

# Wstęp do mechaniki kwantowej

Krzysztof Golec–Biernat

*Uniwersytetu Rzeszowski*  
*Instytut Fizyki Jądrowej PAN*

(14 marca 2023)

Wersja robocza

Rzeszów

2015



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Początki</b>	<b>7</b>
1.1	Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego . . . . .	8
1.2	Interpretacja Plancka . . . . .	10
1.3	Prawo Stefana-Boltzmana oraz prawo Wiena . . . . .	11
1.4	Zadania . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Fotony</b>	<b>14</b>
2.1	Fale . . . . .	14
2.2	Efekt fotoelektryczny . . . . .	15
2.3	Rozpraszanie Comptona . . . . .	17
2.4	Zadania . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Model Bohra</b>	<b>22</b>
3.1	Model Bohra atomu wodoru . . . . .	22
3.2	Linie widmowe . . . . .	24
3.3	Ograniczenia modelu Bohra . . . . .	26
3.4	Zadania . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Równanie Schroedingera</b>	<b>28</b>
4.1	Dualizm korpuskularno-falowy . . . . .	28
4.2	Fale materii . . . . .	29
4.3	Swobodne równanie Schroedingera . . . . .	30
4.4	Oddziaływanie w równaniu Schroedingera . . . . .	32
4.5	Operatory wielkości fizycznych . . . . .	33
4.6	Zadania . . . . .	34

<b>5</b>	<b>Interpretacja probabilistyczna</b>	<b>35</b>
5.1	Interpretacja Borna funkcji falowej . . . . .	35
5.2	Zasada superpozycji . . . . .	36
5.3	Obraz interferencyjny . . . . .	37
5.4	Zachowanie prawdopodobieństwa . . . . .	38
5.5	Wartość średnia . . . . .	41
5.6	Dyspersja i odchylenie standardowe . . . . .	42
5.7	Zadania . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Reprezentacja pędowa</b>	<b>44</b>
6.1	Kanoniczne reguły komutacji . . . . .	44
6.2	Równanie własne operatora pędu . . . . .	45
6.3	Reprezentacja pędowa . . . . .	47
6.4	Delta Diraca . . . . .	48
6.5	Zadania . . . . .	50
<b>7</b>	<b>Ruch swobodny</b>	<b>51</b>
7.1	Równanie Schroedingera w reprezentacji pędowej . . . . .	51
7.2	Minimalne pakiety falowe . . . . .	52
7.3	Zasada nieoznaczoności Heisenberga . . . . .	54
7.4	Ewolucja czasowa minimalnych pakietów . . . . .	54
7.5	Zadania . . . . .	58
<b>8</b>	<b>Stacjonarne równanie Schroedingera</b>	<b>59</b>
8.1	Stany stacjonarne . . . . .	59
8.2	Spektrum hamiltonianu . . . . .	60
8.3	Nieskończona studnia potencjału . . . . .	60
8.4	Energia stanu podstawowego . . . . .	62
8.5	Zadania . . . . .	65

<b>9 Rozpraszanie na barierze potencjału</b>	<b>66</b>
9.1 Współczynniki odbicia i transmisji . . . . .	67
9.2 Efekt tunelowy . . . . .	68
9.3 Przejroczysta bariera . . . . .	71
9.4 Zadania . . . . .	72
<b>9 Oscylator harmoniczny</b>	<b>73</b>
9.1 Klasyczny oscylator harmoniczny . . . . .	73
9.2 Kwantowy oscylator harmoniczny . . . . .	74
9.3 Funkcje własne oscylatora harmonicznego . . . . .	77
9.4 Rozwinięcie na funkcje własne . . . . .	80
9.5 Ewolucja czasowa oscylatora harmonicznego . . . . .	81
9.6 Zadania . . . . .	82
<b>15 Przestrzeń Hilberta stanów</b>	<b>84</b>
15.1 Braket Diraca . . . . .	84
15.2 Przestrzeń Hilberta stanów kwantowych . . . . .	86
15.3 Operatory hermitowskie . . . . .	87
15.4 Własności operatorów hermitowskich . . . . .	88
15.5 Pomiar w mechanice kwantowej . . . . .	89
15.6 Wartości średnie i dyspersje . . . . .	91
15.7 Zadania . . . . .	93
<b>12 Niewłaściwe stany kwantowe</b>	<b>94</b>
12.1 Reprezentacje macierzowe operatorów . . . . .	94
12.2 Stany nienormowalne . . . . .	95
12.3 Związek między reprezentacjami . . . . .	96
12.4 Zadania . . . . .	98
<b>13 Zasada nieoznaczoności</b>	<b>99</b>
13.1 Obserwable komutujące . . . . .	100
13.2 Obserwable niekomutujące . . . . .	102
13.3 Zadania . . . . .	104

<b>11 Kręt orbitalny</b>	<b>105</b>
11.1 Algebra operatorów krętu orbitalnego . . . . .	105
11.2 Operatory krętu orbitalnego . . . . .	106
11.3 Problem własny dla krętu orbitalnego . . . . .	107
11.4 Zadania . . . . .	110
<b>12 Spin</b>	<b>111</b>
12.1 Spin 1/2 . . . . .	111
12.2 Dwa spiny 1/2 . . . . .	113
12.3 Zadania . . . . .	116
<b>13 Cząstki nierozróżnialne</b>	<b>117</b>
13.1 Bozony i fermiony . . . . .	117
13.2 Statystyki kwantowe . . . . .	118
13.3 Dwa elektrony . . . . .	119
13.4 Zadania . . . . .	121
<b>14 Atom wodoru</b>	<b>122</b>
14.1 Potencjał sferycznie symetryczny . . . . .	122
14.2 Część radialna równania Schroedingera . . . . .	123
14.3 Spektrum energii własnych atomu wodoru . . . . .	124
14.4 Wielomiany Laguerre'a i funkcje własne . . . . .	127
14.5 Degeneracja stanów . . . . .	129
14.6 Układ okresowy pierwiastków . . . . .	130
14.7 Zadania . . . . .	131
<b>18 Ewolucja kwantowa</b>	<b>133</b>
18.1 Operatory unitarne . . . . .	133
18.2 Operator ewolucji . . . . .	133
18.3 Obrazy Schroedingera i Heisenberga . . . . .	135
18.4 Twierdzenie Ehrenfesta . . . . .	136
18.5 Zadania . . . . .	139

<i>SPIS TREŚCI</i>	7
<b>19 Przykłady ewolucji kwantowej</b>	<b>140</b>
19.1 Ewolucja układu dwupoziomowego . . . . .	140
19.2 Ewolucja spinu $1/2$ . . . . .	142
19.3 Zadania . . . . .	144
<b>A Przedrostki liczbowe</b>	<b>145</b>
<b>B Stałe fizyczne</b>	<b>146</b>

# Rozdział 1

## Początki

Znamy dokładną datę narodzin fizyki kwantowej - to 19 października 1900 roku. W tym dniu Max Planck po raz pierwszy publicznie przedstawił swój słynny odtąd wzór na *widmo promieniowania ciała doskonale czarnego*. Dwa miesiące później, 14 grudnia 1900 roku, na posiedzeniu Towarzystwa Fizycznego w Berlinie Planck przedstawił wyprowadzenie tego wzoru, w którym zerwał z fizyką klasyczną. Założył, że materia, modelowana jako zbiór oscylatorów harmoniczných, może absorbować lub emitować energię promieniowania elektromagnetycznego jedynie w dyskretnych porcjach będących całkowitą wielokrotnością kwantu podstawowego,

$$E = h\nu, \tag{1.1}$$

dla danej częstości promieniowania elektromagnetycznego  $\nu$ . We wzorze tym pojawiła się po raz pierwszy nowa fundamentalna stała fizyczna o wymiarze działania (iloczynu energii i czasu) lub momentu pędu, zwana obecnie *stałą Plancka*<sup>1</sup>

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \tag{1.2}$$

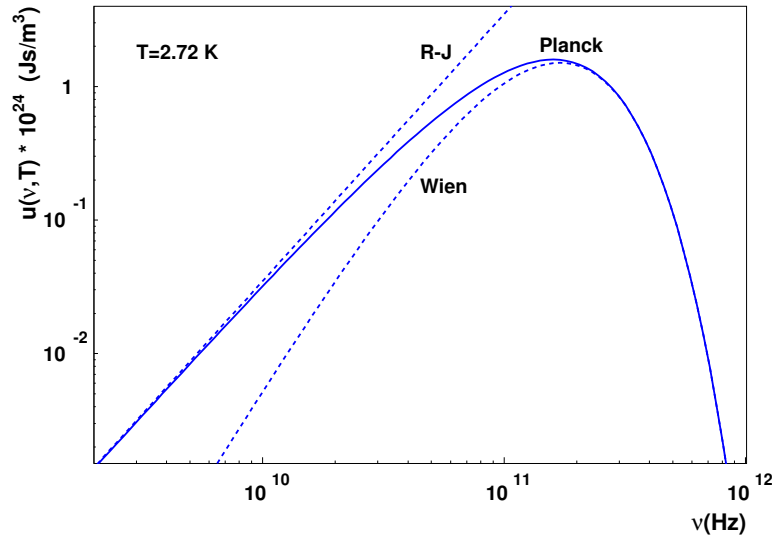
Wszelkie wzory zawierające stałą Plancka są wzorami nowej fizyki kwantowej. Planck otrzymał za swoje odkrycie Nagrodę Nobla w 1918 roku.

W 1905 roku Einstein zinterpretował kwant energii (1.1) jako energię *niepodzielnego* kwantu promieniowania elektromagnetycznego, nazwanego przez chemika Gilberta N. Lewisa w 1926 roku *fotonem*. W ten sposób promieniowanie elektromagnetyczne, traktowane dotąd jako zjawisko falowe opisywane równaniami Maxwella, przejawia także własności korpuskularne. Przy pomocy tej koncepcji Einstein wytłumaczył *efekt fotoelektryczny*, za co otrzymał Nagrodę Nobla w 1921 roku.

---

<sup>1</sup>Wprowadza się również kreśloną stałą Plancka,  $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .





Rysunek 1.1: Wzór Plancka (linia ciągła) oraz wzory Rayleigha-Jeansa i Wiena (linie przerywane) dla temperatury  $T=2.72 \text{ K}$ .

Foton posiada nie tylko energię, ale także pęd o wartości

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.3)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali elektromagnetycznej. Przekonuje o tym *efekt Comptona*, w którym długość fali promieniowania roentgenowskiego lub promieniowania  $\gamma$  rozproszonego na swobodnych elektronach ulega zwiększeniu. Arthur H. Compton wyjaśnił to zjawisko jako efekt rozpraszania pojedynczych fotonów o podanej wyżej energii i pędzie na pojedynczych elektronach, za co otrzymał Nagrodę Nobla w 1927 roku.

## 1.1 Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego

Ciało doskonale czarne to ciało, które w 100% pochłania padające na nie promieniowanie elektromagnetyczne. Nagrzane do temperatury  $T$ , wysyła własne promieniowanie w pełnym zakresie częstości  $\nu$ . Dobrym modelem ciała doskonale czarnego jest zamknięta wnęka o ściankach idealnie odbijających promieniowanie, w której zrobiono mały otworek. Promieniowanie wpadające przez ten otworek do wnęki praktycznie nie wydostaje się z niej,

jednocześnie otwór umożliwi pomiar widma spektralnego promieniowania zamkniętego we wnętrzu, pozostającego w równowadze termicznej z jej ściankami.

Gustav Kirchhoff, analizując zagadnienie *widma spektralnego* promieniowania ciała doskonale czarnego, doszedł do wniosku, że ma ono charakter uniwersalny (niezależny od rodzaju ciała) i zależy jedynie od częstości promieniowania oraz temperatury ciała. Jest ono opisywane przez gęstość spektralną  $u(\nu, T)$ . Wielkość  $u(\nu, T)d\nu$  to ilość energii promieniowania na jednostkę objętości przestrzeni, w której się ono znajduje, przypadające na przedział częstości  $(\nu, \nu + d\nu)$ . W rezultacie całka

$$\int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{U(T)}{V} \quad (1.4)$$

jest równa całkowitej energii promieniowania  $U(T)$  na jednostkę objętości  $V$ . Planck podał swój słynny wzór na gęstość spektralną w postaci

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.5)$$

gdzie  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K to stała Boltzmana, a  $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s to prędkość światła. We wzorze tym wystąpiła po raz pierwszy stała Plancka  $h$ .

Wzór Plancka odtwarza znany wcześniej *wzór Wienera* dla dużych częstości (w obszarze promieniowania ultrafioletowego). Gdy  $h\nu \gg kT$  można bowiem pominąć jedynkę w mianowniku, otrzymując

$$u(\nu, T) \simeq \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}. \quad (1.6)$$

Paradoksalnie, dużo ważniejszą rolę z punktu widzenia eksperymentalnej weryfikacji wzoru Plancka odegrała granica *klasyczna* niskich częstości,  $h\nu \ll kT$ . Rozwijając eksponentę w mianowniku z dokładnością do członu liniowego,  $\exp(h\nu/kT) \simeq 1 + h\nu/kT$ , otrzymujemy *wzór Rayleigha-Jeansa*

$$u(\nu, T) \simeq \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (1.7)$$

Pomiar gęstości spektralnej w obszarze niskich częstości, w zakresie promieniowania podczerwonego, doskonale zgadzał się z tą granicą wzoru Plancka, eliminując inne konkurencyjne modele. Został on wyprowadzony w 1900 roku przez Rayleigha, a następnie skorygowany o czynnik 8 przez Jeansa w 1905 roku. Wzór (1.7) jest wzorem klasycznym, gdyż nie zawiera stałej Plancka. Czynnikiem  $8\pi\nu^2/c^3$  w tym wzorze jest liczbą modów klasycznej fali elektromagnetycznej przypadających na jednostkę częstości fali, patrz zadanie 2 do tego rozdziału, natomiast czynnik  $kT$  jest średnią energią modu.

Wzór (1.7) nie może obowiązywać dla wszystkich częstotści, gdyż prowadzi do *katastrofy w nadfiolecie*. Ze względu na proporcjonalność  $u \sim \nu^2$ , całkowita energia promieniowania jest bowiem nieskończona

$$\int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \infty. \quad (1.8)$$

Rozważania klasyczne muszą się więc załamać przy przejściu do obszaru wysokich częstotści. Hipoteza Plancka o dyskretnej strukturze emisji i absorpcji promieniowania pozwala uniknąć katastrofy w nadfiolecie.

## 1.2 Interpretacja Plancka

Wyprowadzając wzór (1.5) Planck założył, że materia ciała doskonale czarnego jest zbiorem klasycznych oscylatorów harmoniczych. Wyprowadził przy tym wzór wiążący gęstość spektralną promieniowania ze średnią energią oscylatora

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle E_{\text{osc}} \rangle. \quad (1.9)$$

Rozważania klasyczne, w których energia oscylatorów może przyjmować dowolne wartości dają wzór

$$\langle E_{\text{osc}} \rangle = kT. \quad (1.10)$$

Otrzymujemy w ten sposób wzór Rayleigha-Jeansa (1.7) prowadzący do katastrofy w nadfiolecie.

Planck rozwiązał ten problem przyjmując założenie *spoza fizyki klasycznej* - oscylatory mogą absorbować jedynie dyskretne wartości energii promieniowania będące dla danej częstotści całkowitą wielokrotnością kwantu podstawowego  $h\nu$ . Tak więc, dopuszczalne wartości energii oscylatorów to

$$E_0 = 0, \quad E_1 = h\nu, \quad E_2 = 2h\nu, \quad E_3 = 3h\nu, \quad \dots \quad (1.11)$$

Założmy, że mamy odpowiednio  $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$  oscylatorów o takich energiach. Zgodnie z zasadami klasycznej mechaniki statystycznej liczby te maleją eksponencjalnie ze wzrostem energii, tzn.

$$n_1 = n_0 e^{-h\nu/kT}, \quad n_2 = n_0 e^{-2h\nu/kT}, \quad n_3 = n_0 e^{-3h\nu/kT}, \dots \quad (1.12)$$

Tak więc, całkowita liczba oscylatorów  $N_{\text{tot}}$  to suma liczby oscylatorów we wszystkich możliwych stanach energetycznych

$$\begin{aligned} N_{\text{tot}} &= n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots \\ &= n_0 \left( 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \dots \right). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Całkowita energia oscylatorów  $E_{\text{tot}}$  to

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= n_0 \cdot E_0 + n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2 + n_3 \cdot E_3 + \dots \\ &= n_0 h\nu \left( e^{-h\nu/kT} + 2e^{-2h\nu/kT} + 3e^{-3h\nu/kT} + \dots \right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Wprowadzając oznaczenie  $x = \exp(-h\nu/kT) < 1$ , dostajemy dla średniej energii oscylatora

$$\langle E_{\text{osc}} \rangle = \frac{E_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}} = h\nu \frac{x(1 + 2x + 3x^2 + \dots)}{(1 + x + x^2 + x^3 + \dots)}. \quad (1.15)$$

Wyrażenie w mianowniku to szereg geometryczny, który sumuje się do wartości  $1/(1-x)$ , natomiast szereg w liczniku można otrzymać różniczkując szereg geometryczny wyraz po wyrazie. Jego suma równa się więc pochodnej sumy szeregu geometrycznego i wynosi  $1/(1-x)^2$ . Podstawiając otrzymane sumy, otrzymujemy

$$\langle E_{\text{osc}} \rangle = h\nu \frac{x}{1-x} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1.16)$$

co prowadzi do wzoru Plancka (1.5) dla widma promieniowania ciała doskonale czarnego.

### 1.3 Prawo Stefana-Boltzmana oraz prawo Wiena

Wzór Plancka (1.5) odtwarza prawidłowo *prawo Stefana-Boltzmana* mówiące, że całkowita energia promieniowania jest proporcjonalna do czwartej potęgi temperatury ciała doskonale czarnego,

$$U \sim T^4. \quad (1.17)$$

Policzmy bowiem całkę

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.18)$$

Wprowadzając nową zmienną  $x = h\nu/kT$ , otrzymujemy

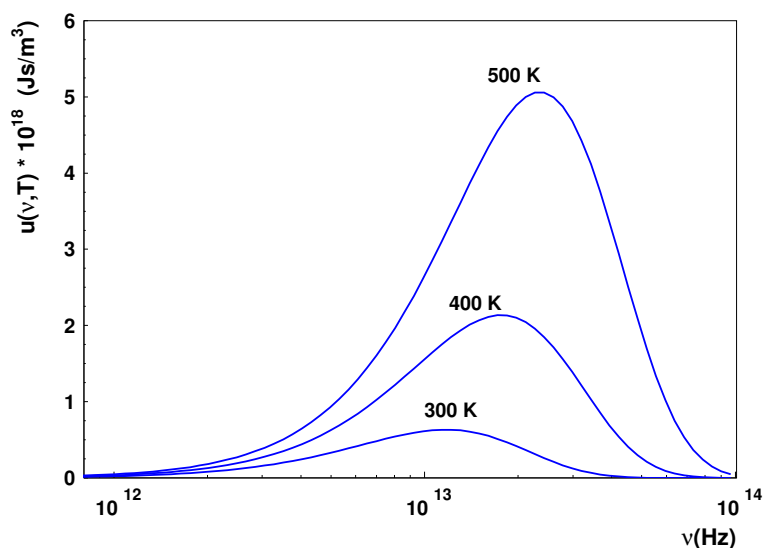
$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi(kT)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (1.19)$$

Ostatnia całka wynosi  $\pi^4/15$  i stąd całkowita energia promieniowania na jednostkę objętości

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4, \quad (1.20)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności zwany stałą Stefana-Boltzmana to

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} \approx 7.55 \cdot 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}. \quad (1.21)$$



Rysunek 1.2: Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego dla różnych temperatur.

Na rysunku 1.2 energia  $U$  jest proporcjonalna do pola pod wykresami, które rośnie z temperaturą.

Ze wzoru Plancka wynika także *prawo przesunięcia Wiena* mówiące, że maksimum gęstości spektralnej wyrażone przy pomocy długości fali  $\lambda = c/\nu$  jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}, \quad (1.22)$$

gdzie  $b \approx 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ . Sytuacja ta jest także zilustrowana na rysunku 1.2 przedstawiającym widmo promieniowania ciała doskonale czarnego w funkcji jego częstości  $\nu = c/\lambda$ . Widzimy, że położenie maksimum tego widma rośnie z temperaturą, co prowadzi do relacji (1.22) dla długości fali. Dowód prawa Wiena jest przedmiotem zadania 3 do tego rozdziału. Tak więc, przy wzroście temperatury maksimum przesuwa się w kierunku fioletu, a przy jej obniżaniu ku czerwieni. Zjawisko to obserwujemy w stygnącym piecu, który żarzy się na czerwono.

Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego jest jedną z najważniejszych krzywych w przyrodzie, gdyż opisuje widmo promieniowania relikтового o temperaturze  $T \approx 2.72 \text{ K}$ , które pozostało po oddzieleniu się promieniowania od materii ok. 100 tys. lat po Wielkim Wybuchu. Odkrycie tego promieniowania przez Penziasa i Wilsona w 1965 roku, a uhonorowane Nagrodą Nobla w 1978 roku, jest głównym dowodem na ekspansję Wszechświata z osobliwości początkowej.

