & B_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots \\ C_{21} & C_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{17.1.9}$$

Jako ostatni przykład zapiszmy równanie własne operatora $\hat{A}$

$$\hat{A}\varphi = a\varphi.$$

W zapisie macierzowym mamy

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{17.1.10}$$

17.2 Oscylator harmoniczny

Zajmijmy się teraz oscylatorem harmonicznym liniowym. Jak wiemy, opisujący go Hamiltonian jest postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \tag{17.2.1}$$

przy czym

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \tag{17.2.2}$$

W wyniku rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$$

otrzymaliśmy w rozdz. 11 wartości własne energii

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

i funkcje własne Ψ_n będące wielomianami Hermite'a.

Tutaj pokażemy inne podejście to tego zagadnienienia. Korzystając z reprezentacji liczby obsadzeń możemy bra $\langle\Psi_n|$ zapisać jako $\langle n|$. Aby przejść ze stanu 0 do 1 oscylator musi ,,pochłonąć" jeden foton o energii $\hbar\omega$. Czyli w reprezentacji liczby

obsadzeń n oznacza liczbę fotonów ,,pochłoniętych" przez oscylator.
Wprowadźmy dwa operatory, operator kreacji

$$\hat{a}_+ = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(m\omega\hat{x} - i\hat{p}) \tag{17.2.3}$$

i operator anihilacji

$$\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p}). \tag{17.2.4}$$

Operator $\hat{a}_-$ jest sprzężeniem hermitowskim operatora $\hat{a}_+$. Obliczmy komutator $[\hat{a}_-, \hat{a}_+]$. Najpierw obliczymy $\hat{a}_+\hat{a}_-$

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{2m\omega\hbar}(m\omega\hat{x} - i\hat{p})(m\omega\hat{x} + i\hat{p}) =$$

$$= \frac{1}{2m\omega\hbar}(m^2\omega^2\hat{x}^2 + im\omega(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \hat{p}^2) = \ddots$$

Wiemy, że

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

stąd mamy

$$\ddots = \frac{1}{2m\omega\hbar}(m^2\omega^2\hat{x}^2 - m\omega\hbar + \hat{p}^2) = \frac{1}{\hbar\omega}(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hat{x}^2}{2} - \frac{\hbar\omega}{2}).$$

Czyli

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2}). \tag{17.2.5}$$

Analogicznie obliczamy, że

$$\hat{a}_-\hat{a}_+ = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} + \frac{\hbar\omega}{2}). \tag{17.2.6}$$

Korzystając z powyższych obliczeń, możemy wypisać dwa wzory, z których będziemy korzystać w późniejszych rozważaniach:

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2}) \tag{17.2.7}$$

i

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_-\hat{a}_+ - \frac{1}{2}). \tag{17.2.8}$$

Powróćmy jednak do obliczania naszego komutatora

$$[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_-\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} + \frac{\hbar\omega}{2}) - \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2}) = 1.$$

Teraz obliczymy komutator $[\hat{H}, \hat{a}_+]$

$$[\hat{H}, \hat{a}_+] = \hbar\omega[\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2}, \hat{a}_+] = \hbar\omega[\hat{a}_+\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_-\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{a}_+\hat{a}_-) =$$

$$= \hbar\omega\hat{a}_+(\hat{a}_-\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{a}) = \hbar\omega\hat{a}_+[\hat{a}_-, \hat{a}_+].$$

W ten sam sposób można wykazać, że

$$[\hat{H}, \hat{a}_-] = -\hbar\omega\hat{a}_-. \tag{17.2.9}$$

W prosty sposób możemy wykazać, że operator kreacji $\hat{a}_+$ podwyższa stan, natomiast operator anihilacji $\hat{a}_-$ obniża stan układu. Weźmy niezależne od czasu równanie Schrödinegra

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{17.2.10}$$

Rozważmy teraz to równanie dla stanu $|n\rangle$, na który zadziałano operatorem anihilacji $\hat{a}_-$:

$$\hat{H}(\hat{a}_-|n\rangle) = (\hat{a}_-\hat{H} - \hbar\omega\hat{a}_-)|n\rangle = (\hat{a}_-\hat{H} - \hbar\omega\hat{a}_-)|n\rangle =$$

$$= (\hat{a}_-\hat{H} - \hbar\omega\hat{a}_-)|n\rangle = \hat{a}_-\hat{H}|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}_-|n\rangle = \hat{a}_-E_n|n\rangle - \hbar\omega\hat{a}_-|n\rangle =$$

$$= (E_n - \hbar\omega)(\hat{a}_-|n\rangle).$$

Dla operatora kreacji $\hat{a}_+$ dowód można przeprowadzić w analogiczny sposób. Stąd wolno nam napisać, że

$$\hat{a}_-|n\rangle \sim |n-1\rangle \tag{17.2.11}$$

i

$$\hat{a}_+|n\rangle \sim |n+1\rangle. \tag{17.2.12}$$

Oznaczmy współczynnik proporcjonalności w pierwszym z powyższych wyrażeń przez c

$$\hat{a}_-|n\rangle = c|n-1\rangle.$$

Sprzęgamy to obustronnie w sposób hermitowski, pamiętając, że

$$(|n\rangle)^+ = \langle n|$$

i mamy

$$(\hat{a}_-|n\rangle)^+ = (c|n-1\rangle)^+,$$

co jest równe

$$\langle n|(\hat{a}_-)^+ = \langle n-1|c^*.$$

Dostajemy stąd

$$\langle n|\hat{a}_+ = \langle n-1|c^*.$$

Działamy tym na

$$\hat{a}_-|n\rangle = c|n-1\rangle$$

i dostajemy

$$\langle n|\hat{a}_+\hat{a}_-|n\rangle = \langle n-1|c^*c|n-1\rangle.$$

Ponieważ funkcje własne są ortonormalne, to $\langle n-1|n-1\rangle = 1$, skąd mamy

$$\langle n|\hat{a}_+\hat{a}_-|n\rangle = |c|^2.$$

Z wcześniejszych rozważań wiemy, że

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2}), \tag{17.2.13}$$

dlatego dokonujemy podstawienia

$$\frac{1}{\hbar\omega}\langle n|\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2}|n\rangle = |c|^2.$$