## 1.4 Zadania

1. Oblicz ile energii promieniowania relikтового zawiera się w objętości  $1 \text{ m}^3$ . Przyjmując temperaturę promieniowania  $T = 2.72 \text{ K}$ . Wynik wyrazić w elektronowoltach<sup>2</sup>. Porównaj z energią spoczynkową nukleonu równą w przybliżeniu  $1 \text{ MeV}$ .
2. Pokazać, że czynnik  $8\pi\nu^2/c^3$  we wzorze Plancka to liczba modów klasycznej fali elektromagnetycznej na jednostkę objętości w przedziale częstości  $(\nu, \nu + d\nu)$  w następujący sposób. Pokaż, że w sześcianie o objętości  $L^3$  z okresowymi warunkami brzegowymi, składowe wektora falowego  $\mathbf{k}$  spełniają relacje  $k_x = 2\pi n_x/L$ ,  $k_y = 2\pi n_y/L$  i  $k_z = 2\pi n_z/L$ , gdzie  $n_x, n_y, n_z$  są liczbami całkowitymi. Następnie
  - a) pokaż, że gęstość stanów fali elektromagnetycznej w tym pudle to

$$\frac{dn_x dn_y dn_z}{L^3} = \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}, \quad (1.23)$$

- b) w przypadku sferycznej symetrii pokaż, że

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (1.24)$$

- c) pomnóż wynik przez dwa ze względu na dwie możliwe polaryzacje fali.

3. Wychodząc z warunku

$$|u(\nu, T) d\nu| = |\bar{u}(\lambda, T) d\lambda| \quad (1.25)$$

wykazać, że gęstość spektralna  $\bar{u}(\lambda, T)$  dla długości fali  $\lambda = c/\nu$ , przyjmuje postać

$$\bar{u}(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{e^{hc/kT\lambda} - 1}.$$

Pokazać, że maksimum gęstości spektralnej spełnia prawo Wiena

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}, \quad b \approx 0.2 \frac{hc}{k} \approx 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}. \quad (1.26)$$

4. W jakim zakresie długości fali otrzymujemy maksimum widma ciała doskonale czarnego dla temperatur  $T = 300, 4000, 5000, 6000 \text{ K}$ . Wynik wyrazić w nanometrach (*barwa czerwona*  $630 - 780 \text{ nm}$ ; *barwa żółta*  $565 - 590 \text{ nm}$ ; *barwa niebieska*  $420 - 490 \text{ nm}$ ).

---

<sup>2</sup>1 eV =  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## Rozdział 2

# Fotony

### 2.1 Fale

Przypomnijmy na początek podstawowe pojęcia występujące w zjawiskach falowych. *Fala płaska* poruszająca się w kierunku osi  $x$  ma następującą postać w zapisie przy pomocy liczb zespolonych

$$\psi(x, t) = \exp \left\{ 2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \right\}. \quad (2.1)$$

Wielkość  $\lambda$  (będąca okresem drgań wzdłuż osi  $x$ ) nazywa się *długością fali*, natomiast  $T$  jest *okresem* drgań w czasie. Zapisując fazę  $\phi$  eksponenty w formie

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \left( x - \frac{\lambda}{T} t \right) \quad (2.2)$$

zauważamy, że wielkość

$$c = \frac{\lambda}{T} \quad (2.3)$$

jest prędkością (fazową) fali, gdyż równanie  $x - ct = \text{const}$  określa przesuwanie się stałej wartości fazy w przestrzeni i czasie. Tworząc wielkości pochodne, liczbę falową  $k$  oraz częstość kątową<sup>1</sup>  $\omega$ ,

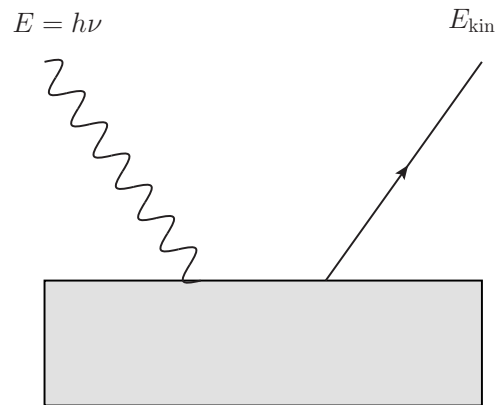
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = \frac{2\pi}{T}, \quad (2.4)$$

falę (2.1) można zapisać w formie

$$\psi(x, t) = \exp \{ i(kx - \omega t) \}. \quad (2.5)$$

---

<sup>1</sup>Zwykła częstość drgań  $\nu = 1/T$ . Stąd  $\omega = 2\pi\nu$ .



Rysunek 2.1: Efekt fotoelektryczny.

Relacja (2.3) przyjmuje wtedy postać związku dyspersyjnego

$$\omega = ck \quad (2.6)$$

Fala płaska poruszająca się w dowolnym kierunku ma postać

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}, \quad (2.7)$$

gdzie *wektor falowy*  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  określa kierunek poruszania się fali, natomiast jego długość wynosi

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.8)$$

Wielkość  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  to iloczyn skalarny wektora falowego z wektorem położenia  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_x x + k_y y + k_z z. \quad (2.9)$$

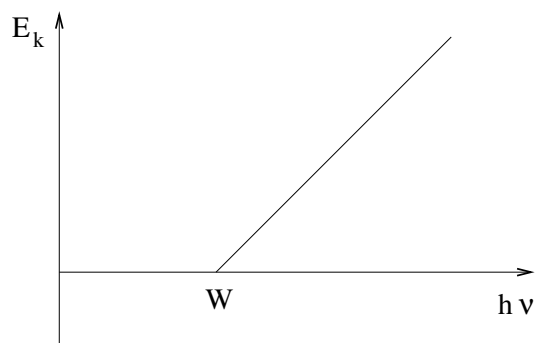
Związek dyspersyjny (2.6) przyjmuje teraz postać

$$\boxed{\omega = c|\mathbf{k}|} \quad (2.10)$$

## 2.2 Efekt fotoelektryczny

Planck dokonał rewolucji kwantując energię materii modelowanej przy pomocy klasycznych oscylatorów harmonicznyc. Prowadziło to do wyniku zgodnego z doświadczeniem, lecz





Rysunek 2.2: Zależność energii kinetycznej fotoelektronu  $E_k$  od częstości padającego światła  $\nu$ .

zupełnie niezrozumiałego z punktu widzenia fizyki klasycznej. Promieniowanie pozostało u Plancka niezmienione, opisane przy pomocy klasycznych pól elektromagnetycznych.

Następny rewolucyjny krok na drodze do mechaniki kwantowej dokonał Einstein w 1905 roku, interpretując promieniowanie jako gaz *nieoddziaływujących ze sobą* kwantów promieniowania - fotonów o energii  $h\nu$  każdy. W procesie oddziaływania fotonów z materią są one pochłaniane lub emitowane *w całości*. W ten sposób Einstein uniezależnił interpretację widma promieniowania ciała doskonale czarnego od modelu materii, wiążąc kwanty Plancka z samym promieniowaniem, a nie tylko z aktami jego absorpcji lub emisji. Wartość średnia energii mechanicznych oscylatorów,  $\langle E_{\text{osc}} \rangle$ , we wzorze Plancka (1.9) została zastąpiona przez średnia energia gazu fotonów o częstości  $\nu$

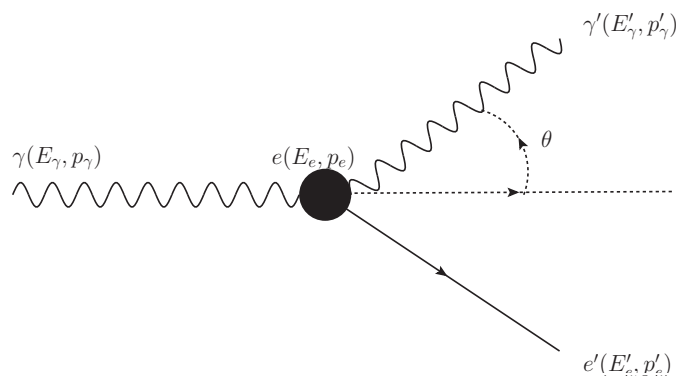
$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.11)$$

Krok ten pozwolił w prosty sposób wytłumaczyć efekt fotoelektryczny, w którym promieniowanie o dostatecznie wysokiej częstości jest w stanie wybić elektrony z powierzchni metalu prowadząc do powstania mierzalnego prądu elektrycznego wybitych fotoelektronów. Każdy wybity elektron pochłonął w całości jeden foton o energii

$$E = h\nu, \quad (2.12)$$

którego energia zmaterializowała się jako energia fotoelektronu, patrz rysunek 2.1. Spełniona jest przy tym zasada zachowania energii

$$\boxed{h\nu = W + E_k} \quad (2.13)$$



Rysunek 2.3: Rozpraszanie Comptonowskie fotonu na spoczywającym elektronie.

gdzie  $W$  to energia potrzebna do pokonania wiązania elektronu w metalu (praca wyjścia), a  $E_k$  to energia kinetyczna fotoelektronu.

Ten prosty model pozwolił wyjaśnić następujące fakty eksperymentalne.

1. Istnieje minimalna częstość promieniowania,

$$h\nu_{\min} = W, \quad (2.14)$$

poniżej której elektrony nie są wybijane z metalu, patrz rysunek 2.2.

2. Energia kinetyczna wybitych elektronów  $E_k$  zależy jedynie od częstości promieniowania (energii fotonu), natomiast nie zależy od jego natężenia (liczby fotonów).
3. Liczba wybitych elektronów zależy od natężenia promieniowania (liczby fotonów), natomiast nie zależy od jego częstości (energii fotonu).

Zauważmy, że mierząc energię elektronów dla dwóch różnych częstości padającego światła można wyznaczyć wartość stałej Plancka

$$h = \frac{E_{\text{kin}}^1 - E_{\text{kin}}^2}{\nu_1 - \nu_2}. \quad (2.15)$$

## 2.3 Rozpraszanie Comptona

Polega ono na rozproszeniu promieniowania o wysokiej częstości (w zakresie roentgenowskim lub promieniowania  $\gamma$ ) na swobodnych elektronach. W praktyce, elektrony mogą być

związane w metalu, gdyż energia fotonów promieniowania  $h\nu$  jest na tyle wysoka, że energia wiązania (wyjścia z metalu) może być zaniedbana. Compton zaobserwował efekt, w którym spoczywający elektron ulega odrzutowi, natomiast rozproszone promieniowanie ma mniejszą częstość (czyli większą długość fali) w stosunku do padającego promieniowania, patrz rysunek 2.3. Wyjaśnienie tego efektu Comptona opiera się na założeniu, że foton ma energię daną wzorem Plancka,

$$E = \hbar\omega, \quad (2.16)$$

oraz pęd związany podobną relacją z wektorem falowym  $\mathbf{k}$ ,

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (2.17)$$

Przypomnijmy, że  $\hbar = h/2\pi$ . Z relacji  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ , gdzie  $\lambda$  jest długością fali elektromagnetycznej, wynika, że pęd fotonu  $p = |\mathbf{p}|$  jest odwrotnie proporcjonalny do długości fali

$$\boxed{p = \frac{h}{\lambda}} \quad (2.18)$$

Związek dyspersyjny dla fali

$$\omega = c|\mathbf{k}|, \quad (2.19)$$

proceedzi do następującej relacji między energią, a pędem fotonu

$$\boxed{E = c|\mathbf{p}|} \quad (2.20)$$

Zgodnie ze szczególną teorią względności, energia i pęd cząstki o *masie spoczynkowej*  $m_0$  poruszającej się z prędkością  $\mathbf{v}$  wynosi

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2/c^2}}, \quad \mathbf{p} = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2/c^2}}. \quad (2.21)$$

łatwo się przekonać, że energia i pęd spełniają związek

$$E^2 - \mathbf{p}^2 c^2 = m_0^2 c^4 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4}. \quad (2.22)$$

Relację (2.20) dla fotonu otrzymuje się kładąc masę spoczynkową  $m_0 = 0$  w powyższych wzorach. Tym samym, foton jest cząstką o *zerowej* masie spoczynkowej i nie istnieje inercjalny układ odniesienia, w którym on spoczywa. W każdym układzie odniesienia porusza się z prędkością światła  $c$ .

Napiszmy zasadę zachowania energii i pędu w rozpraszaniu fotonu  $\gamma$  na spoczywającym elektronie  $e$ , patrz rysunek 2.3,

$$\gamma + e \longrightarrow \gamma' + e', \quad (2.23)$$

gdzie  $\gamma'$  i  $e'$  oznaczają rozproszony foton i elektron, w postaci

$$E_\gamma + E_e = E'_\gamma + E'_e \quad (2.24)$$

$$\mathbf{p}_\gamma + \mathbf{p}_e = \mathbf{p}'_\gamma + \mathbf{p}'_e. \quad (2.25)$$

Dla spoczywającego elektronu  $E_e = m_e c^2$ , gdzie  $m_e$  jest masą spoczynkową elektronu, oraz  $\mathbf{p}_e = 0$ . Uwzględniając te warunki oraz wybierając dla uproszczenia oznaczeń układ jednostek, w którym  $c = 1$ , przepiszemy powyższe relacje w postaci

$$E_\gamma + m_e - E'_\gamma = E'_e \quad (2.26)$$

$$\mathbf{p}_\gamma - \mathbf{p}'_\gamma = \mathbf{p}'_e. \quad (2.27)$$

Podnosząc obie strony tych równań do kwadratu, a następnie odejmując je od siebie stronami, dostajemy

$$(E_\gamma + m_e - E'_\gamma)^2 - (\mathbf{p}_\gamma - \mathbf{p}'_\gamma)^2 = E'_e - \mathbf{p}'_e = m_e^2 \quad (2.28)$$

gdzie po prawej stronie wykorzystaliśmy wzór (2.22) w ramce dla rozproszonego elektronu (pamiętajmy, że  $c = 1$ ). Wyliminowaliśmy w ten sposób z rozważań energię i pęd tego elektronu.

Podnosząc następnie do kwadratu wyrażenia w nawiasach we wzorze (2.28), znajdujemy

$$(E_\gamma^2 + m_e^2 + E_\gamma'^2 + 2m_e E_\gamma - 2m_e E'_\gamma - 2E_\gamma E'_\gamma) - (\mathbf{p}_\gamma^2 + \mathbf{p}_\gamma'^2 - 2\mathbf{p}_\gamma \cdot \mathbf{p}_\gamma') = m_e^2.$$

Wykorzystując relację  $E_\gamma = |\mathbf{p}_\gamma|$  oraz  $E'_\gamma = |\mathbf{p}'_\gamma|$  dla fotonu przy porządkowaniu tego wyrażenia, otrzymujemy

$$2m_e (E_\gamma - E'_\gamma) - 2 (E_\gamma E'_\gamma - \mathbf{p}_\gamma \cdot \mathbf{p}'_\gamma) = 0.$$

W iloczynie skalarnym  $\mathbf{p}_\gamma \cdot \mathbf{p}'_\gamma$  pojawia się kąt rozpraszania fotonu  $\theta$  w stosunku do kierunku jego padania, patrz rysunek 2.3,

$$\mathbf{p}_\gamma \cdot \mathbf{p}'_\gamma = |\mathbf{p}_\gamma| |\mathbf{p}'_\gamma| \cos \theta = E_\gamma E'_\gamma \cos \theta. \quad (2.29)$$

Stąd wzór (2.29) można zapisać w formie

$$2m_e (E_\gamma - E'_\gamma) - 2E_\gamma E'_\gamma (1 - \cos \theta) = 0, \quad (2.30)$$

lub po podzieleniu obu stron przez iloczyn  $2m_e E_\gamma E'_\gamma$

$$\frac{1}{E'_\gamma} - \frac{1}{E_\gamma} = \frac{1}{m_e} (1 - \cos \theta). \quad (2.31)$$

Z relacji  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  otrzymujemy dla pędu fotonu

$$|\mathbf{p}| = \hbar |\mathbf{k}| = \frac{h}{\lambda} \quad (2.32)$$

i stąd

$$E_\gamma = |\mathbf{p}_\gamma| = \frac{h}{\lambda}, \quad E'_\gamma = |\mathbf{p}'_\gamma| = \frac{h}{\lambda'}. \quad (2.33)$$

Po podstawieniu do wzoru (2.31) otrzymujemy wzór Comptona na przesunięcie długości rozproszonej fali

$$\Delta\lambda \equiv \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \quad (2.34)$$

gdzie po prawej stronie przywróciliśmy prędkości światła  $c$ , a wielkość

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e c} \approx 2.42 \cdot 10^{-12} \text{ m}. \quad (2.35)$$

nazywa się *comptonowską długością fali* elektronu. W relatywistycznej mechanice kwantowej Diraca określa ona "rozmiar" elektronu. Zwróćmy uwagę, że przesunięcie długości fali  $\Delta\lambda$  jest niezależne od długości fali padającej i zależy tylko od kąta rozpraszania.

Przesunięcie długości fali jest zawsze dodatnie, co oznacza, że długość fali rozproszonej jest większa niż długość fali padającej,  $\lambda' > \lambda$ . Jest on ograniczone przez warunek

$$0 \leq \Delta\lambda \leq 2\lambda_e, \quad (2.36)$$

co oznacza, że maksymalna wielkość przesunięcia  $\Delta\lambda \sim 10^{-12}$  m. Tego samego rzędu powinna być długość padającej fali  $\lambda$  aby zaobserwować jej przesunięcie na skutek rozproszenia. Stąd zakres promieniowania roentgenowskiego użyty w doświadczeniach z rozpraszaniem comptonowskim.

## 2.4 Zadania

1. Fotony o długości fali  $\lambda = 589 \text{ nm}$  unoszą 30% energii 100-watowej lampy sodowej. Ile średnio fotonów emituje lampa w ciągu sekundy? Ile dociera w tym czasie do źrenicy oka obserwatora znajdującego się 10 km od lampy? średnica oka wynosi 5 mm
2. Praca wyjścia  $W$  elektronów w efekcie fotoelektrycznym dla cezu wynosi  $3.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Przy jakiej najniższej częstotliwości i odpowiadającej jej długości fali padającego światła będzie możliwe zjawisko fotoelektryczne? Ile wynosi energia kinetyczna fotoelektronu uwolnionego z powierzchni cezu przez foton o długości fali 400 nm.
3. Wiele promieniotwórczych jąder emituje fotony o dużej energii zwane promieniami  $\gamma$ . Oblicz pęd odrzutu i prędkość jądra o masie równej 100 masom protonu, emitującej foton o energii 1 MeV. Masa protonu  $m_p \approx 1 \text{ MeV}/c^2$ .
4. Oblicz maksymalną zmianę długości fali fotonu w rozpraszaniu comptonowskim na elektronie w spoczynku. Długość fali przez zderzeniem wynosi  $\lambda = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ . Jaka jest energia kinetyczna elektronu odrzutu?
5. Wyprowadzić wzór  $E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4$  dla cząstki relatywistycznej (wzór (2.22) z wykładu).

## Rozdział 3

# Model Bohra

Do tej pory zajmowaliśmy się opisem przejścia od klasycznych aspektów falowych promieniowania elektromagnetycznego do aspektu korpuskularnego tego promieniowania - fotonów o określonej energii i pędzie. Równie ważną rolę na drodze do powstania mechaniki kwantowej odgrywały badania widm promieniowania atomów. Wykazują one *strukturę dyskretną* - mierzone jest promieniowanie elektromagnetyczne o ściśle określonych częstościach.

Rozróżniamy dwa rodzaje widm atomowych:

- *widma emisyjne*, które pojawiają się przy wzbudzeniu atomów poprzez zderzenie ich z innymi cząstkami, na przykład elektronami,
- *widma absorbcyjne*, obserwowane na przykład w widmie promieniowania słonecznego w postaci ciemnych linii oznaczających brak danej częstości.

Wytłumaczenie pochodzenia dyskretnej struktury widm atomowych stanowiło jedno z najważniejszych wyzwań dla rodzącej się mechaniki kwantowej. Kluczową rolę odegrała próba wyjaśnienia widma najlżejszego i zarazem najprostszego atomu jakim jest *atom wodoru*.

### 3.1 Model Bohra atomu wodoru

Atomy są układami neutralnymi elektrycznie co oznacza, że składają się z takiej samej liczby ładunków dodatnich i ujemnych. Odkryte 1897 roku przez angielskiego fizyka J.J. Thomsona elektrony niosą ładunek ujemny, powstaje zatem pytanie co niesie ładunek dodatni i jak jest on rozłożony w atomie. Doświadczenia Ernesta Rutherforda przeprowadzone w latach 1911-19 doprowadziły do odkrycia nośnika ładunków dodatnich w atomie - protonu. Rozpraszając cząstki alfa na atomach złota, Rutherforda odkrył w 1912 roku, że

ładunek dodatni, tworzący prawie całą masę atomu, jest skoncentrowany w bardzo małej objętości - jądrze atomowym. Odkrycie to wyeliminowało z rozważań model Thomsona atomu - tzw. model ciasta z rodzynkami - w którym ładunek dodatni jest rozłożony równomiernie w całej objętości atomu, a elektrony są w nim zanurzone.

Duński fizyk Niels Bohr, przebywający na stażu podoktorskim w laboratorium Rutherforda w Manchesterze, zapoznał się z wynikami jego badań eksperymentalnych i sformułował w 1913 roku model planetarny atomu wodoru, za co otrzymał Nagrodę Nobla w 1922 roku. Punktem wyjścia były rozważania klasyczne oparte o mechanikę Newtona z kluczowym elementem wychodzącym poza założenia klasyczne, a prowadzącym do kwantowania wartości energii atomu wodoru.

Atom wodoru według Bohra to ciężki proton w centrum wraz z krążącym wokół niego po orbitach kołowych lekkim elektronem<sup>1</sup>. Elektron jest wiązany z protonem przez siłę przyciągania elektrostatycznego Coulomba

$$\mathbf{F}_C = -\frac{e^2}{r^3} \mathbf{r}, \quad (3.1)$$

gdzie  $e$  jest ładunkiem elementarnym. Jest to siła potencjalna, dla której istnieje energia potencjalna  $E_p$

$$\mathbf{F}_C = -\frac{\partial E_p}{\partial \mathbf{r}}, \quad E_p = -\frac{e^2}{r}. \quad (3.2)$$

Całkowita energia ruchu elektronu na orbicie jest zachowana i równa sumie energii kinetycznej i potencjalnej

$$E = \frac{m_e \mathbf{v}^2}{2} - \frac{e^2}{r}. \quad (3.3)$$

Prędkość w ruchu elektronu po okręgu jest związana z jego promieniem poprzez klasyczne równanie ruchu Newtona,  $m_e \mathbf{a} = \mathbf{F}_C$ , gdzie  $\mathbf{a}$  jest przyspieszeniem dośrodkowym o wartości  $|\mathbf{a}| = v^2/r$ . Stąd warunek

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad v^2 r = \frac{e^2}{m_e}. \quad (3.4)$$

W następnym kroku Bohr wyszedł poza fizykę klasyczną zakładając, że dozwolony jest ruch elektronu tylko po takich orbitach kołowych, dla których orbitalny moment pędu elektronu  $L$  jest całkowitą wielokrotnością stałej Plancka dzielonej przez  $2\pi$ ,

$$L = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (3.5)$$

gdzie *liczba kwantowa*  $n = 1, 2, \dots$ . Czynniki  $2\pi$  w warunku kwantowania jest konieczny do zgodności z doświadczeniem widma promieniowania atomu wodoru w modelu Bohra.

<sup>1</sup>Proton jest około 1836 razy cięższy od elektronu.



Warunek ten dostarcza drugiego równania, które pozwala wyliczyć prędkość i promień okręgu elektronu

$$vr = \frac{n\hbar}{m_e}. \quad (3.6)$$

Z równań (3.5) i (3.6) wynika bowiem

$$r = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} n^2, \quad v = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{n}. \quad (3.7)$$

Promień orbity rośnie kwadratowo ze wzrostem liczby kwantowej  $n$ , natomiast jego prędkość maleje odwrotnie proporcjonalnie do  $n$ . Dla pierwszej orbity otrzymujemy **promień Bohra** określający rozmiar atomu wodoru w modelu Bohra wynoszący

$$r_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (3.8)$$

Podstawiając  $r$  i  $v$  do wyrażenia na energię całkowitą elektronu (3.3), znajdujemy dyskretne wartości energii w atomie wodoru

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (3.9)$$

Energia ta jest ujemna, co oznacza, że elektron jest związany i należy dostarczyć dodatniej energii by go uwolnić (zjonizować atom wodoru). Wymiarowy współczynnik proporcjonalności nazywa się stałą Rydberga

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (3.10)$$

gdzie energia jest podana w elektronowoltach<sup>2</sup>. Teoretyczne wyliczenie stałej Rydberga było wielkim sukcesem podejścia Bohra. Stan o najniższej energii dla  $n = 1$ , równej  $-13.6 \text{ eV}$ , to *stan podstawowy* atomu wodoru. Należy więc dostarczyć energię  $13.6 \text{ eV}$  by go zjonizować. Taką też wartość zmierzono w doświadczeniu. Kolejne wartości  $n$  prowadzą do stanów wzbudzonych atomu wodoru.

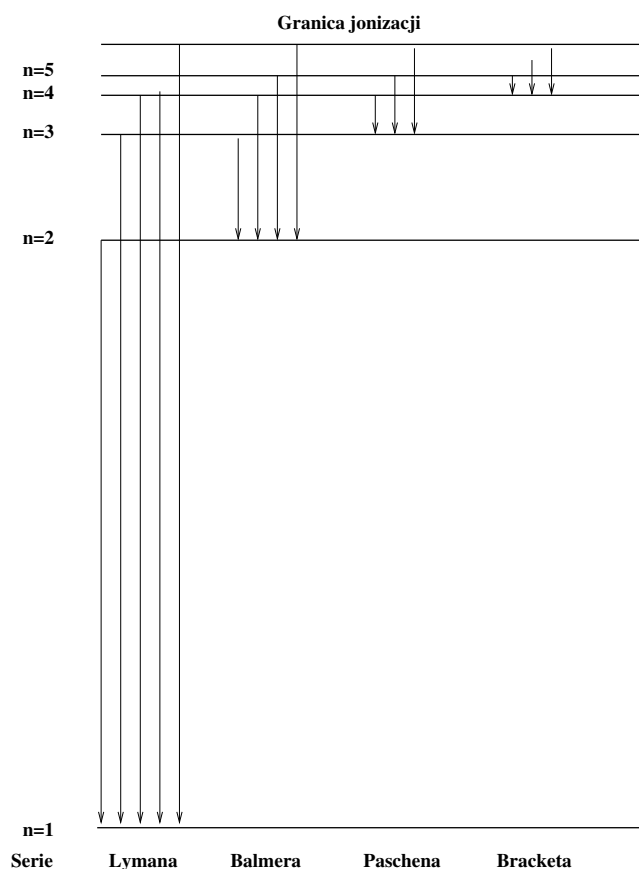
## 3.2 Linie widmowe

Przejścia pomiędzy dyskretnymi stanami energetycznymi atomu,  $m \rightarrow n$ , następują z emisją lub absorpcją fotonu o częstotliwości

$$\nu_{m \rightarrow n} = \frac{|E_m - E_n|}{h} \quad (3.11)$$

---

<sup>2</sup>1 eV =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  J



Rysunek 3.1: Spektrum linii emisyjnych atomu wodoru dla kolejnych serii.

Jeżeli  $E_m > E_n$  to mamy do czynienia z **liniami emisyjnymi**, patrz rysunek 3.1, natomiast dla  $E_m < E_n$  mamy **linie absorbcyjne**. W tabelce 3.2 podajemy długości fali elektromagnetycznej dla poszczególnych linii emisyjnych. W zakresie widzialnym pozostaje tylko seria Balmera ( $n = 2$ ), natomiast seria Lymana ( $n = 1$ ) znajduje się w nadfiolecie, a serie Paschena ( $n = 3$ ) i Bracketta ( $n = 4$ ) w podczerwieni.

Przy przedstawionej interpretacji częstości spektroskopowych słuszną jest odkryta eksperymentalnie **reguła Ritza** dla częstości linii widmowych linii emisyjnych lub absorbcyjnych

$$\boxed{\nu_{m \rightarrow k} + \nu_{k \rightarrow n} = \nu_{m \rightarrow n}} \quad (3.12)$$

Mówi ona, że obserwowane częstości promieniowania elektromagnetycznego można wyrazić jako różnice częstości podstawowych. Tym samym wyjaśnienie bogactwa linii widmowych zostało zredukowane do znalezienia wewnętrznej struktury atomów.

m	Seria Lymana	Seria Balmera	Seria Paschena	Seria Bracketa
2	121.7 nm			
3	102.7 nm	657 nm		
4	97.4 nm	487 nm	1878 nm	
5	95.1 nm	435 nm	1284 nm	4057 nm
6	93.9 nm	411 nm	1096 nm	2629 nm
7	93.2 nm	398 nm	1006 nm	2169 nm
8	92.7 nm	390 nm	956 nm	1948 nm
$\infty$	91.3 nm	365 nm	822 nm	1461 nm

Tabela 3.1: Długości poszczególnych linii widmowych w atomie wodoru w nanometrach. W zakresie widzialnym pozostają jedynie linie Balmera.

### 3.3 Ograniczenia modelu Bohra

Pomimo ogromnego sukcesu jakim jest wytłumaczenie widma atomu wodoru, model Bohra nie jest wewnętrznie spójny, gdyż zawiera szereg niekonsystencji z punktu widzenia fizyki klasycznej.

1. Zgodnie z zasadami elektrodynamiki klasycznej, elektron poruszający się z przyspieszeniem na orbicie powinien promieniować tracąc energię, by ostatecznie spaść na jądro. Atom byłby więc niestabilny.
2. Warunek kwantowanie Bohra jest arbitralnym postulatem.
3. Brak uzasadnienia dla wykluczenia stanu  $n = 0$  (elektron spada na jądro).
4. Uogólnienie modelu Bohra dla atomów wieloelektronowych nie daje zadawalającej zgodności obliczonych widm z doświadczeniem.

Prowadziło to do wniosku, że istnieje konieczność skonstruowania nowej mechaniki dla zjawisk atomowych - mechaniki kwantowej.

### 3.4 Zadania

1. Wychodząc ze wzoru na siłę Coulomba,  $F = Q^2/r^2$ , znaleźć wymiar ładunku elektrycznego  $Q$ . Pokazać, że wielkość  $Q^2/(\hbar c)$  jest wielkością bezwymiarową. Podstawiając wartość ładunku elementarnego otrzymujemy stałą struktury subtelnej

$$\alpha_{\text{em}} = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (3.13)$$

2. Pokazać, że promień orbity Bohra oraz prędkość elektronu na niej dla stanu podstawowego  $n = 1$  wyraża się poprzez stałą struktury subtelnej w następujący sposób

$$r_B = \frac{\lambda_e}{\alpha_{\text{em}}}, \quad v_B = \alpha_{\text{em}} c, \quad (3.14)$$

gdzie  $\lambda_e = \hbar/(m_e c) = 3.86 \cdot 10^{-13}$  m to (kreślona) comptonowska długość fali elektronu. Czy przybliżenie nierelatywistyczne w modelu Bohra jest uzasadnione? Pokazać, że energia elektronu w atomie wodoru to

$$E_n = -\alpha_{\text{em}}^2 \frac{m_e c^2}{2n^2}. \quad (3.15)$$

Wielkość  $m_e c^2 = 0.511$  keV to energia spoczynkowa elektronu.

3. Pokazać, że częstość przejścia między sąsiednimi stanami atomu wodoru,  $\nu_{(n+1) \rightarrow n}$ , dla wartości  $n \gg 1$  zadana jest wzorem

$$\nu_{(n+1) \rightarrow n} \simeq \frac{1}{h} \frac{m_e e^4}{n^3 \hbar^2}. \quad (3.16)$$

Pokazać, że jest ona równa klasycznej częstości obiegu elektronu na orbicie Bohra,  $r_n$ . Jest to przykład tzw. zasady korespondencji, sformułowanej przez Bohra, mówiącej, że dla dużych liczb kwantowych wzory kwantowe przechodzą we wzory klasyczne.

4. Obliczyć długość fali elektromagnetycznej emitowanej z wysoko wzbudzonego poziomu atomu wodoru, np.  $n = 100$ , do stanu podstawowego  $n = 1$  (seria Lymana) oraz do niskich stanów wzbudzonych  $n = 2$  (seria Balmera) i  $n = 3$  (seria Paschena). Wynik podaj w nanometrach (*barwa czerwona* 630 – 780 nm; *barwa żółta* 565 – 590 nm; *barwa niebieska* 420 – 490 nm).
5. Udowodnić regułę Ritza (3.12).

## Rozdział 4

# Równanie Schroedingera

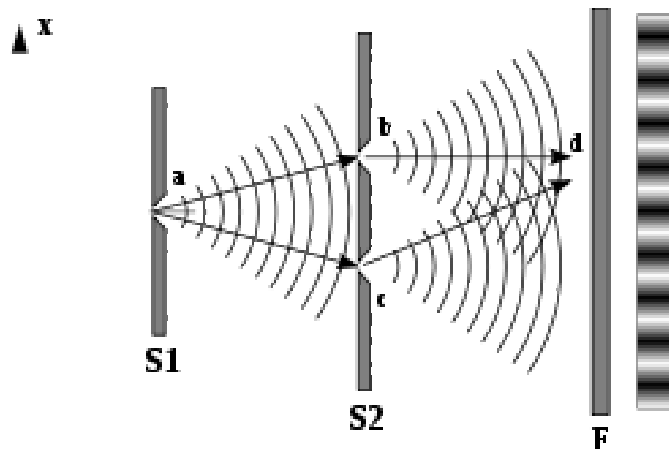
### 4.1 Dualizm korpuskularno-falowy

Dotychczasowe rozważania na temat promieniowania elektromagnetycznego prowadzą do wniosku, że wykazuje ono w eksperymentach własności falowe i korpuskularne. Stwierdzenie to nazywa się **dualizmem korpuskularno-falowym**. Promieniowanie zachowuje się zarówno jak fala o częstości  $\omega$  i wektorze falowym  $\mathbf{k}$ , jak i korpuskuła o energii  $E$  i pędzie  $\mathbf{p}$ . Oba te aspekty są powiązane przez relacje

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (4.1)$$

Znakomitą ilustracją takiego dualizmu jest doświadczenie, w którym promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez ustalone źródło pada na ekran z dwoma szczelinami, a po przejściu przez nie pada na światłoczuły ekran, z którego wybijane są elektrony poprzez efekt fotoelektryczny, patrz rysunek 4.1. Na światłoczułym ekranie pojawi się obraz dyfrakcyjny z charakterystycznymi minimami i maksimami zaciemnień, przy czym liczba emitowanych fotoelektronów jest największa z obszarów maksimów dyfrakcyjnych. Promieniowanie zachowuje się więc jak fala, tworząc obraz dyfrakcyjny po przejściu przez szczeliny oraz jak wiązka fotonów padających na ekran i absorbowanych w całości przez fotoelektrony.

Należy podkreślić, że obraz dyfrakcyjny nie jest efektem interferencji różnych fotonów przechodzących przez obie szczeliny. Wykonując bowiem to samo doświadczenie przy tak małym natężeniu światła, że w danym momencie następuje emisja tylko jednego fotonu docierającego do światłoczułego ekranu, otrzymamy po dostatecznie długim czasie taki sam obraz. Jeden foton wybija tylko jeden elektron, przy czym obszary, z których jest on wybijany układają się we wzór minimów i maksimów związanych z liczbą wybitych elektronów z tych obszarów po przejściu dużej liczby fotonów



Rysunek 4.1: Obraz interferencyjny w eksperymencie z dwoma szczelinami.

## 4.2 Fale materii

Powstaje pytanie czy takie samo doświadczenie można by przeprowadzić z wiązką *cząstek materialnych* o niezerowej masie spoczynkowej - na przykład z elektronami - i czy wykazywał by one własności falowe.

Pozytywną odpowiedź na to pytanie *zapostulował* książę Louis de Broglie, francuski fizyk, który w swojej pracy doktorskiej z 1924 roku z każdą cząstką materialną o energii  $E$  i pędzie  $\mathbf{p}$  skojarzył **fale materii** o częstotliwości  $\omega$  i wektorze falowym  $\mathbf{k}$ , zdefiniowanymi poprzez inaczej zapisane relacje Einsteina (4.1)

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}. \quad (4.2)$$

W przypadku cząstki swobodnej fala materii ma postać fali płaskiej (2.7), w której podstawiono powyższe relacje

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E t) \right\} \quad (4.3)$$

gdzie

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z. \quad (4.4)$$

Z swoją hipotezę de Broglie otrzymał nagrodę Nobla w 1929 roku.

Z drugiej z relacji (4.2) wynika, że kierunek wektora falowego fali materii  $\mathbf{k}$  jest wyznaczony przez kierunek pędu cząstki  $\mathbf{p}$ . Pamiętając, że  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  otrzymujemy następujący wynik dla **długości fali materii de Broglia** cząstki o pędzie  $\mathbf{p}$

$$\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|} \quad (4.5)$$

Wynik (4.5) możemy również wyrazić poprzez energię cząstki. Przyjmując nierelatywistyczny związek między energią a pędem cząstki,  $E = \mathbf{p}^2/(2m)$ , otrzymujemy

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (4.6)$$

Przy pomocy hipotezy fal materii de Broglie "wyjaśnił" warunek kwantowania Bohra (3.5) kołowych orbit elektronów w atomie wodoru poprzez żądanie by na dozwolonych orbitach mieściła się całkowita wielokrotność długości fal materii elektronu,

$$2\pi r = n\lambda \quad \Rightarrow \quad L = |\mathbf{p}|r = n\frac{h}{2\pi}. \quad (4.7)$$

Hipoteza de Broglia nie eliminowała więc pojęcia trajektorii cząstki z określonym położeniem i pędem. Dodawała jedynie falę materii jako dodatkowy atrybut cząstki ujawniający się w zjawiskach kwantowych zachodzących na małych odległościach.

Louis de Broglie nie wyjaśniając czym są fale materii, postawił natomiast postulat poszukiwania własności falowych cząstek materialnych. Doświadczenie identyczne w swej istocie do tego z fotonami wykonali z elektronami w 1927 roku dwaj fizycy amerykańscy Clinton Davisson i Lester Germer. Rozpraszając wiązkę elektronów na kryształach atomowych, pełniących rolę ekranu ze szczelinami, otrzymali typowy obraz dyfrakcyjny z minimami i maksimami zacinien kliszy, na którą padały rozproszone elektrony. Za te badania Davisson otrzymał Nagrodę Nobla w 1937 roku wraz George'm Thomsonem, synem odkrywcy elektronu J.J. Thomsona.

### 4.3 Swobodne równanie Schroedingera

Idea de Broglie'a oraz doświadczenia Davissona i Germera były motywacją dla austriackiego fizyka Ernesta Schroedingera dla poszukiwań równania falowego rządzącego zależnością fal materii od czasu. Cykl czterech prac opublikowanych w 1926 roku doprowadził do sformułowania takiego równania dla cząstek nierelatywistycznych. Równanie Schroedingera stało się podstawą rodzącej się w tym czasie mechaniki kwantowej, nazwanej przez Schroedingera *mechaniką falową*<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ojcem mechaniki kwantowej był kto inny - niemiecki fizyk Werner Heisenberg, który w 1924 roku wpadł na trop nowych zasad rodzącej się mechaniki tworząc mechanikę macierzową. Oba sformułowania mechaniki kwantowej są równoważne.

Nowe równania w fizyce są zwykle rezultatem skomplikowanego procesu dochodzenia do ich sformułowania. Nie będziemy przedstawiać oryginalnej drogi Schroedingera, koncentrując się jedynie na tych aspektach "wyprowadzenia" równania Schroedingera, które zajmują trwale miejsce w formułowanej mechanice kwantowej.

Podziałajmy operatorem różniczkowanym po czasie na falę materii (4.3)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.8)$$

W wyniku otrzymujemy energię cząstki  $E$  mnożoną przez tą samą falę materii. Podobnie zadziałajmy operatorem różniczkowania po zmiennej przestrzennej, np. po  $x$ ,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}, t) = p_x \psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.9)$$

Tym razem otrzymaliśmy składową  $x$ -ową pędu cząstki. Działając jeszcze raz tym samym operatorem znajdujemy kwadrat tej składowej,

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(\mathbf{r}, t) = p_x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(\mathbf{r}, t) = p_x^2 \psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.10)$$

Pozostałe składowe pędu otrzymujemy różniczkując po  $y$  i  $z$ . W mechanice klasycznej energia i pęd cząstki *swobodnej* są związane ze sobą relacją

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (4.11)$$

Chcemy by ta relacja obowiązywała w mechanice kwantowej. Musi być wtedy spełnione *swobodne* równanie Schroedingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left\{ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \right\} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (4.12)$$

które po wprowadzeniu trójwymiarowego laplasjanu

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (4.13)$$

przyjmuje postać

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (4.14)$$



## 4.4 Oddziaływanie w równaniu Schroedingera

Rozważamy klasyczną cząstkę oddziałującą przy pomocy sił zachowawczych czyli takich, dla których istnieje energia potencjalna (potencjał). Jej całkowita energia to suma energii kinetycznej i energii potencjalnej  $V(\mathbf{r}, t)$ ,

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t). \quad (4.15)$$

Zwróćmy uwagę, że swobodne równanie Schroedingera otrzymaliśmy zastępując liczby w relacji klasycznej operatorami różniczkowymi

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (4.16)$$

Procedura ta nazywa się kwantowaniem. Postąpimy podobnie i w tym przypadku, otrzymując równanie Schroedingera z oddziaływaniem

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right\} \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (4.17)$$

Zauważmy, że potencjał  $V$  mnoży funkcję falową. Występujący po prawej stronie operator nazywa się *hamiltonianem*,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t). \quad (4.18)$$

Zapisane przy jego pomocy równanie Schroedingera przyjmuje wtedy najbardziej ogólną formę

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.19)$$

Równanie Schroedingera (4.17) jest podstawowym równaniem mechaniki kwantowej. Za jego sformułowanie Schroedinger otrzymał Nagrodę Nobla za rok 1933. Pozwala ono wyznaczyć zależność funkcji falowej  $\psi(\mathbf{r}, t)$  od czasu przy zadanym warunku początkowym  $\psi(\mathbf{r}, t_0)$  w chwili początkowej  $t = t_0$ . Zwróćmy uwagę, że czas  $t$  nie podlega kwantowaniu i pozostaje klasycznym parametrem ewolucji układu kwantowego.