Zajmijmy się lewą stroną powyższego wzoru

$$\frac{1}{\hbar\omega}(\langle n|\hat{H}|n\rangle - \frac{\hbar\omega}{2}\langle n|n\rangle) = \frac{1}{\hbar\omega}(\hbar\omega(n + \frac{1}{2}\langle n|n\rangle - \frac{\hbar\omega}{2}) =$$

$$= \frac{1}{\hbar\omega}(\hbar\omega n + \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{\hbar\omega}{2}) = \frac{1}{\hbar\omega}\hbar\omega n = n.$$

Z dokładnością do czynnika fazowego

$$c^2 = n \Rightarrow c = \sqrt{n}, \tag{17.2.14}$$

a stąd

$$\hat{a}_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \tag{17.2.15}$$

W podobny sposób można wykazać, że

$$\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \tag{17.2.16}$$

Podstawiamy

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2})$$

do niezależnego do czasu równania Schrödingera

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

i mamy

$$\hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2})\Psi_n = E_n\Psi_n.$$

Stąd dostajemy

$$\hat{a}_+\hat{a}_-\Psi_n = \frac{1}{\hbar\omega}(E_n - \frac{1}{2}\hbar\omega)\Psi_n, \tag{17.2.17}$$

czyli operatory $\hat{a}_+\hat{a}_-$ i $\hat{H}$ mają wspólne funkcje własne.
Teraz pokażemy, że wszystkie wartości własne operatora $\hat{a}_+\hat{a}_-$ są nieujemne. Zapiszmy równanie własne

$$\hat{a}_+\hat{a}_-|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle.$$

Zadziałajmy na obie strony bra $\langle\varphi|$

$$\langle\varphi|\hat{a}_+\hat{a}_-|\varphi\rangle = \langle\varphi|\lambda|\varphi\rangle.$$

Przekształcając powyższe wyrażenie, mamy

$$\langle(\hat{a}_+)^+\varphi|\hat{a}_-|\varphi\rangle = \lambda\langle\varphi|\varphi\rangle.$$

Korzystając z faktu, że operator kreacji $\hat{a}_+$ jest hermitowskim sprzężeniem operatora $\hat{a}_-$, możemy napisać, że

$$\langle\hat{a}_-\varphi|\hat{a}_-|\varphi\rangle = \lambda\langle\varphi|\varphi\rangle,$$

a stąd

$$||\hat{a}_-\varphi||^2 = \lambda||\varphi||^2,$$

czyli

$$\lambda = \frac{||\hat{a}_-\varphi||^2}{||\varphi||^2} \geq 0. \tag{17.2.18}$$

To właśnie należało wykazać.
Wiemy, że

$$\lambda_n = \frac{1}{\hbar\omega}(E_n - \frac{1}{2}\hbar\omega),$$

stąd

$$E_n = \hbar\omega(\lambda_n + \frac{1}{2}). \tag{17.2.19}$$

Załóżmy, że istnieje najmniejsza wartość własna i że jest nią E_0. Zapiszmy niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$\hat{H}|0\rangle = E_0|0\rangle.$$

Zadziałajmy na to równanie lewostronnie operatorem $\hat{a}_-$

$$\hat{a}_-\hat{H}|0\rangle = E_0\hat{a}_-|0\rangle.$$

Korzystając z faktu, że

$$\hat{a}_-\hat{H} = [\hat{a}_-, \hat{H}] + \hat{H}\hat{a}_- = \hbar\omega\hat{a}_- + \hat{H}\hat{a}_-$$

dostajemy

$$\hbar\omega\hat{a}_-|0\rangle + \hat{H}\hat{a}_-|0\rangle = E_0\hat{a}_-|0\rangle,$$

skąd

$$\hat{H}|\hat{a}_-0\rangle = (E_0 - \hbar\omega)|\hat{a}_-0\rangle. \tag{17.2.20}$$

Funkcja $|\hat{a}_-0\rangle$ jest więc funkcją własną Hamiltonianu $\hat{H}$ z wartością własną $E_0 - \hbar\omega$, mniejszą od najmniejszej z założenia wartości własnej E_0. Mamy tutaj sprzeczność i dlatego musi zachodzić

$$\hat{a}_-|0\rangle = 0. \tag{17.2.21}$$

Zadziałajmy na powyższe równanie lewostronnie operatorem kreacji $\hat{a}_+$

$$\hat{a}_+\hat{a}_-|0\rangle = 0. \tag{17.2.22}$$

Wykorzystując to, że

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2}),$$

otrzymujemy

$$\frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} - \frac{\hbar\omega}{2})|0\rangle = 0.$$

Stąd dostajemy równanie

$$\hat{H}|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle,$$

czyli

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \tag{17.2.23}$$

Zadziałajmy na otrzymane przez nas równanie lewostronnie operatorem kreacji $\hat{a}_+$

$$\hat{a}_+\hat{H}|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\hat{a}_+|0\rangle.$$

Postępując podobnie jak w poprzednim przypadku, mamy

$$(\hat{H}\hat{a}_+ + [\hat{a}_+, \hat{H}])|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\hat{a}_+|0\rangle. \tag{17.2.24}$$

Komutator występujący w powyższym równaniu obliczyliśmy już wcześniej i dlatego wolno nam napisać

$$(\hat{H}\hat{a}_+ - \hbar\omega\hat{a}_+)|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\hat{a}_+|0\rangle.$$

Po uproszczeniu tego wyrażenia, mamy

$$\hat{H}|\hat{a}_+0\rangle = \hbar\omega(1 + \frac{1}{2})|\hat{a}_+0\rangle.$$

$\hat{a}_+|0\rangle$ jest funkcją własną operatora Hamiltona $\hat{H}$, której odpowiada wartość własna $\hbar\omega(1 + \frac{1}{2})$. Zadziałajmy na to równanie operatorem kreacji $\hat{a}_+$

$$\hat{a}_+\hat{H}\hat{a}_+|0\rangle = \hbar\omega(1 + \frac{1}{2})(\hat{a}_+)^2|0\rangle.$$

Stąd mamy

$$(\hat{H}\hat{a}_+ - \hbar\omega\hat{a}_+)\hat{a}_+|0\rangle = \hbar\omega(\frac{1}{2} + 1)(\hat{a}_+)^2|0\rangle.$$

Po uproszczeniu dostajemy równanie postaci

$$\hat{H}(\hat{a}_+)^2|0\rangle = \hbar\omega(2 + \frac{1}{2})(\hat{a}_+)^2|0\rangle.$$

$(\hat{a}_+)^2|0\rangle$ jest funkcją własną operatora Hamiltona $\hat{H}$ której odpowiada wartość własna $\hbar\omega(2 + \frac{1}{2})$. Poprzez indukcję można wykazać, że

$$\hat{H}|(\hat{a}_+)^n0\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})|(\hat{a}_+)^n0\rangle,$$

Przy czym wszystkie funkcje własne są postaci (z dokładnością do stałej)

$$|n\rangle = (\hat{a}_+)^n|0\rangle,$$

a odpowiadające im wartości własne to

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}),$$

gdzie $n = 0, 1, 2, \ldots$. Teraz unormujemy funkcję $|n\rangle = c_n(\hat{a}_+)^n|0\rangle$. Chcemy, aby dla dowolnego n

$$\langle n|n\rangle = 1.$$

Ponieważ to ma zachodzić dla dowolnego n, to zachodzi także dla $n+1$, czyli

$$\langle n+1|n+1\rangle = 1.$$

Rozpisując powyższy warunek, otrzymujemy

$$\langle n+1|n+1\rangle = \langle c_{n+1}(\hat{a}_+)^{n+1}0|c_{n+1}(\hat{a}_+)^{n+1}0\rangle =$$

$$= |c_{n+1}|^2\langle(\hat{a}_+)^{n+1}0|(\hat{a}_+)^{n+1}0\rangle = |c_{n+1}|^2\langle\hat{a}_+(\hat{a}_+)^n0|\hat{a}_+(\hat{a}_+)^n0\rangle =$$

$$= |c_{n+1}|^2\langle(\hat{a}_+)^n0|(\hat{a}_+)^+\hat{a}_+(\hat{a}_+)^n0\rangle = |c_{n+1}|^2\langle(\hat{a}_+)^n0|\hat{a}_-\hat{a}_+(\hat{a}_+)^n0\rangle = \ddots$$

Mnożymy bra i ket przez $\frac{c_n}{c_n}$

$$\ddots = |c_{n+1}|^2\langle\frac{c_n}{c_n}(\hat{a}_+)^n0|\hat{a}_-\hat{a}_+\frac{c_n}{c_n}(\hat{a}_+)^n0\rangle = |c_{n+1}|^2\langle\frac{1}{c_n}n|\hat{a}_-\hat{a}_+\frac{1}{c_n}n\rangle =$$

$$= |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2\langle n|\hat{a}_-\hat{a}_+n\rangle = \ddots$$

Korzystając z wcześniejszych obliczeń, wiemy, że

$$\hat{a}_-\hat{a}_+ = \frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} + \frac{\hbar\omega}{2}),$$

czyli

$$\ddots = |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2\langle n|\frac{1}{\hbar\omega}(\hat{H} + \frac{\hbar\omega}{2})n\rangle = |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2[\frac{1}{\hbar\omega}\langle n|\hat{H}n\rangle + \frac{1}{2}\langle n|n\rangle] =$$

$$= |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2[\frac{1}{\hbar\omega}\hbar\omega(n + \frac{1}{2})\langle n|n\rangle + \frac{1}{2}] = |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2[(n + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}] = |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2(n+1).$$

To powinno być równe jedności, czyli

$$1 = |\frac{c_{n+1}}{c_n}|^2(n+1).$$

Wybieramy wszystkie c_n tak, aby były rzeczywiste i większe od zera i mamy

$$c_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}}c_n = \frac{1}{\sqrt{n+1}}\frac{1}{\sqrt{n}}c_{n-1} = \ldots = \frac{1}{\sqrt{(n+1)!}}c_0,$$

a stąd

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} c_0.$$

Aby znaleźć c_0, posłużymy się wyrażeniem na n-tą funkcję własną.

$$|n\rangle = c_n (\hat{a}_+)^n |0\rangle.$$

Niech $n = 0$ i mamy

$$|0\rangle = c_0 (\hat{a}_+)^0 |0\rangle = c_0 |0\rangle \Rightarrow c_0 = 1,$$

więc unormowane do jedności funkcje własne są postaci

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n |0\rangle.$$

Pozostaje odnalezienie funkcji $|0\rangle$. Aby to zrobić, musimy rozwiązać równanie

$$\hat{a}_- |0\rangle = 0.$$

Pamiętamy, że operator $\hat{a}_-$ jest postaci

$$\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}).$$

Nadto wiemy, że w reprezentacji położeniowej

$$\hat{x} = x \qquad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx},$$

stąd mamy

$$\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega x + \hbar \frac{d}{dx}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx}).$$