Podsumowując, w mechanice kwantowej **znika klasyczne pojęcie trajektorii cząstki**, a pojawia się **funkcja falowa określona w całej przestrzeni**. Pozostaje do wyjaśnienia interpretacja fizyczna funkcji falowej.

## 4.5 Operatory wielkości fizycznych

Równania (4.8) i (4.9) są przykładem **równań własnych**. Działając operatorem różniczkowym na odpowiednią funkcję, zwaną **funkcją własną**, otrzymujemy liczbę, zwaną **wartością własną**, która mnoży funkcję własną. Schematycznie

$$\text{Operator (funkcja własna)} = \text{wartość własna} \times (\text{funkcja własna}). \quad (4.20)$$

Funkcje własne i wartości własne to charakterystyczne cechy operatora. Tak więc operator pędu wzdłuż osi  $x$  w mechanice kwantowej to

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.21)$$

i podobnie dla pozostałych składowych

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad (4.22)$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (4.23)$$

Hamiltonian (4.18) to przykład operatora energii.

Ujmując rzecz ściśle, żąda się by w mechanice kwantowej wielkości fizyczne były reprezentowane przez **liniowe operatory hermitowskie**. Dowodzi się, że wartości własne takich operatorów są rzeczywiste, można je więc interpretować jako wyniki pomiarów. Wyjaśnienie powyższych pojęć musi być odłożone do czasu pełnego rozwinięcia formalizmu mechaniki kwantowej w rozdziale 15.

Przyjmijmy dwa postulaty, na których zbudowana jest mechanika kwantowa.

1. Wielkości fizyczne mierzone w eksperymencie są reprezentowane przez *liniowe operatory hermitowskie*.
2. Wynikami pomiarów są jedynie *wartości własne* tych operatorów.

## 4.6 Zadania

1. Jaką długość fali de Broglia ma elektron nierelatywistyczny o energii 100 eV a jaką piłka o masie  $m = 1$  kg i prędkości  $v = 10$  m/s.
2. Pokaż, że zachodzi

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi(\mathbf{r},t) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\psi(\mathbf{r},t),$$

gdzie  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}$  jest operatorem pędu, a funkcja falowa  $\psi$  ma postać

$$\psi(\mathbf{r},t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)\right\}.$$

3. Rozwiązać równanie własne dla dwuwymiarowej macierzy,  $A\vec{x} = \lambda\vec{x}$ ,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

## Rozdział 5

# Interpretacja probabilistyczna

### 5.1 Interpretacja Borna funkcji falowej

Kluczowym pytaniem, na które musieli odpowiedzieć twórcy mechaniki kwantowej było pytanie o sens fizyczny funkcji falowej  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Sam Schroedinger uważał, że jej moduł do kwadratu,  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ , opisuje rozkład gęstości ładunku elektrycznego cząstki w przestrzeni. Przeczyły temu wyniki eksperymentów, które pokazywały, że cząstki, a więc także ich ładunki, są lokalizowane w doświadczeniach w całości. Obowiązującą do chwili obecnej interpretację zaproponował w 1926 roku Max Born (nagroda Nobla w 1954 roku), przyjmując następujące postulaty.

1. Funkcja falowa  $\psi(\mathbf{r}, t)$  jest **amplitudą prawdopodobieństwa** znalezienia cząstki w punkcie  $\mathbf{r}$  przestrzeni w chwili  $t$ .

2. Moduł funkcji falowej do kwadratu,

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t),$$

jest **gęstością prawdopodobieństwa** znalezienia cząstki w punkcie  $\mathbf{r}$  w chwili  $t$ .

3. Otoczmy punkt  $\mathbf{r}$  małą objętością  $dV = d^3\mathbf{r}$ . Wtedy iloczyn

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \tag{5.1}$$

jest **prawdopodobieństwem** znalezienia cząstki w tej objętości.

Całkując po całej dostępnej dla cząstki przestrzeni  $V$  otrzymujemy warunek unormowania całkowitego prawdopodobieństwa do jedynki

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (5.2)$$

W interpretacji Borna rozważamy więc jedynie normowalne funkcje falowe, dla których

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \equiv A < \infty. \quad (5.3)$$

Można je wtedy zawsze tak unormować, by spełniony był warunek (5.2),

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \frac{\psi(\mathbf{r}, t)}{\sqrt{A}}. \quad (5.4)$$

Zgodnie z przedstawioną interpretacją mechanika kwantowa dostarcza jedynie informacji o **prawdopodobieństwie** wyników pomiarów. Jest ona w swej istocie **teorią probabilistyczną**. To stwierdzenie jest wciąż źródłem napięć w myśleniu o mechanice kwantowej, a samego Einsteina, który do końca życia traktował mechanikę kwantową jako teorię tymczasową, skłoniło do wypowiedzenia słynnego zdania, że *Bóg nie gra w kości*. Tym niemniej, jak dotąd żaden eksperyment nie zakwestionował probabilistycznego charakteru mechaniki kwantowej.

## 5.2 Zasada superpozycji

Zauważmy, że po przemnożeniu funkcji falowej przez liczbę zespoloną o module równym 1,

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\alpha} \psi(\mathbf{r}), \quad (5.5)$$

gęstość prawdopodobieństwa  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  nie ulega zmianie. Wydawałoby się więc, że faza  $\phi$  funkcji falowej,

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\phi(\mathbf{r})} |\psi(\mathbf{r})|, \quad (5.6)$$

nie odgrywa roli, gdyż zawsze można się jej pozbyć poprzez transformację (5.5) z fazą  $\alpha = -\phi(\mathbf{r})$ . Istotny byłby wtedy w mechanice kwantowej tylko moduł funkcji falowej. Tak jednak nie jest, gdyż funkcje falowe można dodawać do siebie mnożąc je wcześniej przez stałe współczynniki zespolone, tworząc *kombinacje liniowe*. Liczą się wtedy względne fazy funkcji falowych.

Możliwość tworzenia kombinacji liniowych funkcji falowych nazywamy **zasadą superpozycji**. Pełni ona fundamentalną rolę w mechanice kwantowej, gdyż prowadzi do zjawiska **interferencji** gęstości prawdopodobieństwa. Sławnny fizyk amerykański Richard Feynman uważał, że jest to jedyny nowy element mechaniki kwantowej. W pełni zgadzamy się z jego stwierdzeniem.

Otrzymujemy w ten sposób **nowy postulat** mechaniki kwantowej:

*Kombinacja liniowa* funkcji falowych  $\psi_1(\mathbf{r})$  i  $\psi_2(\mathbf{r})$ ,

$$\psi(\mathbf{r}) = a\psi_1(\mathbf{r}) + b\psi_2(\mathbf{r}), \quad a, b \in \mathbb{C}$$

jest funkcją falową opisującą nowy stan układu kwantowego.

### 5.3 Obraz interferencyjny

Dodajmy do siebie dwie funkcje falowe, a następnie obliczmy gęstość prawdopodobieństwa

$$|\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \underbrace{\psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1}_{\text{interferencja}}. \quad (5.7)$$

Gęstość prawdopodobieństwa wypadkowego stanu nie jest sumą gęstości prawdopodobieństw - podkreślone człony wzmacniają lub osłabiają tę sumę w zależności od względnej fazy  $\psi_1$  i  $\psi_2$ ,

$$\begin{aligned} \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 &= \left\{ e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \right\} |\psi_1| |\psi_2| \\ &= 2 \cos(\phi_1 - \phi_2) |\psi_1| |\psi_2|. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Otrzymujemy więc obraz interferencyjny z maksimumi gęstości prawdopodobieństwa  $|\psi|^2$  dla różnicy faz  $\delta = \phi_1 - \phi_2 = 2n\pi$  oraz minimumi dla  $\delta = (2n + 1)\pi$  ( $n$  jest całkowite)

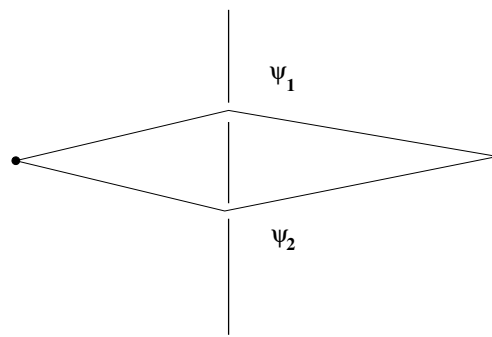
$$|\psi|^2 = \begin{cases} |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1||\psi_2| = (|\psi_1| + |\psi_2|)^2 & \text{dla } \delta = 2n\pi \\ |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 - 2|\psi_1||\psi_2| = (|\psi_1| - |\psi_2|)^2 & \text{dla } \delta = (2n + 1)\pi. \end{cases}$$

Interferencję tę ilustruje eksperyment z rozpraszaniem cząstek kwantowych (np. fotonów lub elektronów) na dwóch szczelinach, patrz rysunek 5.1. Niech  $\psi_1$  będzie amplitudą prawdopodobieństwa zmierzenia cząstki w określonym punkcie ekranu przy założeniu, że otwarta jest tylko pierwsza szczelina, natomiast  $\psi_2$  będzie amplitudą prawdopodobieństwa tego samego pomiaru przy otwartej tylko drugiej szczelinie. W pierwszym przypadku otrzymujemy gęstość prawdopodobieństwa  $|\psi_1|^2$ , natomiast w drugim  $|\psi_2|^2$ . W sumie otrzymamy gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2, \quad (5.9)$$

które nie wykazuje cech interferencji. Przy obu otwartych szczelinach amplituda prawdopodobieństwa wynosi  $\psi_1 + \psi_2$  i otrzymana gęstość prawdopodobieństwa to

$$\rho = |\psi_1 + \psi_2|^2. \quad (5.10)$$



Rysunek 5.1: Interferencja amplitud prawdopodobieństwa.

Daje ona obraz interferencyjny z minimami i maksimumami, patrz rysunek 4.1. Zakładając, że  $|\psi_1| = |\psi_2| = p$ , maksima wynoszą  $4p^2$ , a minima są równe zero.

Reasumując, jeżeli cząstka osiąga stan końcowy bez pomiaru przez którą szczelinę przechodzi, dodajemy do siebie amplitudy prawdopodobieństwa możliwych sposobów - "dróg" osiągnięcia stanu końcowego, a potem podnosimy je do kwadratu by obliczyć prawdopodobieństwo, wzór (5.10). Jeżeli natomiast mierzymy stan pośredni, czyli "drogę" dojścia do stanu końcowego, to dodajemy do siebie prawdopodobieństwa dla każdej z możliwych "dróg" oddzielnie, wzór (5.9). Przyjmijmy więc jako podsumowanie.

W eksperymencie cząstkę *zawsze* rejestruje się w całości, natomiast prawdopodobieństwo zmierzenia cząstki wykazuje cechy falowe na skutek interferencji *amplitud prawdopodobieństwa* jej zmierzenia.

## 5.4 Zachowanie prawdopodobieństwa

Funkcja falowa w wyrażeniu na całkowite prawdopodobieństwo (5.2) zależy od czasu poprzez równanie Schroedingera. Wyjaśnienia wymaga więc czy całkowite prawdopodobieństwo jest zachowywane w czasie i może być stale równe jeden.

Rozważmy dla uproszczenia jednowymiarowe równanie Schroedingera dla cząstki od-

działującej oraz równanie sprzężone zespolono

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\psi(x,t) \quad (5.11)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\psi^*(x,t). \quad (5.12)$$

Mnożąc pierwsze z tych równań przez  $\psi^*$ , drugie przez  $\psi$ , a następnie odejmując je stronami, otrzymujemy

$$i\hbar \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi \right\}, \quad (5.13)$$

gdyż wyrażenia z rzeczywistym potencjałem  $V$  kasują się. Wyrażenie w nawiasie po lewej stronie to pełna pochodna po czasie

$$\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi = \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi, \quad (5.14)$$

natomiast wyrażenie w nawiasie po prawej stronie to pełna pochodna po położeniu

$$\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right\}. \quad (5.15)$$

Równanie (5.13) można więc zapisać w postaci

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi = -\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right\}. \quad (5.16)$$

Po wprowadzeniu oznaczenia  $\rho$  na gęstość prawdopodobieństwa oraz  $j_x$  na składową  $x$ -ową gęstości prądu prawdopodobieństwa,

$$\rho = \psi^* \psi \quad (5.17)$$

$$j_x = \frac{\hbar}{2im} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right\}, \quad (5.18)$$

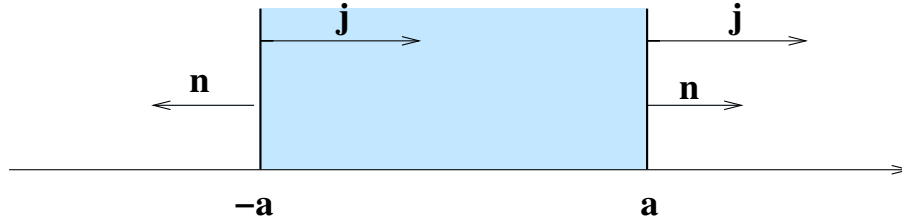
równanie (5.16) można zidentyfikować jako *równanie ciągłości*

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x}} \quad (5.19)$$

Wyraża ono w formie różniczkowej prawo zachowania gęstości prawdopodobieństwa. Całkując bowiem obustronnie po  $x \in [-a, a]$ , otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} \int_{-a}^a \rho dx = -\int_{-a}^a \frac{\partial j_x}{\partial x} dx = -\{j_x(a) - j_x(-a)\}. \quad (5.20)$$





Rysunek 5.2: Ilustracja zachowania prawdopodobieństwa w przypadku jednowymiarowym.

Wyrażenie po prawej stronie określa wypływ gęstości prawdopodobieństwa z obszaru  $[-a, a]$  poprzez jego granice, zorientowane zgodnie z kierunkiem wektora  $\mathbf{n}$ , patrz rysunek 5.2. Znak minus przy  $j_x(-a)$  zdaje sprawę z przeciwnej orientacji granicy w punkcie  $-a$ . Jeżeli wypływ przez granice znika, otrzymujemy zachowanie całkowitego prawdopodobieństwa w tym obszarze

$$\int_{-a}^a \rho(x, t) dx = \text{const.} \quad (5.21)$$

Jednym z sposobów spełnienia tego warunku jest przyjęcie okresowych warunków brzegowych dla funkcji falowej:  $\psi(-a) = \psi(a)$ . W przypadku, gdy  $a \rightarrow \infty$  musimy zarządzić by wypływ dążył do zera,

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \{j_x(a) - j_x(-a)\} = \frac{\hbar}{2im} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right\}_{-\infty}^{\infty} = 0, \quad (5.22)$$

Kluczowym dla zachowania prawdopodobieństwa jest więc odpowiednio szybkie znikanie funkcji falowej w nieskończoności.

Przedstawione rozumowanie można w łatwo uogólnić na trzy wymiary przestrzenne, wprowadzając wektor gęstość prądu prawdopodobieństwa

$$\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z) = \frac{\hbar}{2im} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \psi^*}{\partial \mathbf{r}} \psi \right\}. \quad (5.23)$$

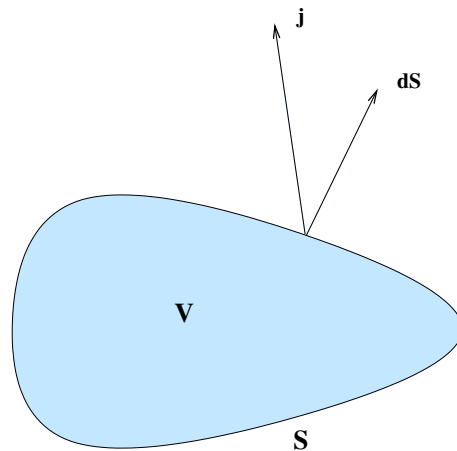
Otrzymamy wtedy równanie ciągłości w postaci

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left\{ \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right\} \equiv -\nabla \cdot \mathbf{j}. \quad (5.24)$$

Całkując obie strony po obszarze  $V$ , znajdujemy

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV = - \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s}, \quad (5.25)$$

gdzie wykorzystaliśmy twierdzenie Stokesa.



Rysunek 5.3: Ilustracja zachowania prawdopodobieństwa w przypadku trójwymiarowym.

Zachowania prawdopodobieństwa w obszarze  $V$  wymaga znikania wypływu gęstości prądu prawdopodobieństwa poprzez powierzchnię  $S$ , ograniczającą ten obszar,

$$\int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = 0, \quad (5.26)$$

gdzie wektor  $d\mathbf{s}$  jest infitezymalnym elementem powierzchni, prostopadłym do niej i zorientowanym na zewnątrz obszaru  $V$ , patrz rysunek 5.3. W przypadku nieskończonej przestrzeni  $V$  funkcje falowe muszą znikać dostatecznie szybko w nieskończoności przestrzennej.

## 5.5 Wartość średnia

Znajomość funkcji falowej  $\psi$  pozwala obliczyć wartości średnie i dyspersje wielkości fizycznych mierzonych na układzie kwantowym opisywanym przez tę funkcję falową.

Założmy, że wykonujemy  $N$ -krotnie pomiar obserwabli  $\hat{A}$  na zespole układów będących w tym samym stanie kwantowym. Wynikami pomiaru są jedynie wartości własne  $A_n$  operatora odpowiadającego tej obserwabli

$$\hat{A}\psi_n(x) = A_n\psi_n(x). \quad (5.27)$$

Założmy, że otrzymaliśmy  $n_1$  razy wartość własną  $A_1$ ,  $n_2$  razy wartość własną  $A_2$ , itd. Wartość średnia otrzymanych wartości to

$$A_{sr} = \frac{n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots}{N} = \frac{n_1}{N} A_1 + \frac{n_2}{N} A_2 + \dots \quad (5.28)$$

W granicy  $N \rightarrow \infty$ , stosunki  $n_i/N$  dążą do prawdopodobieństw  $p_i$  pomiaru wartości własnych  $A_i$ . Stąd definicja wartości średniej obserwabli  $\hat{A}$  dla układu w stanie  $\psi$ ,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i A_i. \quad (5.29)$$

W mechanice kwantowej wartość średnią można wyrazić wprost przy pomocy funkcji falowej stanu, unormowanej do jedynki. Po rozwinięciu pełnego formalizmu mechaniki kwantowej w rozdziale 15 udowodnimy następujący wzór

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle_\psi = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}} \quad (5.30)$$

gdzie zaznaczyliśmy, że wartość średnia jest liczona dla układu w stanie  $\psi$ . Zatem, średnie wartości położenia i pędu są dane przez

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_\psi = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r} \quad (5.31)$$

$$\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle_\psi = -i\hbar \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r}. \quad (5.32)$$

## 5.6 Dyspersja i odchylenie standardowe

**Dyspersja (wariancja)** wyników pomiarów jest miarą rozrzutu mierzonych wartości obserwabli  $\hat{A}$  wokół wartości średniej,

$$\sigma^2(\hat{A}) = \sum_i p_i (A_i - \langle \hat{A} \rangle)^2. \quad (5.33)$$

Można pokazać, że wzór ten można zapisać w formie

$$\sigma^2(\hat{A}) = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2. \quad (5.34)$$

**Odchylenie standardowe** definiuje się jako pierwiastek z wariancji

$$\boxed{\Delta A = \sqrt{\sigma^2(\hat{A})}} \quad (5.35)$$

W rozdziale 15 pokażemy, że wzór (5.33) można wyrazić poprzez funkcję falową stanu układu  $\psi$ , unormowaną do jedynki,

$$\boxed{\sigma_\psi^2(\hat{A}) = \int \psi^*(\mathbf{r}) (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}} \quad (5.36)$$

Tak więc, dyspersje pomiaru położenia i pędu to

$$\sigma_\psi^2(\hat{\mathbf{r}}) = \langle \hat{\mathbf{r}}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_\psi^2 \quad (5.37)$$

$$\sigma_\psi^2(\hat{\mathbf{p}}) = \langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle_\psi^2. \quad (5.38)$$

## 5.7 Zadania

1. Udowodnij wzór (5.34) dla dyspersji.
2. Unormuj do jedynki funkcję falowa postaci

$$\psi(x) = A \exp\{-|x|/L + ip_0x/\hbar\}.$$

Oblicz wartości średnie położenia i pędu, a następnie znajdź ich dyspersje. Skorzystaj w obliczeniach ze wzoru

$$\int_0^{\infty} y^n e^{-y} dy = n!.$$

3. Unormuj do jedynki funkcję falowa postaci

$$\psi(x, t) = A \exp\left\{-\frac{x^2}{4\Delta^2} - \frac{iEt}{\hbar}\right\}.$$

Oblicz wartości średnie położenia i pędu, a następnie znajdź ich dyspersje. Skorzystaj w obliczeniach ze wzorów

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

4. Oblicz gęstość prawdopodobieństwa i prądu prawdopodobieństwa dla funkcji falowej

$$\psi(x, t) = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right\}, \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$

5. Oblicz gęstość prawdopodobieństwa i prądu prawdopodobieństwa dla funkcji falowej

$$\psi(x) = A \exp\left\{\frac{ip_0x}{\hbar}\right\} + B \exp\left\{-\frac{ip_0x}{\hbar}\right\}.$$

## Rozdział 6

# Reprezentacja pędowa

Do tej pory używaliśmy reprezentacji położeniowej mechaniki kwantowej, w której funkcje falowe zależały od argumentu przestrzennego  $\mathbf{r}$ , a operatory pędu i położenia określone były odpowiednio przez operację różniczkowania po tej zmiennej oraz mnożenia przez nią. W rozdziale tym przedstawimy równoważną reprezentację, w której podstawową rolę odegra nowa zmienna  $\mathbf{p}$  interpretowana jako pęd cząstki.

### 6.1 Kanoniczne reguły komutacji

Zdefiniujmy operator położenia  $\hat{\mathbf{r}}$  i pędu  $\hat{\mathbf{p}}$ , poprzez ich działanie na funkcje zależne od położenia  $\psi(\mathbf{r})$ ,

$$\boxed{(\hat{\mathbf{r}}\psi)(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}), \quad (\hat{\mathbf{p}}\psi)(\mathbf{r}) = -i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}} \quad (6.1)$$

Jest to **reprezentacja położeniowa** tych operatorów. Są to operatory wektorowe o trzech składowych wzdłuż wzajemnie prostopadłych kierunków,

$$\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \quad \text{i} \quad \hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z). \quad (6.2)$$

Składowe operatorów położenia i pędu wzdłuż tego samego kierunku nie są przemienne, gdyż na przykład wzdłuż kierunku  $x$  otrzymujemy

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi(\mathbf{r}) = \hat{x}\left(-i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x}\right) = -i\hbar x\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x}, \quad (6.3)$$

a przy zmienionej kolejności działania operatorów dostajemy

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\mathbf{r})) = -i\hbar\psi(\mathbf{r}) - i\hbar x\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x}. \quad (6.4)$$

Odejmując stronami oba równania, znajdujemy

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi(\mathbf{r}) = i\hbar\psi(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

Tak więc miarą nieprzemienności jest **komutator**

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \equiv \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \cdot \mathbb{1}, \quad (6.6)$$

gdzie  $\mathbb{1}$  to operator jednostkowy, często opuszczany w notacji fizycznej. Identyczne relacje uzyskuje się dla pozostałych składowych położenia i pędu wzdłuż tego samego kierunku,

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar \cdot \mathbb{1} \quad (6.7)$$

$$[\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar \cdot \mathbb{1}. \quad (6.8)$$

Natomiast składowe operatorów położenia i pędu wzdłuż różnych kierunków komutują ze sobą, np.

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = 0, \quad (6.9)$$

podobnie jak składowe operatorów położenia i pędu między sobą, np.

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0. \quad (6.10)$$

Wprowadzając notację, w której składowe są rozróżniane przy pomocy indeksów liczbowych, np.  $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ , powyższe relacje możemy zapisać w zwartej formie

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar\delta_{ij} \\ [\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \end{aligned} \quad (6.11)$$

dla  $i, j = 1, 2, 3$ , gdzie  $\delta_{ij}$  to symbol Kroneckera

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{gdy } i = j \\ 0 & \text{gdy } i \neq j. \end{cases} \quad (6.12)$$

Są to *kanoniczne relacje komutacji* dla operatorów położenia i pędu. Pełnią one fundamentalną rolę w nierelatywistycznej mechanice kwantowej i są niezależne od reprezentacji operatorów położenia i pędu.

## 6.2 Równanie własne operatora pędu

Rozważmy raz jeszcze równanie własne dla operatora pędu w reprezentacji położeniowej, na przykład dla składowej  $x$ -owej,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = p\psi(x). \quad (6.13)$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem jest funkcja

$$\psi_p(x) = C e^{ipx/\hbar}. \quad (6.14)$$

Dopuszczalne wartości własne  $p$  zależą od narzuconych warunków brzegowych na funkcje własne  $\psi(x)$ . Na przykład, zamknijmy cząstkę w ograniczonym obszarze  $[-L/2, L/2]$  i narzućmy periodyczne warunki brzegowe

$$\psi(-L/2) = \psi(L/2). \quad (6.15)$$

Stąd warunek prowadzący do dyskretnego zbioru wartości własnych operatora pędu

$$e^{-ip_x L/(2\hbar)} = e^{ip_x L/(2\hbar)} \Rightarrow e^{ip_x L/\hbar} = 1 \Rightarrow p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n. \quad (6.16)$$

gdzie  $n$  jest dowolną liczbą całkowitą. Stałą  $C$  we wzorze (6.14) wyliczymy z warunku by funkcje własne były unormowane do jedynki

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi_p(x)|^2 dx = |C|^2 L = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{L}}. \quad (6.17)$$

Ostatecznie funkcje własne do wartości własnych (6.22) są zadane wzorem

$$\boxed{\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left\{\frac{2\pi n i}{L} x\right\}} \quad (6.18)$$

Funkcje własne do różnych wartości własnych są ortogonalne

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}. \quad (6.19)$$

Jeżeli cząstka znajduje się w nieograniczonym obszarze  $R$ , otrzymujemy ciągły zbiór wartości własnych  $p$  do funkcji własnych

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)}} e^{ipx/\hbar}. \quad (6.20)$$

Funkcje własne nie są normowalne, gdyż jej moduł jest stały w całej przestrzeni. Tym niemniej rozważa się je mówiąc, że cząstka o określonym pędzie ma stałą gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jej w całej przestrzeni. Stała normalizacyjna w wyrażeniu (6.20) została wybrana tak by spełniony był warunek ortogonalności z deltą Diraca, dyskutowaną w rozdziale 6.4,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_q^*(x) \psi_p(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{i(p-q)x/\hbar} = \delta(p-q). \quad (6.21)$$

W trzech wymiarach i cząstki zamkniętej w sześcianie o boku  $L$ , po nałożeniu periodycznych warunków brzegowych na przeciwległych ściankach otrzymujemy skwantowane wartości własne pędu w trzech kierunkach,

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \quad (6.22)$$

gdzie  $n_x, n_y, n_z$  są dowolnymi liczbami całkowitymi. Funkcja własna do tych wartości własnych jest iloczynem funkcji własnych (6.18) w każdym z kierunków

$$\begin{aligned} \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) &= \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp \left\{ \frac{2\pi i}{L} (n_x p_x + n_y p_y + n_z p_z) \right\} \end{aligned} \quad (6.23)$$

### 6.3 Reprezentacja pędowa

Reguły komutacji (6.11) można również spełnić przez operatory działające na funkcje zależne od pędu  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ ,

$$\boxed{(\hat{\mathbf{p}}\tilde{\psi})(\mathbf{p}) = \mathbf{p}\tilde{\psi}(\mathbf{p}), \quad (\hat{\mathbf{r}}\tilde{\psi})(\mathbf{p}) = i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}} \quad (6.24)$$

Tym razem pęd  $\mathbf{p}$  jest wartością własną operatora pędu  $\hat{\mathbf{p}}$ . Zauważmy, że zamieniliśmy rolami położenie i pęd. Jednak ze względu na pierwszą z reguł komutacji (6.11) znak przy pochodnej po pędzie musiał ulec zmianie.

Obie reprezentacje, położeniowa i pędowa, są równoważne, gdyż wiąże je transformata Fouriera

$$\boxed{\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}} \quad (6.25)$$

Funkcje falowe,  $\psi(\mathbf{r})$  oraz  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ , opisują ten sam stan cząstki kwantowej, gdyż transformata Fouriera jest odwracalna,

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p}} \quad (6.26)$$

Aby udowodnić, że funkcja falowa  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$  zdefiniowana poprzez transformatę Fouriera (6.25) spełnia relacje (6.24), definiując reprezentację pędową, zadziałajmy na nią opera-



torem położenia

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathbf{r}}\tilde{\psi})(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} (\hat{\mathbf{r}}\psi)(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{i\hbar}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}} \left\{ \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\} = i\hbar \frac{\partial\tilde{\psi}(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}, \tag{6.27}
\end{aligned}$$

co jest zgodne z drugą z relacji (6.24). Podobnie, działając operatorem pędu znajdujemy zgodność z pierwszym z tych wzorów

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathbf{p}}\tilde{\psi})(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} (\hat{\mathbf{p}}\psi)(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{-i\hbar}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
&= \frac{-i\hbar}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left[ \int \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \left\{ e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \right\} d^3\mathbf{r} - \int \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \left\{ e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right\} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right]. \tag{6.28}
\end{aligned}$$

Pierwsza całka to

$$e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

gdzie wykorzystaliśmy dostatecznie szybkie znikanie funkcji  $\psi(\mathbf{r})$  nieskończoności. Ostatecznie otrzymujemy pierwszą z relacji (6.24)

$$(\hat{\mathbf{p}}\tilde{\psi})(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathbf{p} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \mathbf{p}\tilde{\psi}(\mathbf{p}), \tag{6.29}$$

## 6.4 Delta Diraca

Podstawiając do wzoru (6.26) transformatę Fouriera (6.25) ze zmienną całkowania zamienioną na  $\mathbf{r}'$  otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \left\{ \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right\} d^3\mathbf{p} \\
&= \int \left\{ \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \right\} \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \tag{6.30}
\end{aligned}$$

gdzie w ostatniej linijce zmieniliśmy kolejność całkowania. Wyrażenie w nawiasie definiuje deltę Diraca

$$\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \quad (6.31)$$

Nie jest to funkcja lecz operator całkowy, który przyporządkowuje funkcji  $\psi(\mathbf{r}')$  jej wartość w punkcie  $\mathbf{r}$

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (6.32)$$

Zauważmy, że trójwymiarowa delta Diraca (6.31) jest iloczynem trzech jednowymiarowych delt Diraca

$$\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z'), \quad (6.33)$$

gdzie na przykład dla zmiennej  $x$  mamy

$$\delta(x - x') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ip(x-x')/\hbar}. \quad (6.34)$$

Wtedy dla funkcji jednej zmiennej otrzymujemy

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') \psi(x') dx'. \quad (6.35)$$

Wykorzystując własności delty Diraca łatwo udowodnić, że normalizacja funkcji falowych w obu reprezentacjach nie ulega zmianie

$$\int |\tilde{\psi}(\mathbf{p})|^2 d^3\mathbf{p} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \quad (6.36)$$

## 6.5 Zadania

1. Sprawdzić, że reprezentacja (6.24) spełnia reguły komutacji (6.11).
2. Udowodnić następujące własności komutatora  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (6.37)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (6.38)$$

$$[\hat{A}, a\hat{B}] = a[\hat{A}, \hat{B}] \quad a \in \mathbb{C} \quad (6.39)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (6.40)$$

$$[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] + [[\hat{B}, \hat{C}], \hat{A}] + [[\hat{C}, \hat{A}], \hat{B}] = 0 \quad (6.41)$$

3. Pokazać, że dla dowolnej różniczkowalnej funkcji  $V(x)$  zachodzi

$$[\hat{p}_x, V(x)] = -i\hbar \frac{\partial V(x)}{\partial x}. \quad (6.42)$$

4. Udowodnić relację (6.36).
5. Udowodnić relację ortonormalności (6.19).
6. Obliczyć transformatę Fouriera delty Diraca,  $\psi(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ , oraz transformatę odwrotną. Jak można scharakteryzować rozważany stan?
7. Korzystając z definicji jednowymiarowej delty Diraca (6.35) udowodnić następujące własności

$$\delta(x) = \delta(-x) \quad (6.43)$$

$$x\delta(x) = 0 \quad (6.44)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad (6.45)$$

$$x\delta'(x) = -\delta(x) \quad (6.46)$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} \{\delta(x - a) + \delta(x + a)\}, \quad (6.47)$$

gdzie  $\delta'(x)$  oznacza pochodną delty Diraca.

## Rozdział 7

# Ruch swobodny

### 7.1 Równanie Schroedingera w reprezentacji pędowej

Rozważmy dla uproszczenia oznaczeń jeden wymiar przestrzenny  $x$  z pędem  $p_x = p$  oraz transformatę Fouriera (6.26) funkcji falowej

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx/\hbar} \tilde{\psi}(p, t) dx. \quad (7.1)$$

Działając obustronnie transformatą operatorem swobodnego równania Schroedingera

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx/\hbar} \left( i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(p, t)}{\partial t} - \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p, t) \right) dx = 0. \quad (7.2)$$

Stąd swobodne równanie Schroedingera w reprezentacji pędowej w postaci

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(p, t)}{\partial t} = \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p, t). \quad (7.3)$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem tego równania jest funkcja

$$\tilde{\psi}(p, t) = \exp \left\{ -\frac{ip^2 t}{2m\hbar} \right\} \tilde{\psi}(p, 0), \quad (7.4)$$

gdzie  $\tilde{\psi}(p, 0)$  jest warunkiem początkowym. Podstawiając do wzoru (7.1) znajdujemy wzór na ewolucję w czasie funkcji falowej w reprezentacji położenia

$$\boxed{\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{ipx}{\hbar} - \frac{ip^2 t}{2m\hbar} \right\} \tilde{\psi}(p, 0) dp} \quad (7.5)$$

## 7.2 Minimalne pakiety falowe

Rozważmy szczególną postać warunku początkowego w przestrzeni pędów. Załóżmy, że w chwili początkowej funkcja falowa  $\tilde{\psi}(p, 0)$  jest gaussowską paczką falową skoncentrowaną wokół  $p_0$

$$\tilde{\psi}(p, 0) = \frac{1}{(2\pi\Delta_p^2)^{1/4}} \exp\left\{-\frac{(p-p_0)^2}{4\Delta_p^2}\right\} \quad (7.6)$$

Funkcji tej odpowiada gęstość prawdopodobieństwa

$$|\tilde{\psi}(p, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_p^2}} \exp\left\{-\frac{(p-p_0)^2}{2\Delta_p^2}\right\} \quad (7.7)$$

Łatwo pokazać, korzystając ze wzoru

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2+bp} dp = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left\{b^2/4a\right\}, \quad \text{Re } a > 0, \quad (7.8)$$

dla  $a = 1/(2\Delta_p^2)$  oraz  $b = 0$ , że gęstość prawdopodobieństwa jest unormowana do jedynki

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\psi}(p, 0)|^2 dp = 1. \quad (7.9)$$

Wielkość  $\Delta_p$  określa szerokość pakietu gaussowskiego, zdefiniowanej tak, że dla wartości pędu

$$p = p_0 \pm \sqrt{2}\Delta_p, \quad (7.10)$$

gęstość prawdopodobieństwa maleje o czynnik  $1/e$  w stosunku do jej maksymalnej wartości dla  $p = p_0$ ,

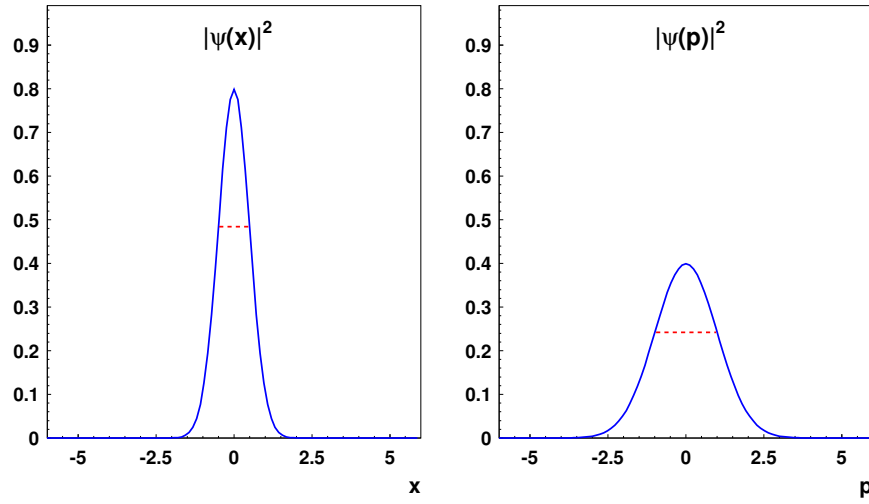
$$|\tilde{\psi}(p_0, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_p^2}}. \quad (7.11)$$

Obliczmy transformatę Fouriera (7.5) funkcji falowej (7.6), aby otrzymać postać warunku początkowego w przestrzeni położeń,

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\Delta_p^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{ipx}{\hbar} - \frac{(p-p_0)^2}{4\Delta_p^2}\right\} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{1/2}}, \quad (7.12)$$

Przesuwając argument całkowania,  $p' = p - p_0$ , znajdujemy

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\Delta_p^2)^{1/4}} e^{ip_0x/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(p')^2}{4\Delta_p^2} + \frac{ip'x}{\hbar}\right\} \frac{dp'}{(2\pi\hbar)^{1/2}}, \quad (7.13)$$



Rysunek 7.1: Minimalne pakiety gaussowskie w przestrzeni położenia i pędów. Przerwane linie pokazują podwójne szerokości pakietów  $\Delta_x = 1/2$  i  $\Delta_p = 1$ .

Identyfikując we tym wzorze  $a = 1/(4\Delta_x^2)$  oraz  $b = ix/\hbar$ , znajdujemy ze wzoru (7.8)

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\Delta_x^2)^{1/4}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4\Delta_x^2} + \frac{ip_0x}{\hbar}\right\}. \quad (7.14)$$

gdzie parametr

$$\Delta_x = \frac{\hbar}{2\Delta_p}. \quad (7.15)$$

jest szerokością gęstości prawdopodobieństwa w przestrzeni położenia, która przyjmuje postać pakietu gaussowskiego o środku w punkcie  $x_0 = 0$ ,

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_x^2}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\Delta_x^2}\right\} \quad (7.16)$$

Na podstawie relacji (7.15), widzimy, że szerokość pakietu w przestrzeni położenia  $\Delta_x$  jest odwrotnie proporcjonalna do szerokości pakietu w przestrzeni pędów  $\Delta_p$ . Relacja ta jest zilustrowana na rysunku 7.1, gdzie pokazane są gęstości prawdopodobieństwa w obu przestrzeniach. Przyjeliśmy  $p_0 = 0$  oraz układ jednostek, w którym stała Plancka  $\hbar = 1$ .

### 7.3 Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Z warunku (7.15) wynika, że szerokości pakietów falowych wysycają zasadę nieoznaczoności Heisenberga dla pomiaru położenia i pędu,

$$\Delta_x \Delta_p = \frac{\hbar}{2}. \quad (7.17)$$

Dlatego funkcje (7.6) i (7.14) nazywa się minimalnymi pakietami falowymi. Szerokości pakietów  $\Delta_x$  i  $\Delta_p$  zostały zdefiniowane tak, by były równe odchyleniom standardowym  $\Delta x$  i  $\Delta p$  pomiarów położenia i pędu dla układu w stanie  $\psi$ ,

$$\Delta_x = \sqrt{\sigma_\psi^2(\hat{x})} \equiv \Delta x, \quad \Delta_p = \sqrt{\sigma_\psi^2(\hat{p})} \equiv \Delta p, \quad (7.18)$$

patrz zadanie 3. do tego rozdziału. Są one miarą rozrzutu (nieoznaczoności) pomiaru położenia i pędu wokół wartości średnich  $x_0$  i  $p_0$ .

W ogólności, zasada nieoznaczoności Heisenberga nakłada dolne ograniczenie na iloczyn odchyłeń standardowych pomiaru położenia i pędu wzdłuż tego samego kierunku,

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (7.19)$$

Tak więc wnioskiem z zasady nieoznaczoności jest następujące stwierdzenie.