Po podstawieniu tego do równania mamy

$$\hat{a}_- |0\rangle = 0 \Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx}) |0\rangle = 0.$$

Dzielimy to równanie obustronnie przez $\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$ i dostajemy

$$(\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx}) |0\rangle = 0,$$

a więc nasze równanie przyjmuje postać

$$\frac{d}{dx} |0\rangle = -\frac{m\omega}{\hbar} x |0\rangle.$$

Rozwiązaniem ogólnym tego równania jest funkcja postaci

$$|0\rangle = c e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}.$$

Stałą c wyznaczymy z warunku normalizacyjnego

$$1 = \langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |c|^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2}\,\mathrm{d}x = |c|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}} = |c|^2\sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |c|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \Rightarrow |c| = (\frac{m\omega}{\hbar\pi})^{\frac{1}{4}},$$

czyli z dokładnością do czynnika fazowego wolno nam napisać

$$c = (\frac{m\omega}{\hbar\pi})^{\frac{1}{4}},$$

stąd

$$|0\rangle = (\frac{m\omega}{\hbar\pi})^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}.$$

Pamiętając, że

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}_+)^n|0\rangle$$

możemy napisać w jawnej postaci funkcje własne jednowymiarowego oscylatora harmonicznego i odpowiadające im wartości własne:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\frac{m\omega}{\hbar\pi})^{\frac{1}{4}}(\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{n}{2}}(\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{d}{dx})^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}, \tag{17.2.25}$$

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{17.2.26}$$

17.3 Macierzowa postać operatorów $\hat{N}, \hat{H}, \hat{a}_+$ i $\hat{a}_-$

Wprowadźmy operator liczby cząstek $\hat{N}$, zdefiniowany jako

$$\hat{N} = \hat{a}_+\hat{a}_-.$$

Udowodnijmy, że w wyniku działania daje on liczbę obsadzonych stanów

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}_+\hat{a}_-|n\rangle = \hat{a}_+\sqrt{n}|n-1\rangle = \sqrt{n}\hat{a}_+|n-1\rangle = \sqrt{n}\sqrt{n}|n\rangle = n|n\rangle.$$

Znajdźmy teraz postać macierzową tego operatora

$$N_{n,m} = \langle n|\hat{N}|m\rangle = m\langle n|m\rangle = m\delta_{n,m} \tag{17.3.27}$$

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{17.3.28}$$

Teraz znajdźmy postać macierzową operatora Hamiltona

$$H_{n,m} = \langle n|\hat{H}|m\rangle = \langle n|\hbar\omega(m+\frac{1}{2})|m\rangle = \hbar\omega(m+\frac{1}{2})\delta_{n,m} \tag{17.3.29}$$

$$H = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7}{2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{17.3.30}$$

Następnie zapiszmy w postaci macierzowej operator anihilacji $\hat{a}_-$

$$(a_-)_{n,m} = \langle n|\hat{a}_-|m\rangle = \langle n|\sqrt{m}|m-1\rangle = \sqrt{m}\delta_{n,m-1} \tag{17.3.31}$$

$$a_- = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{17.3.32}$$

Na koniec zapiszmy w postaci macierzowej operator kreacji $\hat{a}_+$.

$$(a_+)_{n,m} = \langle n|\hat{a}_+|m\rangle = \langle n|\sqrt{m+1}|m+1\rangle = \sqrt{m+1}\delta_{n,m+1} \tag{17.3.33}$$

$$a_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & & 0 & 0\dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{17.3.34}$$

Rozdział 18

Spinowy moment pędu

Abstrakcyjnie, moment pędu definiowany jest jako operator wektorowy $\hat{\vec{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ spełniający relację

$$\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar\hat{\vec{J}}. \tag{18.0.1}$$

Relacja ta jest, co wykażemy, równoważna relacji komutacyjnej

$$[\hat{J}_k, \hat{J}_l] = i\hbar\varepsilon_{klm}\hat{J}_m. \tag{18.0.2}$$

Przypominijmy sobie jeszcze pewną własność symbolu Levi-Civity, a mianowicie

$$\varepsilon_{mni}\varepsilon_{ijk} = \delta_{mj}\delta_{nk} - \delta_{mk}\delta_{nj}. \tag{18.0.3}$$

Zacznijmy dowód, przy zastosowaniu umowy (konwencji) sumacyjnej Einsteina:

$$(\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}})_i = equation\varepsilon_{ijk}\hat{J}_j\hat{J}_k$$

$$\varepsilon_{ijk}\hat{J}_j\hat{J}_k = i\hbar\hat{J}_i.$$

Mnożymy obie strony przez ε_{mni}:

$$\varepsilon_{mni}\varepsilon_{ijk}\hat{J}_j\hat{J}_k = i\hbar\varepsilon_{mni}\hat{J}_i,$$

skąd mamy

$$\delta_{mj}\delta_{nk}\hat{J}_j\hat{J}_k - \delta_{mk}\delta_{nj}\hat{J}_j\hat{J}_k = i\hbar\varepsilon_{mni}\hat{J}_i. \tag{18.0.4}$$

Wykorzystując własności delty Kroneckera, powyższy wzór redukuje się do

$$\hat{J}_m\hat{J}_n - \hat{J}_n\hat{J}_m = i\hbar\varepsilon_{mni}\hat{J}_i, \tag{18.0.5}$$

co możemy zapisać jeszcze prościej

$$[\hat{J}_m, \hat{J}_n] = i\hbar\varepsilon_{mni}\hat{J}_i, \tag{18.0.6}$$

a to należało wykazać.
Teraz wprowadźmy macierze Pauliego $\sigma_i \quad (i = 1, 2, 3)$. Z definicji są to macierze 2×2 spełniające następujące warunki

$$\sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \tag{18.0.7}$$

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}I, \tag{18.0.8}$$

gdzie I oznacza macierz jednostkową o wymiarach 2×2. Wypiszmy te macierze w jawnej postaci

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{18.0.9}$$

Oprócz momentu pędu $\hat{L}$ wynikającego z przestrzennych i pędowych składowych cząstki, związany jest z nią także spinowy moment pędu $\hat{S}$. Nie zależy on od pędu ani też od współrzędnych przestrzennych cząstki, a jego stany własne nie zależa od warunków brzegowych nałożonych w przestrzeni. Spin jest cechą wewnętrzną cząstki kwantowej, dającą dodatkowy stopień swobody, który musi być podany w celu określenia stanu cząstki. Spinowy moment pędu dla cząstki o spinie $\frac{1}{2}$ (czyli na przykład dla elektronu) jest definiowany wzorem

$$\hat{\vec{S}} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}, \tag{18.0.10}$$

gdzie

$$\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3). \tag{18.0.11}$$

Teraz udowodnimy, że tak zdefiniowany spinowy moment pędu jest momentem pędu w sensie definicji podanej na początku tego rozdziału, czyli

$$\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar\hat{\vec{S}} \tag{18.12}$$

$$(\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}})_i = \varepsilon_{ijk}\hat{S}_j\hat{S}_k = \frac{1}{4}\hbar^2\varepsilon_{ijk}\sigma_j\sigma_k = \ddots. \tag{18.13}$$

Dodając do siebie stronami równania definiujące macierze Pauliego, dostajemy

$$\sigma_j\sigma_k = \delta_{jk}I + i\varepsilon_{jkm}\sigma_m, \tag{18.0.14}$$

stąd mamy

$$\ddots = \frac{1}{4}\hbar^2\varepsilon_{ijk}(\delta_{jk}I + i\varepsilon_{jkm}\sigma_m) = \frac{1}{4}\hbar^2 i\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jkm}\sigma_m = \tag{18.0.15}$$

$$= \frac{1}{4}\hbar^2 i\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{jkm}\sigma_m = -\frac{1}{4}\hbar^2 i\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kjm}\sigma_m =$$

$$= -\frac{1}{4}\hbar^2 i(\delta_{ij}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jj})\sigma_m = -\frac{1}{4}\hbar^2 i(\delta_{im} - 3\delta_{im})\sigma_m =$$

$$= \frac{1}{2}i\hbar^2\delta_{im}\sigma_m = \frac{1}{2}i\hbar^2\sigma_i = i\hbar(\frac{1}{2}\hbar\sigma_i) = i\hbar\hat{S}_i.$$

Całkowity moment pędu cząstki definiujemy jako

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}. \tag{18.0.16}$$

Wykażemy, że jeśli

$$[\hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}}] = 0,$$

to operator $\hat{\vec{J}}$ również jest operatorem momentu pędu w myśl definicji

$$\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar\hat{\vec{J}},$$

którą możemy przepisać jako

$$\varepsilon_{ijk}\hat{J}_j\hat{J}_k = i\hbar\hat{J}_i. \tag{18.0.17}$$

Jak wiemy

$$\varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{L}_k = i\hbar\hat{L}_i$$

i

$$\varepsilon_{ijk}\hat{S}_j\hat{S}_k = i\hbar\hat{S}_i.$$

Z założenia

$$[\hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}}] = 0 \Rightarrow \hat{L}_j\hat{S}_k = \hat{S}_k\hat{L}_j. \tag{18.0.18}$$

Wyjdziemy z lewej strony definicji i dojdziemy do prawej:

$$\varepsilon_{ijk}\hat{J}_j\hat{J}_k = \varepsilon_{ijk}(\hat{L}_j + \hat{S}_j)(\hat{L}_k + \hat{S}_k) = \tag{18.0.19}$$

$$= \varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{L}_k + \varepsilon_{ijk}\hat{S}_j\hat{S}_k = i\hbar\hat{L}_i + i\hbar\hat{S}_i = i\hbar(\hat{L}_i + \hat{S}_i) = i\hbar\hat{J}_i, \tag{18.0.20}$$

co trzeba było pokazać. Po drodze skorzystaliśmy z rachunków pomocniczych:

$$\varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{S}_k + \varepsilon_{ijk}\hat{S}_j\hat{L}_k = \varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{S}_k + \varepsilon_{ijk}\hat{L}_k\hat{S}_j = \ddots.$$

W drugim członie zamieniamy oznacznia k na j i j na k i mamy

$$\ddots = \varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{S}_k + \varepsilon_{ikj}\hat{L}_j\hat{S}_k = \ddots.$$

Teraz korzystając z wartości symbolu Levi-Civity przestawiamy k z j, zmieniając znak

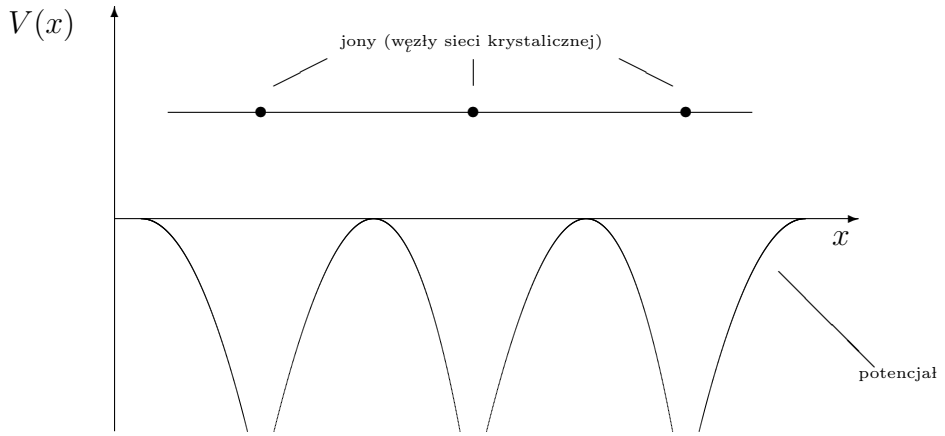
$$= \varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{S}_k - \varepsilon_{ijk}\hat{L}_j\hat{S}_k = 0.$$