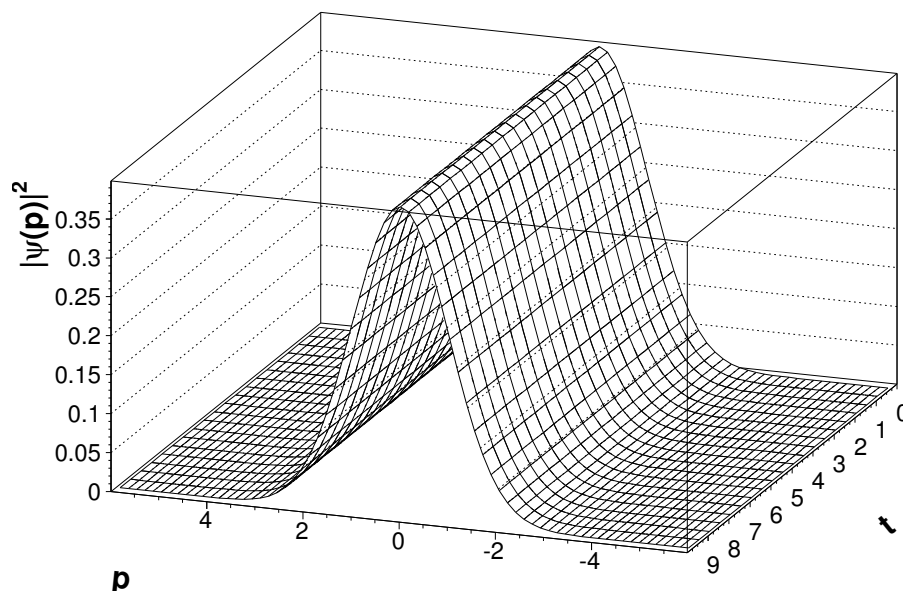
Nie istnieją stany kwantowe, w których położenie i pęd wzdłuż tego samego kierunku byłyby określone z dowolnie małą dokładnością

Wracając do rysunku 7.1, widzimy, że konstruując stan w formie minimalnego pakietu gaussowskiego, dla którego nieoznaczoność pomiaru położenia wynosi  $\Delta x = 1/2$ , rozmywamy jednocześnie nieoznaczoność pomiaru pędu w tym stanie, gdyż  $\Delta p = 1$ , w zgodzie z relacją (7.19).

### 7.4 Ewolucja czasowa minimalnych pakietów

Zajmijmy się ewolucją czasową minimalnych pakietów gaussowskich. W przestrzeni pędów stosujemy wzór (7.4), który prowadzi do funkcji falowej dla dowolnego czasu w formie

$$\tilde{\psi}(p, t) = \frac{1}{(2\pi\Delta_p^2)^{1/4}} \exp\left\{-\frac{(p-p_0)^2}{4\Delta_p^2}\right\} \exp\left\{-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right\}. \quad (7.20)$$



Rysunek 7.2: Ewolucja minimalnej paczki gaussowskiej w przestrzeni pędów (dla  $p_0 = 0$ ). Czas biegnie w stronę czytelnika od  $t = 0$  do  $t = 9$ . Paczka falowa w przestrzeni pędów nie ulega rozmyciu.

Odpowiadająca jej gęstość prawdopodobieństwa nie zmienia się w czasie, gdyż po obliczeniu kwadratu modułu znajdujemy

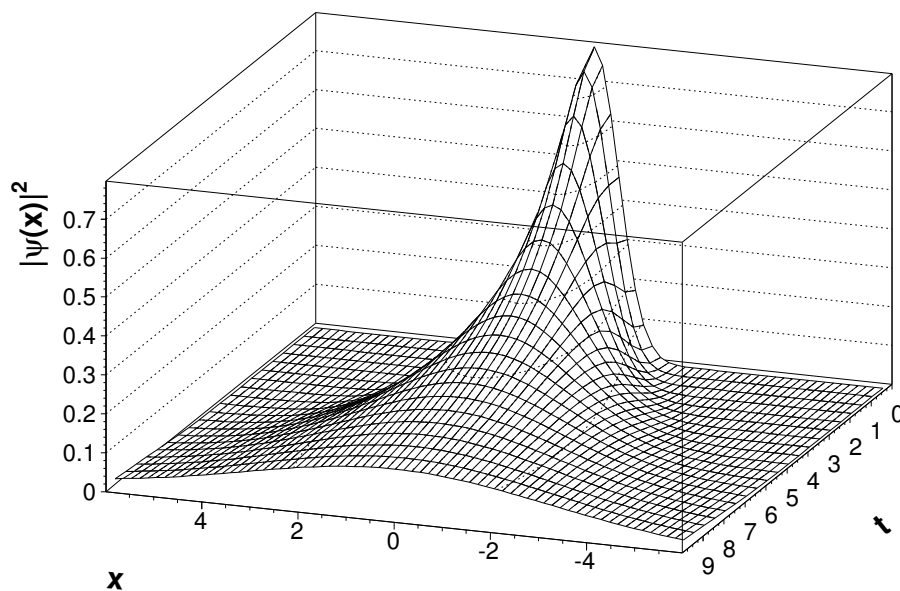
$$|\tilde{\psi}(p, t)|^2 = |\tilde{\psi}(p, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_p^2}} \exp\left\{-\frac{(p-p_0)^2}{2\Delta_p^2}\right\}, \quad (7.21)$$

patrz rysunek 7.2. Jest to odpowiednik warunku stałości pędu w ruchu klasycznej cząstki swobodnej. Mierzone wartości pędu pozostają skoncentrowane wokół wartości średniej  $p_0$  ze stałą w czasie nieoznaczonością pomiaru pędu scharakteryzowaną szerokością  $\Delta_p$ .

Jak wygląda początkowa paczka falowa i jej ewolucja w przestrzeni położenia? Obliczmy w tym celu odwrotną transformatę Fouriera (7.5) dla funkcji falowej (7.20):

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi\Delta_p^2)^{1/4}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{ipx}{\hbar} - \frac{(p-p_0)^2}{4\Delta_p^2} - \frac{ip^2t}{2m\hbar}\right\} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{1/2}}. \quad (7.22)$$





Rysunek 7.3: Ewolucja minimalnej paczki gaussowskiej w przestrzeni położenia dla  $v_0 = p_0/m = 0$ . Czas biegnie w stronę czytelnika od  $t = 0$  do  $t = 9$ . Paczka falowa w przestrzeni położenia ulega rozmyciu.

Licząc podobnie jak dla warunku początkowego, znajdujemy

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} [\Delta_x + i\Delta_p t/m]^{1/2}} \exp \left\{ \frac{-(x - v_0 t)^2}{4[\Delta_x^2 + i\hbar t/(2m)]} + \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{ip_0^2 t}{2m\hbar} \right\} \quad (7.23)$$

gdzie prędkość

$$v_0 = \frac{p_0}{m}. \quad (7.24)$$

oraz

$$\Delta_x \Delta_p = \frac{\hbar}{2}. \quad (7.25)$$

Obliczając gęstość prawdopodobieństwa i tym razem znajdujemy paczkę gaussowską,

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_x^2(t)}} \exp \left\{ -\frac{(x - v_0 t)^2}{2\Delta_x^2(t)} \right\} \quad (7.26)$$

gdzie zależna od czasu szerokość to

$$\Delta_x(t) = \sqrt{\Delta_x^2 + \frac{\Delta_p^2}{m^2} t^2} = \sqrt{\Delta_x^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2 \Delta_x^2} t^2}. \quad (7.27)$$

Widzimy, że centrum pakietu gaussowskiego porusza się z prędkością  $v_0$  wzdłuż klasycznej trajektorii

$$x = v_0 t, \quad (7.28)$$

a jego szerokość w przestrzeni położenia rośnie z czasem. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w przestrzeni ulega zatem rozmyciu - pakiet rozplywa się. Wynik ten jest zilustrowany na rysunku 7.3 dla paczki o stałym w czasie położeniu centrum  $x = 0$ .

Zauważmy, że spełniona jest przy tym zasada nieoznaczoności Heisenberga (7.19), gdyż zachodzi

$$\Delta_x^2(t) \Delta_p^2(t) = \left( \Delta_x^2 + \frac{\Delta_p^2 t^2}{m^2} \right) \Delta_p^2 \geq \Delta_x^2 \Delta_p^2 = \frac{\hbar^2}{4} \quad (7.29)$$

i stąd

$$\Delta_x(t) \Delta_p(t) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (7.30)$$

Rozplywanie funkcji falowej cząstki swobodnej w przestrzeni położenia jest efektem czysto kwantowym bez analogii w fizyce klasycznej. Był to główny argument przeciwko interpretacji Schroedingera kwadratu modułu funkcji falowej jako gęstości ładunku elektrycznego, gdyż w eksperymencie zawsze lokalizowano w całości ładunek elektryczny rejestrowanej cząstki.

## 7.5 Zadania

1. Sprawdzić, że funkcja falowa (7.6) jest unormowana do jedynki.
2. Udowodnij, że wartość średnia położenia w stanie zadanym funkcją falową (7.6) wynosi zero,  $\langle \hat{x} \rangle_\psi = 0$ , a średnia wartość pędu  $\langle \hat{p} \rangle_\psi = p_0$ .
3. Pokazać, że dyspersje pomiaru położenia i pędu dla minimalnych pakietów falowych (7.14) i (7.6) są równe kwadratowi szerokości pakietów

$$\sigma_\psi^2(\hat{x}) = \Delta_x^2, \quad \sigma_\psi^2(\hat{p}) = \Delta_p^2.$$

4. Wyprowadzić wzory (7.23) i (7.26).
5. Załóżmy, że stan elektronu jest opisany paczką falową o szerokości równej Comptonowskiej długości fali elektronu,  $\Delta x = \hbar/(m_e c)$ . Po jakim czasie szerokość paczki osiągnie wymiar równy promieniowi Bohra,  $r_B = 5 \cdot 10^{-11}$  m?
6. Powtórzmy to rozumowanie dla ciała makroskopowego o masie 1 g i wymiarze  $\Delta x = 1$  cm. Po jakim czasie pakiet falowy dla tego ciała o szerokości równej wymiarowi  $\Delta x$  rozplynie się do wymiaru równego 10 cm? Wynik porównać z czasem życia Wszechświata,  $t \simeq 4 \cdot 10^{17}$  s (13.7 mld lat).
7. Udowodnić, że wartości średnie  $\langle \hat{x} \rangle$  i  $\langle \hat{p} \rangle$  dla minimalnej paczki falowej spełniają klasyczne równanie ruchu Newtona

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = 0.$$

Jest to szczególny przypadek twierdzenia Ehrenfesta dla ruchu swobodnej paczki falowej.

## Rozdział 8

# Stacjonarne równanie Schroedingera

### 8.1 Stany stacjonarne

Rozważmy równanie Schroedingera, w którym potencjał nie zależy od czasu,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (8.1)$$

Poszukajmy rozwiązań w postaci

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \phi(\mathbf{r}), \quad (8.2)$$

w której zależność od czasu pojawia się jedynie w eksponencie. Podstawiając (8.2) do równania (8.1), otrzymujemy *stacjonarne równanie Schroedingera* dla funkcji  $\phi(\mathbf{r})$

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r})} \quad (8.3)$$

Jest to równanie własne dla *niezależnego od czasu* operatora Hamiltona po lewej stronie równania.

$$\hat{H} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}). \quad (8.4)$$

Liczba  $E$  jest wartością własną hamiltonianu - *energiją własną*, a funkcja  $\phi(\mathbf{r})$  jest *funkcją własną* hamiltonianu do wartości własnej  $E$ . Zbiór wartości własnych nazywamy *spektrum operatora*.

Stany (8.2) mają określoną energię, która nie zmienia się w czasie. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest także stała w czasie,

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (8.5)$$

W związku z tym stany (8.2) nazywamy **stanami stacjonarnymi**. Zauważmy, że wartość średnia energii w stanie stacjonarnym jest równa energii tego stanu,

$$\langle \hat{H} \rangle_n = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_n \int \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_n. \quad (8.6)$$

## 8.2 Spektrum hamiltonianu

W ogólności, *spektrum* energii hamiltonianu niezależnego od czasu może przyjmować:

1. rzeczywiste wartości dyskretne,  $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ , którym odpowiadają dobrze zlokalizowane, normowalne funkcje własne  $\phi_n(\mathbf{r})$ ,
2. rzeczywiste wartości ciągłe  $E$ , którym odpowiadają niemalejące na dużych odległościach, nienormowalne funkcje własne  $\phi_E(\mathbf{r})$ .

Ogólne rozwiązanie równania Schroedingera (8.1) jest superpozycją stanów stacjonarnych

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(\mathbf{r}) + \int dE a(E) e^{-iEt/\hbar} \phi_E(\mathbf{r}). \quad (8.7)$$

Zespolone współczynniki rozwinięcia można wyznaczyć z warunku początkowego  $\psi(\mathbf{r}, 0)$ . Takie rozwiązanie nie posiada określonej energii. Mierząc energię cząstki w takim stanie można otrzymać dowolną wartość energii ze spektrum hamiltonianu. Wartości dyskretnych energii otrzymujemy z prawdopodobieństwem

$$p(E_n) = |a_n|^2, \quad (8.8)$$

natomiast dla ciągłych wartości możemy określić jedynie nienormowalną gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho(E) = |a(E)|^2. \quad (8.9)$$

## 8.3 Nieskończona studnia potencjału

Przykładem problemu, w którym otrzymujemy jedynie dyskretne widmo hamiltonianu i normowalne funkcje własne jest cząstka w nieskończonej jednowymiarowej studni potencjału.

Rozważmy równanie Schroedingera (8.3) na osi  $x$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x), \quad (8.10)$$

w którym potencjał przyjmuje postać

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{dla } |x| > a \\ 0 & \text{dla } |x| \leq a \end{cases} \quad (8.11)$$

Rozwiązujemy więc swobodne równanie Schroedingera w obszarze  $|x| \leq a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E\phi(x), \quad (8.12)$$

dla wartości energii  $E \geq 0$ . Po przekształceniach otrzymujemy równanie

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + k^2\phi(x) = 0, \quad (8.13)$$

gdzie

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (8.14)$$

Warunek znikania funkcji falowej na brzegach obszaru i poza nim prowadzi do następującego warunku brzegowego, który musi spełniać funkcja falowa

$$\phi(a) = \phi(-a) = 0. \quad (8.15)$$

Ogólne rozwiązanie równania (8.13) to

$$\phi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (8.16)$$

Warunek (8.15) prowadzi do jednorodnego układu równań liniowych na stałe  $A$  i  $B$ ,

$$\phi(a) = A \sin ka + B \cos ka = 0 \quad (8.17)$$

$$\phi(-a) = -A \sin ka + B \cos ka = 0. \quad (8.18)$$

Niezerowe rozwiązania istnieją jeżeli wyznacznik główny układu wynosi zero

$$2 \sin ka \cos ka = 0. \quad (8.19)$$

Istnieją więc dwie klasy rozwiązań dla  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\begin{aligned} \sin ka = 0 \text{ i } B = 0 & \Rightarrow ka = (2m) \frac{\pi}{2} & \Rightarrow k_{2m} = (2m) \frac{\pi}{2a} \\ \cos ka = 0 \text{ i } A = 0 & \Rightarrow ka = (2m+1) \frac{\pi}{2} & \Rightarrow k_{2m+1} = (2m+1) \frac{\pi}{2a}. \end{aligned}$$

Zatem funkcje własne to

$$\phi_n(x) = \begin{cases} A \sin(k_n x) & n = 2m \quad \text{parzyste} \\ B \cos(k_n x) & n = 2m + 1 \quad \text{nieparzyste.} \end{cases}, \quad (8.20)$$

gdzie jak łatwo pokazać warunek unormowania funkcji falowych do jedynki prowadzi do stałych

$$A = B = \frac{1}{\sqrt{a}}. \quad (8.21)$$

Tak więc możliwe wartości pędu cząstki to

$$p_n = \hbar k_n = \frac{\pi \hbar}{2a} n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.22)$$

gdzie wyłączyliśmy z rozważań  $n = 0$ , gdyż wtedy pęd  $p_n = 0$  i funkcja falowa  $\phi_0(x) = 0$ .

Z równania (8.14) wynika, że dla każdej z funkcji własnych (8.20) otrzymujemy energię własną

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.23)$$

Energie własne rosną więc **kwadratowo** z liczbą kwantową  $n$ . Pierwsze cztery poziomy energii wraz z funkcjami własnymi i gęstościami prawdopodobieństwa są pokazane na rysunku 8.1.

Zauważmy, że dla danej liczby kwantowej  $n$  liczba węzłów funkcji własnych to  $(n - 1)$ . Ponadto, z względu na własność parzystości potencjału,  $V(-x) = V(x)$ , funkcje własne (8.20) mają określoną parzystość

$$\phi_n(-x) = (-1)^{n+1} \phi_n(x) \quad (8.24)$$

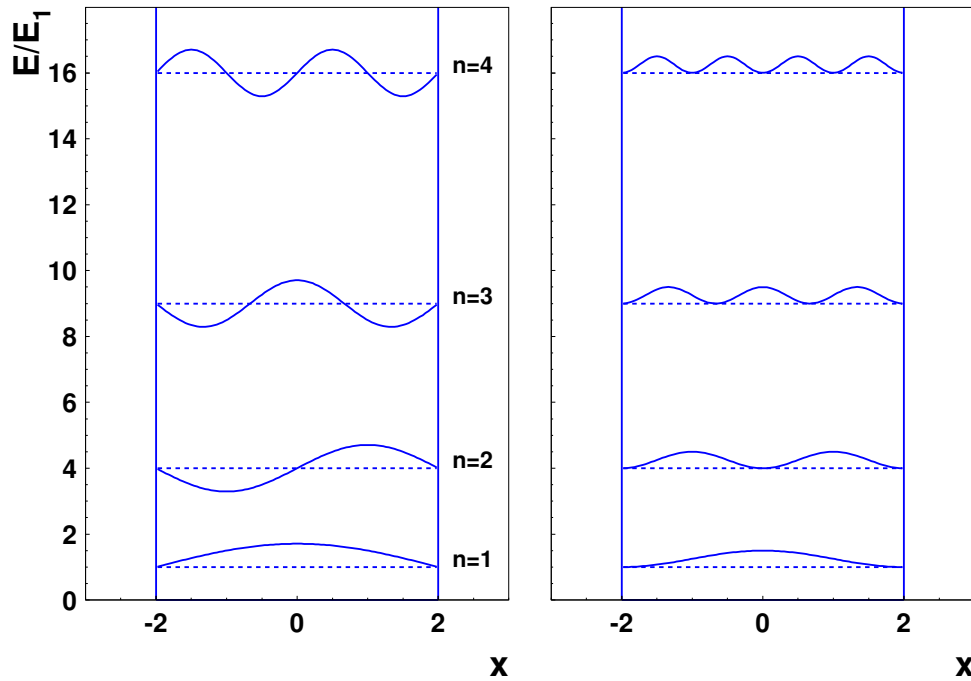
## 8.4 Energia stanu podstawowego

Łatwo policzyć, że w stanach własnych średnie wartości operator pędu  $\hat{p}$  znikają

$$\langle \hat{p} \rangle_n = \int_{-a}^a \phi_n^*(x) (-i\hbar) \frac{d\phi_n(x)}{dx} dx = 0$$

Stąd dyspersja pomiaru pędu w stanach stacjonarnych to

$$\sigma_n^2(\hat{p}) = \langle \hat{p}^2 \rangle_n - \langle \hat{p} \rangle_n^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle_n. \quad (8.25)$$



Rysunek 8.1: Energie własne (linie przerywane) wraz funkcjami własnymi (linie ciągłe po lewej) oraz gęstościami prawdopodobieństwa (linie ciągłe po prawej) w nieskończonej studni potencjału.

Wartość średnia energii w stanie stacjonarnym równa się energii własnej tego stanu

$$\langle \hat{H} \rangle_n = E_n. \quad (8.26)$$

Stąd energia stanu stacjonarnego wyraża się poprzez dyspersję pomiaru pędu

$$E_n = \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle_n = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle_n}{2m} = \frac{\sigma_n^2(\hat{p})}{2m}. \quad (8.27)$$

Niezerowa wartość energii w stanie podstawowym,

$$E_1 = \frac{\sigma_1^2(\hat{p})}{2m}, \quad (8.28)$$

jest bezpośrednio związana z zasadą nieoznaczoności Heisenberga mówiącą, że dyspersje (nieoznaczoności) położenia i pędu w dowolnym unormowanym stanie  $\psi$  są związane ze



sobą relacją

$$\sigma_{\psi}^2(\hat{x}) \cdot \sigma_{\psi}^2(\hat{p}) \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (8.29)$$

$E_1$  nie może więc być równe zero, gdyż wtedy nieoznaczoność pędu znika,  $\sigma_1^2(\hat{p}) = 0$ , co narusza relację Heisenberga.

## 8.5 Zadania

1. Pokazać dla funkcji falowych (8.20), że

- warunek unormowania do jedynki prowadzi do współczynników proporcjonalności  $A = B = 1/\sqrt{a}$ ,
- spełnione są warunki ortogonalności

$$\int_{-a}^a \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{nm}.$$

2. Udowodnić, że

- wartości średnie operatora położenia i pędu dla każdego stanu własnego  $\phi_n$  cząstki w nieskończonej studni potencjału są równe zero,

$$\langle \hat{x} \rangle_n = \langle \hat{p} \rangle_n = 0.$$

- dyspersja położenia i pędu w tych stanach wynosi

$$\sigma_n^2(\hat{x}) = \frac{a^2}{3} \left( 1 - \frac{6}{n^2\pi^2} \right), \quad \sigma_n^2(\hat{p}) = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{4a^2}.$$

- otrzymany wynik jest zgodny z zasadą nieoznaczoności dla odchyłeń standardowych pomiaru położenia i pędu ,

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2.$$

gdzie  $\Delta x = \sqrt{\sigma_n^2(\hat{x})}$  oraz  $\Delta p = \sqrt{\sigma_n^2(\hat{p})}$ .