Rozdział 19

Ruch elektronu w ciele stałym

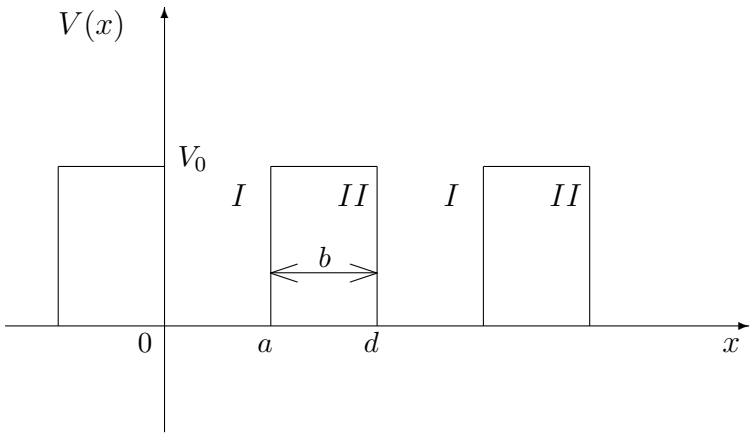
19.1 Potencjał periodyczny

Potencjał w ciele stałym możemy schematycznie przedstawić jako szereg studni potencjału przedstawionych na poniższym rysunku:



Rys. 4 Schematyczny potencjał w ciele stałym

W celu ułatwienia przeprowadzenia obliczeń, przybliżmy ten potencjał opisując dołki potencjału za pomocą barier prostokątnych, tak jak to jest pokazane na rysunku znajdującym się na następnej stronie.



Rys. 5 Potencjał periodyczny

Jest to tak zwany potencjał Kroniga-Penneya, gdzie d oznacza stała sieci krystalicznej, a N oznacza ilość węzłów w sieci. Zwykle $N \sim 10^{23}$. Aby nie martwić się o warunki brzegowe nawijamy potencjał na okrąg (przyjmujemy periodyczne warunki brzegowe). Dla dużych N możemy przyjąć, że

$$Nd \approx 2\pi r.$$

Ten potencjał jest periodyczny, tzn.

$$V(x) = V(x+d). \tag{19.1.1}$$

Hamiltonian dla elektronu w takiej sieci krystalicznej jest postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \qquad V(x) = V(x+d), \tag{19.1.2}$$

gdzie m oznacza masę elektronu. Funkcje własne tego Hamiltonianu nazywamy *falami Blocha*.

19.2 Fale Blocha

Rozważmy operator translacji $\hat{D}$ zdefiniowany w następujący sposób:

$$\hat{D}\varphi(x) = \varphi(x+d), \tag{19.2.3}$$

gdzie $\varphi(x)$ oznacza dowolną funkcję z przestrzeni L^2. Można wykazać, że funkcje własne tego operatora są postaci

$$\varphi(x) = e^{ikx}u(x), \tag{19.2.4}$$

przy czym

$$u(x) = u(x+d). \tag{19.5}$$

Zadziałajmy operatorem translacji $\hat{D}$ na funkcję własną $\varphi(x)$

$$\hat{D}\varphi(x) = \hat{D}e^{ikx}u(x) = e^{ik(x+d)}u(x+d) = \ddots \tag{19.2.6}$$

korzystamy ze wzoru (19.5)

$$\ddots = e^{ik(x+d)}u(x) = e^{ikd}e^{ikx}u(x) = e^{ikd}\varphi(x).$$

Wolno nam więc napisać, że

$$\hat{D}\varphi(x) = e^{ikd}\varphi(x), \tag{19.2.7}$$

stąd wartości własne odpowiadające funkcjom własnym $\varphi(x)$ wynoszą e^{ikd}. Obliczmy komutator $[\hat{D}, \hat{H}]$, przy czym przez $\varphi(x)$ oznaczmy pewną funkcję próbną z przestrzeni L^2:

$$[\hat{D}, \hat{H}]\varphi(x) = (\hat{D}\hat{H} - \hat{H}\hat{D})\varphi(x) = \hat{D}(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x))\varphi(x) +$$
$$-(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x))\hat{D}\varphi(x) = \hat{D}(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x)) +$$
$$-(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x))\varphi(x+d) = \ddots$$

Wprowadźmy oznaczenie

$$\hat{D}x = x' = x + d, \tag{19.2.8}$$

stąd mamy

$$\frac{d}{dx} = \frac{dx'}{dx}\frac{d}{dx'} = \frac{d(x+d)}{dx}\frac{d}{dx'} = \frac{d}{dx'}$$

i dalej

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx} = \frac{d}{dx'}\frac{d}{dx'} = \frac{d^2}{dx'^2}.$$