3. Rozwiązać stacjonarne równanie Schroedingera w skończonej studni potencjału,

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

dla energii  $0 < E < V_0$ .

## Rozdział 9

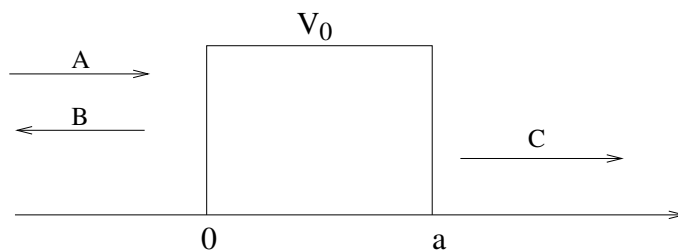
# Rozpraszanie na barierze potencjału

W rozdziale tym zilustrujemy przypadek ciągłych wartości energii i nienormowanych funkcji własnych hamiltonianu, rozważając tunelowanie cząstki kwantowej przez barierę potencjału, opisywane stacjonarnym równaniem Schroedingera,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x,t) = E\phi(x), \quad (9.1)$$

z barierą potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0 & (I) \\ V_0 & \text{dla } 0 \leq x \leq a & (II) \\ 0 & \text{dla } x > a & (III) \end{cases} \quad (9.2)$$



Rysunek 9.1: Potencjał w efekcie tunelowym.

Zanalizujemy najciekawszą z naszego punktu widzenia sytuację, w której energia  $E$  cząstki jest dodatnia, ale mniejsza od wysokości bariery potencjału

$$0 < E < V_0. \quad (9.3)$$

W mechanice klasycznej, cząstka nadbiega do bariery z minus nieskończoności z dodatnią energią kinetyczną, odbija się od niej zmieniając kierunek prędkości na przeciwny, powracając do minus nieskończoności (zderzenie doskonale sprężyste). Pokażemy, że w mechanice kwantowej istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przetunelowania cząstki kwantowej przez barierę potencjału, pomimo warunku, że energia całkowita cząstki jest mniejsza od energii bariery,  $E < V_0$ .

## 9.1 Współczynniki odbicia i transmisji

W obszarach (I) i (III) mamy do czynienia ze swobodnym równaniem Schroedingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E\phi(x), \quad (9.4)$$

którego rozwiązania przyjmują postać

$$\phi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (9.5)$$

$$\phi_{III}(x) = Ce^{ikx} \quad (9.6)$$

gdzie

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.7)$$

Rozwiązanie  $\phi_I$  jest superpozycją fali nabiegającej ze współczynnikiem  $A$ ) oraz fali odbitej cząstki ze współczynnikiem  $B$ . Rozwiązanie  $\phi_{III}$  jest falą, która przeszła przez barierę potencjału ze współczynnikiem  $C$ .

Interpretacja ta wynika z postaci gęstości prądu prawdopodobieństwa w obszarach (I) i (III),

$$j_I = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \phi_I^* \frac{d\phi_I}{dx} - \frac{d\phi_I^*}{dx} \phi_I \right\} = \frac{\hbar k}{2m} |A|^2 - \frac{\hbar k}{2m} |B|^2 \quad (9.8)$$

$$j_{III} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \phi_{III}^* \frac{d\phi_{III}}{dx} - \frac{d\phi_{III}^*}{dx} \phi_{III} \right\} = \frac{\hbar k}{2m} |C|^2. \quad (9.9)$$

Stąd prąd  $j_I$  jest równy różnicy prądu prawdopodobieństwa cząstki padającej  $j_{in}$  i odbitej  $j_{refl}$ , natomiast  $j_{III}$  jest prądem cząstki, która przeszła przez barierę  $j_{trans}$ ,

$$j_I = j_{in} - j_{refl}, \quad j_{III} = j_{trans}. \quad (9.10)$$

gdzie

$$j_{\text{in}} = \frac{\hbar k}{2m} |A|^2, \quad j_{\text{refl}} = \frac{\hbar k}{2m} |B|^2, \quad j_{\text{trans}} = \frac{\hbar k}{2m} |C|^2. \quad (9.11)$$

Prawo zachowania prawdopodobieństwa dla obszaru bariery potencjału,  $x \in [0, a]$ , to

$$\frac{d}{dt} \int_0^a |\phi(x)|^2 dx = -\{j(a) - j(0)\} = 0, \quad (9.12)$$

gdź gęstość prawdopodobieństwa nie zależy od czasu. Stąd

$$j(a) - j(0) = j_{III} - j_I = j_{\text{trans}} - (j_{\text{in}} - j_{\text{refl}}) = 0, \quad (9.13)$$

co prowadzi do relacji

$$j_{\text{in}} = j_{\text{refl}} + j_{\text{trans}} \quad \Leftrightarrow \quad |A|^2 = |B|^2 + |C|^2. \quad (9.14)$$

Możemy więc zdefiniować współczynnik odbicia od bariery  $R$  oraz współczynnik transmisji przez barierę  $T$ ,

$$R = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad T = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = \frac{|C|^2}{|A|^2}, \quad (9.15)$$

dla których zachodzi

$$R + T = 1. \quad (9.16)$$

Współczynniki te określają prawdopodobieństwo odbicia cząstki od bariery potencjału oraz przejścia przez barierę.

## 9.2 Efekt tunelowy

Rozwiążmy równanie Schroedingera w obszarze bariery potencjału (II),

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + V_0 \phi(x) = E \phi(x), \quad (9.17)$$

dla energii spełniającej warunek  $E < V_0$ . W tym przypadku otrzymujemy równanie

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \alpha^2 \phi(x). \quad (9.18)$$

gdzie współczynnik

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (9.19)$$

Ogólnym rozwiązaniem równania (9.18) jest funkcja falowa

$$\phi_{II}(x) = D e^{\alpha x} + E e^{-\alpha x}. \quad (9.20)$$

Żądając by rozwiązania  $\phi_I$  i  $\phi_{II}$  były ciągłe wraz z pierwszymi pochodnymi w punkcie  $x = 0$ , otrzymujemy następujące warunki

$$\begin{aligned} A + B &= D + E \\ ik(A - B) &= \alpha(D - E). \end{aligned} \quad (9.21)$$

Identyczne żądanie ciągłości rozwiązań  $\phi_{II}$  i  $\phi_{III}$  w punkcie  $x = a$ , daje

$$\begin{aligned} D e^{\alpha a} + E e^{-\alpha a} &= C e^{ika} \\ \alpha(D e^{\alpha a} - E e^{-\alpha a}) &= ik C e^{ika}. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Bez straty ogólności możemy położyć  $A = 1$ , gdyż współczynnik ten określa normalizację całego rozwiązania we wszystkich obszarach. Wyliczmy następnie współczynniki  $D$  i  $E$  z układu równań (9.21),

$$D = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{ik}{\alpha}\right) B + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{ik}{\alpha}\right) = \frac{1}{2\alpha} (\bar{\kappa} B + \kappa) \quad (9.23)$$

$$E = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{ik}{\alpha}\right) B + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{ik}{\alpha}\right) = \frac{1}{2\alpha} (\kappa B + \bar{\kappa}), \quad (9.24)$$

gdzie

$$\kappa = \alpha + ik, \quad \bar{\kappa} = \alpha - ik. \quad (9.25)$$

Podstawiając  $D$  i  $E$  do układu równań (9.22), znajdujemy

$$C = \frac{1}{2\alpha} \left\{ (\bar{\kappa} e^{\bar{\kappa} a} + \kappa e^{-\kappa a}) B + (\kappa e^{\bar{\kappa} a} + \bar{\kappa} e^{-\kappa a}) \right\} \quad (9.26)$$

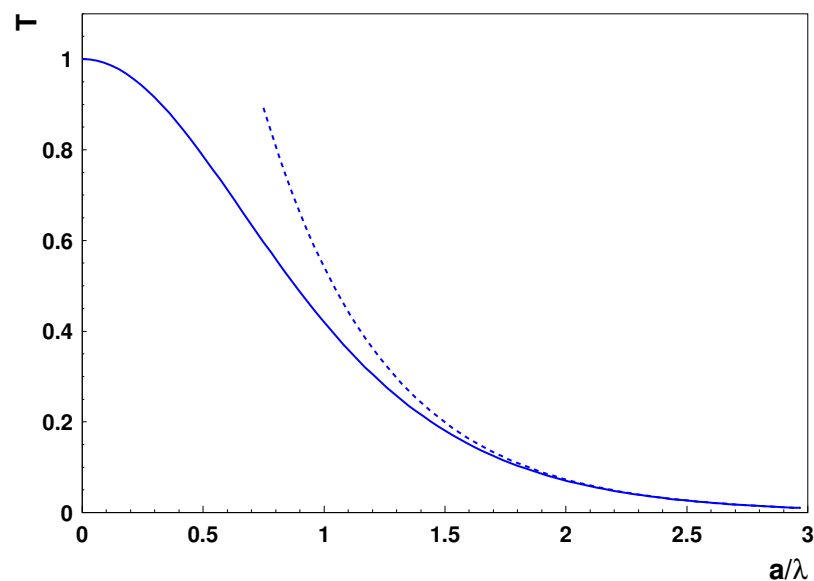
$$C = \frac{1}{2ik} \left\{ (\bar{\kappa} e^{\bar{\kappa} a} - \kappa e^{-\kappa a}) B + (\kappa e^{\bar{\kappa} a} - \bar{\kappa} e^{-\kappa a}) \right\}. \quad (9.27)$$

Stąd można wyliczyć wartość współczynnika  $C$ ,

$$C = \frac{(\kappa^2 - \bar{\kappa}^2) e^{(\bar{\kappa} - \kappa)a}}{\kappa^2 e^{-\kappa a} - \bar{\kappa}^2 e^{\bar{\kappa} a}} = \frac{2i\alpha k e^{-ika}}{(\alpha^2 - k^2) \sinh(\alpha a) + 2i\alpha k \cosh(\alpha a)}. \quad (9.28)$$

Tak więc, współczynnik transmisji (tunelowania) to

$$T = |C|^2 = \frac{4\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 - k^2)^2 \sinh^2(\alpha a) + 4\alpha^2 k^2 \cosh^2(\alpha a)} \quad (9.29)$$



Rysunek 9.2: Współczynnik tunelowania dla energii  $E = V_0/2$  w funkcji szerokości bariery potencjału  $a$  w jednostkach parametru  $\lambda = 1/\alpha$ . Krzywa przerywana to wzór przybliżony (9.33).

Wyliczając podobnie  $B$  znajdujemy współczynnika odbicia

$$R = |B|^2 = \frac{(\alpha^2 + k^2)^2 \sinh^2(\alpha a)}{(\alpha^2 - k^2)^2 \sinh^2(\alpha a) + 4\alpha^2 k^2 \cosh^2(\alpha a)} \quad (9.30)$$

Łatwo sprawdzić, że  $R + T = 1$ .

Zależność współczynnika tunelowania od szerokości bariery potencjału jest pokazana na rysunku 9.2. Zauważmy, że dla zerowej szerokości  $T = 1$ , natomiast dla małych energii  $E \rightarrow 0$  ( $k \rightarrow 0$ ) współczynnik tunelowania  $T = 0$ . Dla wartości parametru

$$\alpha a \gg 1, \quad (9.31)$$

mamy

$$\sinh(\alpha a) \simeq \cosh(\alpha a) \simeq \frac{e^{\alpha a}}{2} \quad (9.32)$$

i współczynnik tunelowania wynosi

$$T = \frac{16\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 + k^2)^2} e^{-2\alpha a}. \quad (9.33)$$

Tak więc współczynnik tunelowania jest eksponencjalnie stłumiony w rozważanej granicy.

Efekt tunelowy wykorzystuje się do opisu wielu zjawisk fizycznych, m.in. rozpadu promieniotwórczego jąder atomowych z emisją cząstek alfa. Tunelują one wtedy przez odpychającą kulombowska barierę potencjału na powierzchni jądra. Efekt tunelowy jest też szeroko wykorzystywany w fizyce ciała stałego, na przykład w diodzie tunelowej lub w skaningowym mikroskopie tunelowym.

### 9.3 Przeźroczysta bariera

Rozpatrzmy na koniec przypadek energii większej niż bariera potencjału,  $E > V_0$ . We wzorach 9.29 i 9.30 należy wtedy dokonać zamiany  $\alpha \rightarrow i\alpha$ , gdzie teraz

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (9.34)$$

Współczynniki transmisji i odbicia przyjmują wtedy następującą postać

$$T = \frac{4\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 + k^2)^2 \sin^2(\alpha a) + 4\alpha^2 k^2 \cos^2(\alpha a)} \quad (9.35)$$

$$R = \frac{(\alpha^2 - k^2)^2 \sin^2(\alpha a)}{(\alpha^2 + k^2)^2 \sin^2(\alpha a) + 4\alpha^2 k^2 \cos^2(\alpha a)}. \quad (9.36)$$

Zauważmy, że dla wartości parametru

$$\alpha a = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots \quad (9.37)$$

mamy  $R = 0$  i  $T = 1$ . Oznacza to, że bariera staje się przeźroczysta, przepuszczając padającą cząstkę ze 100% prawdopodobieństwem. Wprowadzając długość fali de Broglia w obszarze potencjału,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V_0)}} = \frac{2\pi}{\alpha}, \quad (9.38)$$

widzimy na podstawie warunku (9.37), że bariera jest całkowicie przeźroczysta, gdy jej szerokość jest całkowitą dodatnią wielokrotnością połówki długości fali de Broglia cząstki w obszarze potencjału,

$$a = n \frac{\lambda}{2}. \quad (9.39)$$



## 9.4 Zadania

1. Oblicz współczynnik transmisji  $T$  dla energii  $E = V_0$ .

## Rozdział 9

# Oscylator harmoniczny

### 9.1 Klasyczny oscylator harmoniczny

W mechanice klasycznej oscylatorem harmonicznym nazywamy punkt materialny poruszający się pod wpływem siły proporcjonalnej do wychylenia z punktu równowagi  $x = x_0$  i przeciwnie skierowanej do kierunku ruchu,  $F = -k(x - x_0)$ . Przykładem takiej siły jest siła sprężystości sprężyny.

Orientując oś  $x$  wzdłuż kierunku ruchu oraz przyjmując  $x_0 = 0$  za punkt równowagi, otrzymujemy następujące równania ruchu Newtona

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F = -k x, \quad (9.1)$$

gdzie  $k$  nazywa się stałą sprężystości. Równanie to można przepisać w postaci

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (9.2)$$

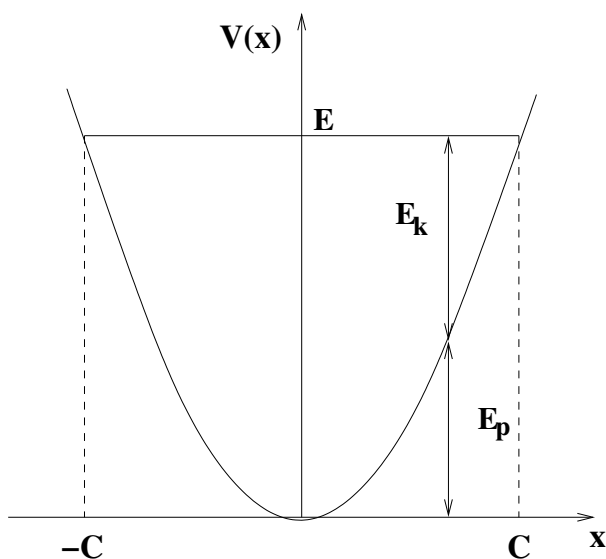
Jest to równanie ruchu klasycznego oscylatora harmonicznego. łatwo sprawdzić, że rozwiązaniem ogólnym jest funkcja

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t), \quad (9.3)$$

co można zapisać w postaci

$$x(t) = C \sin(\omega t + \phi_0), \quad (9.4)$$

gdzie  $C = \sqrt{A^2 + B^2}$  jest amplitudą ruchu, natomiast  $\phi_0 = \arctg(B/A)$  jest przesunięciem fazowym. Otrzymujemy ruch okresowy o częstości kątowej  $\omega$ .



Rysunek 9.1: Energia potencjalna  $V = E_p$  oscylatora harmonicznego. Klasyczna energia całkowita,  $E = E_k + E_p$ , może przyjmować dowolną wartość  $E \geq 0$ .

Rozwiązanie zależy od dwóch stałych, które można wyznaczyć z warunków początkowych na położenie  $x(0)$  oraz prędkość  $\dot{x}(0)$  punktu materialnego. W ruchu harmonicznym zachowana jest całkowita energia równa sumie energii kinetycznej i potencjalnej

$$E = E_k + E_p = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2}. \quad (9.5)$$

łatwo sprawdzić, że siła harmoniczna  $F = -dE_p/dx = -kx$ . Kształt energii potencjalnej dla ruchu harmonicznego,

$$E_p \equiv V(x) = \frac{kx^2}{2}, \quad (9.6)$$

razem z zasadą zachowania energii jest pokazany na rysunku 9.1. Dla zadanej energii całkowitej  $E > 0$ , ruch odbywa się pomiędzy punktami  $\pm C = \sqrt{2E/k}$ , w których to punktach prędkość punktu materialnego, a zatem energia kinetyczna, wynosi zero.

## 9.2 Kwantowy oscylator harmoniczny

W tym przypadku rozwiążemy równanie Schroedingera, w którym potencjał jest zadany przez klasyczne wyrażenia na energię potencjalną (9.6). Potencjał nie zależy od czasu,

rozważamy więc stacjonarne równanie Schroedingera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right\} \phi(x) = E\phi(x), \quad (9.7)$$

w którym wykorzystaliśmy związek  $k = m\omega^2$  pomiędzy stałą sprężystości a częstością ruchu klasycznego. Równanie (9.7) możemy zapisać w postaci

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \phi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \phi(x). \quad (9.8)$$

Zauważmy, że wielkość

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (9.9)$$

ma wymiar długości. Wtedy możemy wprowadzić zmienną bezwymiarową

$$\xi = \frac{x}{x_0}. \quad (9.10)$$

Mnożąc obie strony równania (9.8) przez  $\hbar/(m\omega)$ , otrzymujemy

$$\frac{d^2\phi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2\phi(\xi) = -\epsilon\phi(\xi), \quad (9.11)$$

gdzie bezwymiarowa energia

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (9.12)$$

Wydzielmy długozasiegową asymptotykę poszukiwanego rozwiązania zauważając, że dla  $|\xi| \rightarrow \infty$  możemy zaniedbać wyrażenie po prawej stronie równania (9.11), otrzymując

$$\frac{d^2\phi(\xi)}{d\xi^2} = \xi^2\phi(\xi). \quad (9.13)$$

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja  $\exp(\pm\xi^2/2)$ . Szukając normowalnych rozwiązań na osi rzeczywistej, musimy wybrać znak minus. Odtąd będziemy poszukiwać rozwiązania równania (9.11) w postaci

$$\phi(\xi) = H(\xi) \exp(-\xi^2/2). \quad (9.14)$$

Różniczkując jedno i dwukrotnie po  $\xi$ , otrzymujemy

$$\phi'(\xi) = \{H'(\xi) - \xi H(\xi)\} \exp(-\xi^2/2) \quad (9.15)$$

$$\phi''(\xi) = \{H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\xi^2 - 1)H(\xi)\} \exp(-\xi^2/2). \quad (9.16)$$

Podstawiając do równania (9.11) otrzymujemy następujące równanie:

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\epsilon - 1)H(\xi) = 0. \quad (9.17)$$

Poszukajmy rozwiązania w postaci szeregu potęgowego

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots \quad (9.18)$$

Różniczkując po  $\xi$ , znajdujemy

$$H'(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \xi^{k-1} \quad (9.19)$$

$$H''(\xi) = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} \xi^k, \quad (9.20)$$

gdzie w ostatnim równaniu przesunęliśmy wskaźnik sumowania:  $(k-2) \rightarrow k$ . Po podstawieniu do równania (9.17) i uporządkowania współczynników przy potęgach  $\xi^k$ , dostajemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ (k+2)(k+1) a_{k+2} - (2k+1-\epsilon) a_k \right\} \xi^k = 0. \quad (9.21)$$

Równanie to może być spełnione niezależnie od wartości  $\xi$  pod warunkiem, że zachodzi

$$(k+2)(k+1) a_{k+2} - (2k+1-\epsilon) a_k = 0, \quad (9.22)$$

co prowadzi do następującej relacji rekurencyjnej pomiędzy współczynnikami szeregu (9.18)

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\epsilon}{(k+2)(k+1)} a_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (9.23)$$

Dla dużych  $k$  współczynniki te spełniają relację

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{2k+1-\epsilon}{(k+2)(k+1)} \approx \frac{2}{k}. \quad (9.24)$$

Jest to relacja pomiędzy współczynnikami rozwinięcia w szereg potęgowy funkcji  $e^{\xi^2}$ , gdyż

$$e^{\xi^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^{2n}}{n!} = \sum_{k=2n}^{\infty} \frac{\xi^k}{(k/2)!}. \quad (9.25)$$

Tak więc dla tego szeregu  $a_k = 1/(k/2)!$  i dla dużych  $k$  otrzymujemy

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{(k/2)!}{(k/2+1)!} = \frac{1}{k/2+1} \approx \frac{2}{k}. \quad (9.26)$$

Stąd, dla dużych  $\xi$  funkcja falowa

$$\phi(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2} \sim e^{\xi^2/2} \quad (9.27)$$

jest nienormowalna na osi rzeczywistej. Rozwiązaniem tego problemu jest założenie, że dopuszczalne są tylko takie wartości parametru  $\epsilon$ , dla których zachodzi

$$\epsilon = \epsilon_n = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9.28)$$

Wtedy szereg (9.18) urywa się stając się wielomianem stopnia  $n$ :

$$H(x) = H_n(x) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k, \quad (9.29)$$

gdyż na podstawie relacji rekurencyjnej (9.23) zachodzi dla  $k = n$

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\epsilon_n}{(n+1)(n+2)} a_n = 0, \quad (9.30)$$

a stąd wynika, że wszystkie współczynniki z wartościami indeksu powyżej  $(n+2)$  są równe zeru:

$$a_{n+4} = a_{n+6} = a_{n+8} = \dots = 0. \quad (9.31)$$

Z relacji (9.12) i (9.28) dostajemy energie własne dla  $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)} \quad (9.32)$$

Widmo energii oscylatora harmonicznego ma **równe odstępy**  $\hbar\omega$ , patrz rysunek 9.2, natomiast energia stanu podstawowego jest różna od zera,

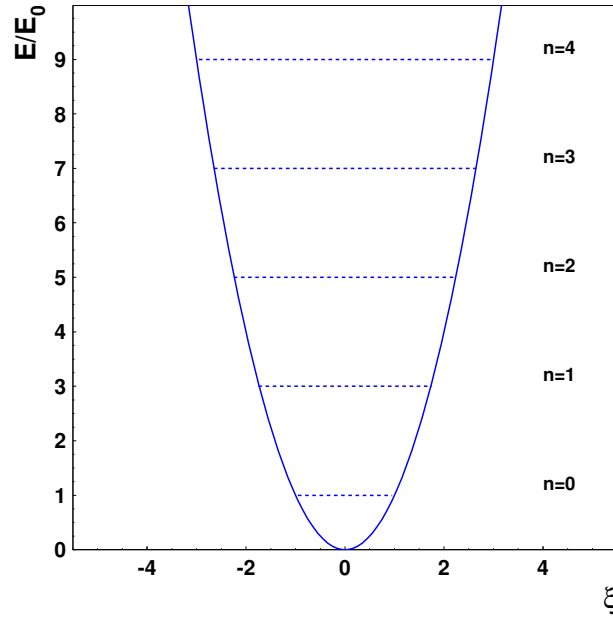
$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (9.33)$$

Tak jak dla nieskończonej studni potencjału jest to konsekwencją zasady nieoznaczoności Heisenberga, patrz zadanie 2. do tego rozdziału.