Wracając do naszego komutatora, mamy

$$\ddots = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x+d)}{dx^2} + V(x+d)\varphi(x+d) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x+d)}{dx^2} - V(x)\varphi(x+d) = \tag{19.2.9}$$

$$= V(x+d)\varphi(x+d) - V(x)\varphi(x+d) = \ddots$$

i pamiętając, że potencjał jest periodyczny, otrzymujemy

$$\ddots = V(x+d)\varphi(x+d) - V(x+d)\varphi(x+d) = 0.$$

Ponieważ

$$[\hat{D}, \hat{H}] = 0,$$

to operator translacji $\hat{D}$ i operator Hamiltona $\hat{H}$ mają te same funkcję własne. Stąd fale Blocha (funkcje własne tego Hamiltonianu) są postaci

$$\varphi(x) = e^{ikx}u(x), \qquad u(x) = u(x+d), \tag{19.2.10}$$

co pozwala nam na zapis

$$\varphi(x+d) = e^{ik(x+d)}u(x+d) = e^{ikd}e^{ikx}u(x) = e^{ikd}\varphi(x). \tag{19.2.11}$$

Z kształtu potencjału wiemy, że

$$\varphi(x) = \varphi(x+Nd), \tag{19.2.12}$$

czyli

$$e^{ikx}u(x) = e^{ik(x+Nd)}u(x+Nd),$$

ale ponieważ

$$u(x) = u(x+Nd) \tag{19.2.13}$$

to mamy

$$e^{ikx} = e^{ik(x+Nd)},$$

a stąd

$$1 = e^{ikNd}. \tag{19.2.14}$$

Korzystając ze wzoru Eulera

$$e^{i\vartheta} = \cos\vartheta + i\sin\vartheta \tag{19.2.15}$$

możemy napisać

$$\cos(kNd) + i\sin(kNd) = 1 \Rightarrow \tag{19.2.16}$$

$$\Rightarrow kNd = 2\pi n,\ (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \tag{19.2.17}$$

Stąd otrzymujemy, że

$$k_n = \frac{2\pi}{d}\frac{n}{N} \Rightarrow \tag{19.2.18}$$

$$\Rightarrow \frac{k_n d}{2\pi} = \frac{n}{N}. \tag{19.2.19}$$

Dla dużych N (np. $N \sim 10^{23}$) widmo będzie praktycznie ciągłe ponieważ $k_{n+1} - k_n \approx 0$.

19.3 Pasma energetyczne

Aby znaleźć jawną postać funkcji własnych $\varphi(x)$, musimy rozwiązać równanie Schrödingera dla naszego Hamiltonianu

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \tag{19.3.20}$$

wraz z odpowiednimi warunkami brzegowymi. W obszarze I (czyli dla $0 \leq x \leq a$) Hamiltonian przyjmuje postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}. \tag{19.3.21}$$

Stąd mamy równanie

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi_1(x) = E\varphi_1(x). \tag{19.3.22}$$

Funkcja będąca jego rozwiązaniem jest postaci

$$\varphi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, \tag{19.3.23}$$

gdzie

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

W obszarze II (czyli dla $a \leq x \leq d$) mamy hamiltonian postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_0, \tag{19.3.24}$$

dlatego dostajemy równanie postaci

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi_2(x) + V_0\varphi_2(x) = E\varphi_2(x),$$

skąd

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi_2(x) = (EV_0)\varphi_2(x),$$

którego rozwiązaniem jest funkcja

$$\varphi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x},$$

gdzie

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}.$$

Z drugiej strony pamiętamy, że funkcje własne mają być postaci

$$\varphi_1(x) = e^{ikx}u_1(x) \tag{19.3.25}$$

$$\varphi_2(x) = e^{ikx}u_2(x), \tag{19.3.26}$$

gdzie $u_{1/2}(x)$ oznaczają obwiednie oscylacji.
Aby otrzymać interesującą nas postać rozwiązania, narzucamy poniższe warunki brzegowe

$$\begin{array}{ll} u_1(0) = u_2(d) & (1) \\ u_1'(0) = u_2'(d) & (2) \\ \varphi_1(a) = \varphi_2(a) & (3) \\ \varphi_1'(a) = \varphi_2'(a) & (4). \end{array}$$

Wyprowadźmy zależność przydatną nam w dalszych rozważaniach

$$\varphi_{1/2}(x) = e^{ikx}u_{1/2}(x) \Rightarrow u_{1/2}(x) = e^{-ikx}\varphi_{1/2}(x). \tag{19.3.27}$$

Korzystając z tej zależności, warunek brzegowy (1) możemy zapisać jako

$$\varphi_1(0) = e^{-ikd}\varphi_2(d).$$

Zajmijmy się teraz warunkiem brzegowym (2)

$$u'_{1/2}(x) = (e^{-ikx}\varphi_{1/2}(x))' = -ike^{-ikx}\varphi_{1/2}(x) + e^{-ikx}\varphi'_{1/2}(x) = \tag{19.3.28}$$

$$= e^{-ikx}\varphi'_{1/2}(x) - iku_{1/2}(x).$$

Wstawiając to do warunku (2), otrzymujemy

$$\varphi'_1(0) - iku_1(0) = e^{-ikd}\varphi'_2(d) - iku_2(d),$$

czyli

$$\varphi'_1(0) = e^{-ikd}\varphi'_2(d). \tag{19.3.29}$$

Zapiszmy przekształcone warunki brzegowe

$$\begin{array}{ll} \varphi_1(0) = e^{-ikd}\varphi_2(d) & (1) \\ \varphi'_1(0) = e^{-ikd}\varphi'_2(d) & (2) \\ \varphi_1(a) = \varphi_2(a) & (3) \\ \varphi'_1(a) = \varphi'_2(a) & (4). \end{array}$$

Wstawiając funkcje własne $\varphi_1(x)$ i $\varphi_2(x)$ będące rozwiązaniem równania Schrödingera

$$\varphi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, \quad k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

$$\varphi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}, \tag{19.3.30}$$

dostajemy warunki brzegowe w jawnej postaci

$$\begin{array}{ll} A + B = e^{ikd}(Ce^{ik_2d} + De^{-ik_2d}) & (1) \\ ik_1(A - B) = e^{ikd}ik_2(Ce^{ik_2d} - De^{-ik_2d}) & (2) \\ Ae^{ik_1a} + Be^{-ik_1a} = Ce^{ik_2a} + De^{-ik_2a} & (3) \\ ik_1(Ae^{ik_1a} - Be^{-ik_1a}) = ik_2(Ce^{ik_2a} - De^{-ik_2a}) & (4). \end{array}$$

Stąd dostajemy układ równań na współczynniki A, B, C i D.

$$\begin{cases} A + B - Ce^{-id(k-k_2)} - De^{-id(k+k_2)} = 0 \\ k_1A - k_1B - k_2Ce^{-id(k-k_2)} + k_2De^{-id(k+k_2)} = 0 \\ Ae^{ik_1a} + Be^{-ik_1a} - Ce^{ik_2a} - De^{-ik_2a} = 0 \\ k_1Ae^{ik_1a} - k_1Be^{-ik_1a} - k_2Ce^{ik_2a} + k_2De^{-ik_2a} = 0. \end{cases}$$

Możemy zapisać to w postaci macierzowej i mamy

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -e^{-id(k-k_2)} & -e^{-id(k+k_2)} \\ k_1 & -k_1 & -k_2e^{-id(k-k_2)} & k_2e^{-id(k+k_2)} \\ e^{ik_1a} & e^{-ik_1a} & -e^{ik_2a} & -e^{-ik_2a} \\ k_1e^{ik_1a} & -k_1e^{-ik_1a} & -k_2e^{ik_2a} & k_2e^{-ik_2a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0.$$

Aby ten układ równań miał rozwiązania nietrywialne, wyznacznik naszej macierzy musi się zerować

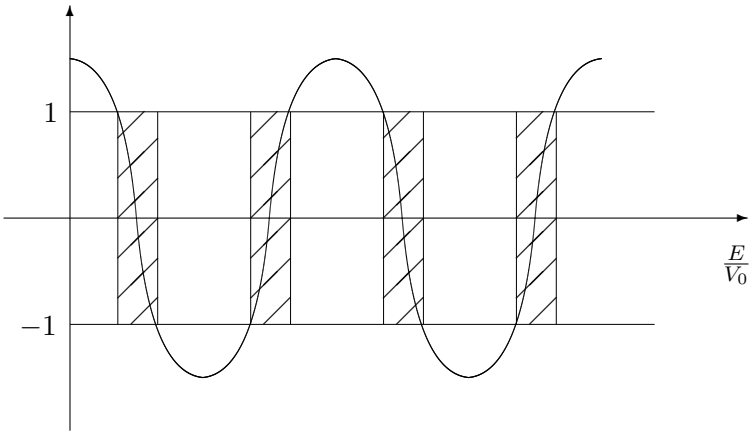
$$\det W = 0. \tag{19.3.31}$$

Musimy rozważyć dwa przypadki. W pierwszym $E \geq 0$ i zerowanie się wyznacznika implikuje, że

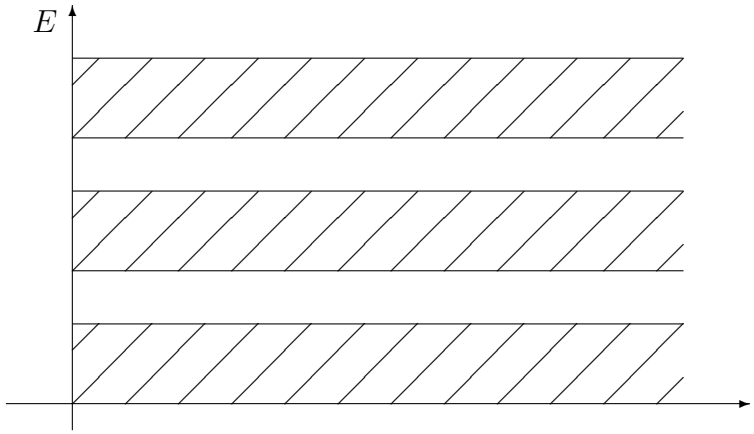
$$\begin{cases} \cos(ak_1)\cos(bk_2) - \frac{k_1^2+k_2^2}{2k_1k_2}\sin(k_1a)\sin(k_2b) = \cos(kd) \\ k_1^2 - k_2^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \end{cases}$$

W drugim przypadku $E \leq V_0$ i z zerowania się wyznacznika dostajemy, że

$$\begin{cases} \cos(ak_1)\mathrm{ch}(b\kappa) - \frac{k_1^2-\kappa^2}{2k_1\kappa}\sin(k_1a)\mathrm{sh}(b\kappa) = \cos(kd) \\ k_1^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \end{cases}$$



Ten układ równań możemy rozwiązać graficznie, jak na powyższym rysunku. Prawa strona równania powoduje, że z wykreślonej na rysunku lewej strony wybieramy tylko fragmenty zawarte pomiędzy -1, a 1. Pozwala nam to stwierdzić, że w ciele stałym dozwolone są tylko pewne pasma energetyczne, które zostały schematycznie przedstawione na następnym rysunku.



Różne właściwości ciał stałych związane z przewodzeniem prądu elektrycznego są wyjaśniane różnym zapełnieniem poszczególnych pasm energetycznych przez elektrony, jak również różnymi rozmiarami przerw energetycznych.

Literatura

[1] B. H. Bransden i C. J. Joachin : *Introduction to quantum mechanics*, Longman, London UK 1989

[2] R.L.Liboff : *Wstęp do mechaniki kwantowej*

[3] H.Margenau i G.M.Murphy : *Matematyka w fizyce i chemii*, PWN, Warszawa 1962

[4] L. I. Shiff *Mechanika kwantowa*, PWN 1977

[5] B.Średniawa *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1988