### 9.3 Funkcje własne oscylatora harmonicznego

Funkcje własne oscylatora harmonicznego do wartości własnych (9.32), zwane **stanami stacjonarnymi**, są dane wzorem

$$\phi_n(\xi) = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (9.34)$$



Rysunek 9.2: Energie własne kwantowego oscylatora harmonicznego.

gdzie  $C_n$  to stała normalizacyjna,  $\xi = x/x_0$ , natomiast  $H_n$  to **wielomiany Hermite'a** stopnia  $n$ . Kilka pierwszych wielomianów Hermite'a obliczonych na podstawie relacji rekurencyjnej (9.23) z parametrem  $\epsilon = 2n + 1$  to

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, & H_2(\xi) &= -2(1 - 2\xi^2) \\ H_3(\xi) &= -12(\xi - \frac{2}{3}\xi^3), & H_4(\xi) &= 12(1 - 4\xi^2 + \frac{4}{3}\xi^4). \end{aligned} \quad (9.35)$$

Wielomiany  $H_n$  mają określoną parzystość. Są funkcjami parzystymi dla parzystych  $n = 2k$ ,

$$H_{2k}(-\xi) = H_{2k}(\xi), \quad (9.36)$$

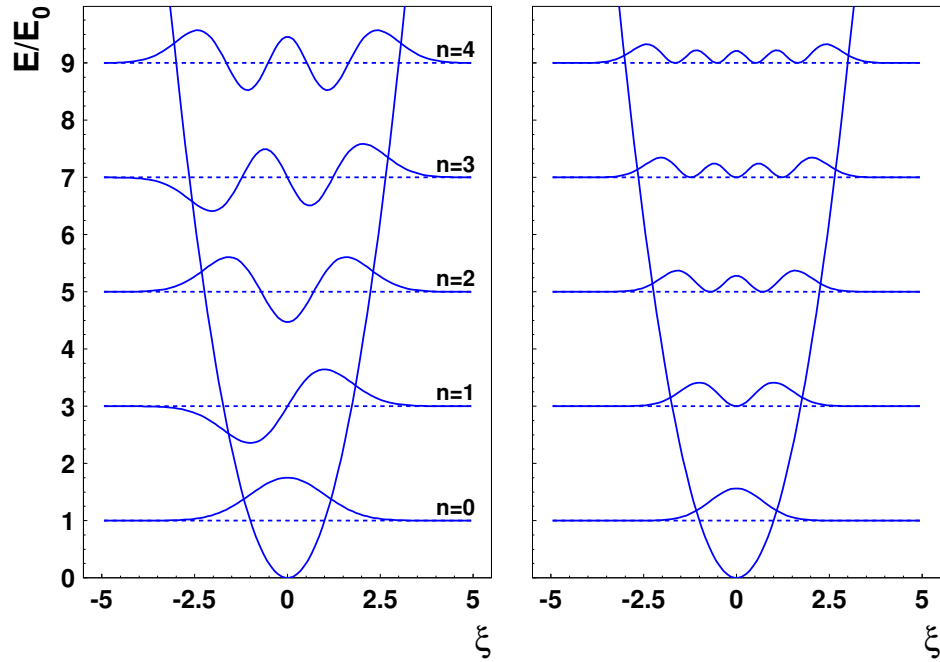
oraz funkcjami nieparzystymi dla nieparzystych  $n = 2k + 1$ ,

$$H_{2k+1}(-\xi) = -H_{2k+1}(\xi). \quad (9.37)$$

Gęstość prawdopodobieństwa, proporcjonalna do  $H_n^2$ , jest natomiast funkcją parzystą.

Wielomiany Hermite'a spełniają równanie (9.17), w którym  $\epsilon = 2n + 1$ ,

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0. \quad (9.38)$$



Rysunek 9.3: Funkcje własne (po lewej) i gęstości prawdopodobieństwa (po prawej) oscylatora harmonicznego dla kolejnych wartości energii własnych.

Równanie to pozwala udowodnić następującą relację ortogonalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 0 \quad \text{dla} \quad n \neq m. \quad (9.39)$$

Dowód jest przedmiotem zadania 3. do tego rozdziału. Stała  $C_n$  we wzorze (9.34),

$$C_n = \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}}, \quad (9.40)$$

jest dobrana tak, by spełniona była relacja ortonormalności dla funkcji  $\phi_n$  w zmiennej  $\xi$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(\xi) \phi_m(\xi) d\xi = \delta_{nm}. \quad (9.41)$$

Kilka pierwszych funkcji własnych wraz z odpowiadającymi im gęstościami prawdopodobieństwa pokazanych jest na rysunku 9.3. Zwróćmy uwagę, że istnieje niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze klasycznie zabronionym na zewnątrz paraboli. Efekt ten jest analogiczny do zjawiska tunelowania przez barierę potencjału.



Aby zachować relację ortonormalności w zmiennej wymiarowej  $x = \xi x_0$  należy podzielić  $\phi_n(\xi)$  przez  $\sqrt{x_0}$ , otrzymując ostateczną postać unormowanych funkcji własnych

$$\boxed{\phi_n(x) = \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{1/2}} H_n \left( \frac{x}{x_0} \right) e^{-x^2/(2x_0^2)}} \quad (9.42)$$

dla  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Stąd relacja ortonormalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{nm}. \quad (9.43)$$

## 9.4 Rozwinięcie na funkcje własne

Zbiór funkcji własnych (9.42) tworzy **układ zupełny**. Oznacza to, że dowolną normalizowalną funkcję falową można rozwinąć w nieskończony szereg funkcji własnych

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x). \quad (9.44)$$

Powyższe rozwinięcie jest wyrazem *zasady superpozycji* w mechanice kwantowej. Dowolny stan może być kombinacją liniową innych stanów, w tym przypadków stanów własnych hamiltonianu. Z ortonormalności (9.42) wektorów własnych wynika wzór na współczynniki rozwinięcia

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \psi(x) dx. \quad (9.45)$$

Energia stanu opisywanego funkcją falową  $\psi(x)$  nie jest określona, gdyż nie jest on stanem własnym oscylatora harmonicznego. Powstaje więc pytanie jakie wartości energii otrzymamy w wyniku jej pomiaru na układzie w stanie  $\psi$ ? Zgodnie z wypowiedzianą już zasadą mogą to być *tylko wartości własne hamiltonianu*  $E_n$ , a mechanika kwantowa przewiduje jedynie *prawdopodobieństwo pomiaru tych wartości*:

$$\boxed{p(E_n) = |a_n|^2} \quad (9.46)$$

przy założeniu, że  $\psi(x)$  jest unormowane do jedynki. Z warunku unormowania wynika, że prawdopodobieństwa  $p(E_n)$  sumują się do jedynki,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx &= \sum_{n,m=0}^{\infty} a_n^* a_m \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n^* a_n \delta_{nn} = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1. \end{aligned} \quad (9.47)$$

## 9.5 Ewolucja czasowa oscylatora harmonicznego

Dowolna, zależna od czasu, funkcja falowa spełniająca równanie oscylatora harmonicznego,  $\psi(x, t)$ , może być rozwinięta na stany stacjonarne  $e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(x)$ ,

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(x) \quad (9.48)$$

Współczynniki rozwinięcia  $a_n$  można wyznaczyć z warunku początkowego,  $\psi(x, 0)$ , gdyż

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x), \quad (9.49)$$

a z ortonormalności funkcji własnych wynika wzór

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \psi(x, 0) dx. \quad (9.50)$$

Zauważmy, że prawdopodobieństwo pomiaru określonej wartości energii (9.46) nie zależy od czasu, gdyż po włączeniu czynnika  $e^{-iE_n t/\hbar}$  do współczynnika rozwinięcia  $a_n$  we wzorze (9.48), modułu do kwadratu  $|a_n|^2$  nie ulega zmianie

## 9.6 Zadania

1. Pokazać wykorzystując warunki parzystości wielomianów Hermite'a, że wartości średnie operatorów położenia i pędu w stanach własnych oscylatora harmonicznego (9.34) są równe zero

$$\langle \hat{x} \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} x |\phi_n(x)|^2 dx = 0 \quad (9.51)$$

$$\langle \hat{p} \rangle_n = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \frac{d\phi_n(x)}{dx} dx = 0. \quad (9.52)$$

2. Znaleźć unormowaną funkcję falową dla stanu podstawowego  $E_0$  oscylatora harmonicznego. Pokazać, że dyspersje położenia i pędu w tym stanie spełniają wysyconą relację nieoznaczoności Heisenberga

$$\sigma_0^2(\hat{x}) \sigma_0^2(\hat{p}) = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (9.53)$$

Stan podstawowy jest minimalnym pakietem falowym. Pokazać, że

$$E_0 = \frac{\sigma_0^2(\hat{p})}{2m} + \frac{m\omega^2 \sigma_0^2(\hat{x})}{2}. \quad (9.54)$$

Różniczkując  $E_0$  po dyspersji położenia przy zachowaniu warunku (9.53) znaleźć wartość energii stanu podstawowego. Jaka jest wartość dyspersji?

3. Udowodnić relację ortogonalności (9.39) dla wielomianów Hermite'a w następujący sposób. Pokazać, że po pomnożeniu obu stron równania (9.38) przez  $e^{-\xi^2}$  można je zapisać w postaci

$$\frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-\xi^2} H_n'(\xi) \right\} = -2n H_n(\xi) e^{-\xi^2} \quad (9.55)$$

Mnożąc obie strony tego równania przez  $H_m(\xi)$ , otrzymujemy

$$H_m(\xi) \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-\xi^2} H_n'(\xi) \right\} = -2n H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2}. \quad (9.56)$$

Zamieniając w powyższym równaniu  $n \leftrightarrow m$ , otrzymujemy

$$H_n(\xi) \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-\xi^2} H_m'(\xi) \right\} = -2m H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2}. \quad (9.57)$$

Odejmując stronami te równania, a następnie całkując po  $\xi \in \mathbb{R}$  znajdujemy

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ H_m(\xi) \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-\xi^2} H_n'(\xi) \right\} - H_n(\xi) \frac{d}{d\xi} \left\{ e^{-\xi^2} H_m'(\xi) \right\} \right\} d\xi \\ &= -2(n-m) \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \end{aligned} \quad (9.58)$$

Całka po lewej stronie to

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{d\xi} \left\{ (H_m(\xi) H_n'(\xi) - H_n(\xi) H_m'(\xi)) e^{-\xi^2} \right\} d\xi = 0. \quad (9.59)$$

Stąd poszukiwana relacja ortogonalności.

4. Pokazać korzystając ze wzoru (9.48), że dla oscylatora harmonicznego funkcja falowa jest okresowa

$$\psi(x, t + T) = \psi(x, t), \quad (9.60)$$

gdzie okres  $T = 4\pi/\omega$ . Ile wynosi okres dla ewolucji gęstości prawdopodobieństwa  $|\psi(x, t)|^2$ ?

5. Pokazać, że po podstawieniu wzoru (9.45) do rozwinięcia (9.44) warunek zupełności funkcji własnych można zapisać w postaci

$$\sum_{n=0}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_n(x') = \delta(x - x'). \quad (9.61)$$

## Rozdział 15

# Przestrzeń Hilberta stanów

### 15.1 Braket Diraca

Rozważmy zbiór funkcji zespolonych całkowalnych z kwadratem reprezentujących normalne stany kwantowe

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} < \infty. \quad (15.1)$$

Z nierówności Schwartza,

$$\left| \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 \leq \left( \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \right) \cdot \left( \int |\phi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \right), \quad (15.2)$$

wynika, że dla dowolnych *normalnych* funkcji falowych  $\phi(\mathbf{r})$  i  $\psi(\mathbf{r})$  istnieje **braket** Diraca o wartościach zespolonych

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (15.3)$$

Łatwo sprawdzić, że braket Diraca ma następujące własności

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \quad (15.4)$$

$$\langle \phi | a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \rangle = a_1 \langle \phi | \psi_1 \rangle + a_2 \langle \phi | \psi_2 \rangle, \quad a_1, a_2 \in \mathbb{C} \quad (15.5)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle \geq 0, \quad (15.6)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\psi\rangle = 0. \quad (15.7)$$

Równanie (15.5) wyraża własność *liniowości* braketu w drugim argumencie. Z dwóch pierwszych własności wynika, że braket jest *antyliniowy* w pierwszym argumencie

$$\langle a_1\phi_1 + a_2\phi_2 | \psi \rangle = a_1^* \langle \phi_1 | \psi \rangle + a_2^* \langle \phi_2 | \psi \rangle. \quad (15.8)$$

Warunek dodatniości (15.6) jest uwarunkowany własnością (15.4), z której wynika, że  $\langle \phi | \phi \rangle \in \mathbb{R}$ . Warunek unormowania funkcji falowej  $\psi(\mathbf{r})$  do jedynki to

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (15.9)$$

natomiast warunek ortogonalności dwóch stanów definiuje warunek

$$\langle \phi | \psi \rangle = 0. \quad (15.10)$$

Elementy	Przestrzeń $V_3$	Przestrzeń $\mathbb{H}$
Wektory	$\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$	$ \psi\rangle,  \phi\rangle,  \omega\rangle$
Liniowość operacji	$\vec{z} = a\vec{x} + b\vec{y}, a, b \in \mathbb{R}$	$ \omega\rangle = a \psi\rangle + b \phi\rangle, a, b \in \mathbb{C}$
Iloczyn skalarny wektorów	$\vec{x} \cdot \vec{y} \in \mathbb{R}$	$\langle \psi   \phi \rangle \in \mathbb{C}$
Baza wektorowa	$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$	$ \phi_1\rangle,  \phi_2\rangle, \dots,  \phi_n\rangle, \dots$
Ortonormalność wektorów	$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$	$\langle \phi_n   \phi_m \rangle = \delta_{nm}$
Rozkład wektora w bazie	$\vec{x} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{e}_i$	$ \psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n  \phi_n\rangle$
Współrzędne wektora	$x_i = \vec{e}_i \cdot \vec{x}$	$a_n = \langle \phi_n   \psi \rangle$

Tabela 15.1: Porównanie skończone wymiarowej rzeczywistej przestrzeni wektorowej  $V_3$  z nieskończeniewymiarową przestrzenią Hilberta  $\mathbb{H}$ .

## 15.2 Przestrzeń Hilberta stanów kwantowych

Każda funkcja falowa  $\psi(\mathbf{r})$  (z dokładnością do dowolnego czynnika fazowego  $e^{i\alpha}$ ) reprezentuje abstrakcyjnie rozumiany stan  $|\psi\rangle$  układu kwantowego,

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \psi(\mathbf{r}). \quad (15.11)$$

Oznaczenie to zostało wprowadzone przez Diraca i nazwane przez niego *ket*. Równoważność (15.11) ma taki sam sens jak relacja między wektorem a jego współrzędnymi w ustalonej bazie,

$$\mathbf{x} \leftrightarrow (x_1, x_2, x_3). \quad (15.12)$$

Dla każdego stanu istnieje także stan dualny  $\langle\psi|$ , nazywany *bra*, reprezentowany przez sprzężoną zespoloną funkcję falową

$$\langle\psi| \leftrightarrow \psi^*(\mathbf{r}). \quad (15.13)$$

Inną, równoważną reprezentacją stanu  $|\psi\rangle$  jest funkcja falowa w reprezentacji pędowej  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ .

W ogólności, zbiór stanów kwantowych  $\mathbb{H}$  tworzy przestrzeń **Hilberta** zdefiniowaną przez następujące własności.

- Zbiór stanów kwantowych tworzy przestrzeń wektorową nad ciałem liczb zespolonych, tzn. kombinacja liniowa stanów jest także stanem z przestrzeni Hilberta

$$|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathbb{H} \Rightarrow a|\psi\rangle + b|\phi\rangle \in \mathbb{H}, \quad a, b \in \mathbb{C} \quad (15.14)$$

Własność ta wyraża zasadę superpozycji w mechanice kwantowej - kombinacje liniowe stanów są także stanami kwantowymi.

Istnieją jednakże reguły zabraniające tworzenia pewnych superpozycji stanów, zwane regułami superselekcji. Na przykład, nie można utworzyć superpozycji stanów o różnych ładunkach elektrycznych.

- Dla każdej pary stanów  $|\psi\rangle, |\phi\rangle$  jest określony bracket Diraca pełniący rolę *iloczynu skalarnego* w przestrzeni Hilberta,

$$\langle\phi|\psi\rangle \in \mathbb{C} \quad (15.15)$$

o własnościach (15.4)-(15.7).

- Przestrzeń stanów jest zupełna, co oznacza możliwość rozwinięcia dowolnego stanu przy pomocy stanów bazowych.

Dla przeliczalnego układu stanów bazowych  $|\phi_n\rangle$ ,

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle, \quad a_n \in \mathbb{C}. \quad (15.16)$$

Przestrzeń Hilberta jest nieskończenie wymiarowa, gdy zbiór liniowo niezależnych stanów bazowych jest nieskończony.

Porównanie skończenie wymiarowej rzeczywistej przestrzeni wektorowej z przestrzenią Hilberta przedstawione jest w tabeli 11.1.

### 15.3 Operatory hermitowskie

Operator  $\hat{A}$  to odwzorowanie przestrzeni Hilberta w nią samą,

$$\hat{A}: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H} \quad (15.17)$$

tzn. zachodzi

$$\forall \psi \in \mathbb{H}; \quad \hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle \in \mathbb{H}, \quad (15.18)$$

Operator  $\hat{A}$  jest liniowy jeśli spełniony jest warunek liniowości

$$\forall \psi, \phi \in \mathbb{H}, \forall a, b \in \mathbb{C}: \quad \hat{A}(a|\psi\rangle + b|\phi\rangle) = a(\hat{A}|\psi\rangle) + b(\hat{A}|\phi\rangle). \quad (15.19)$$

Przykładem operatorów liniowych są operatory różniczkowe działające w przestrzeni wektorowej funkcji różniczkowalnych

$$\frac{d}{dx}(af(x) + bg(x)) = a\frac{df(x)}{dx} + b\frac{dg(x)}{dx}. \quad (15.20)$$

Dla każdego operatora liniowego  $\hat{A}$  zdefiniujemy *sprzężony do niego po hermitowsku* operator  $\hat{A}^\dagger$  poprzez relację:

$$\forall \psi, \phi \in \mathbb{H}: \quad \langle \psi | \hat{A} \phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \psi | \phi \rangle, \quad (15.21)$$

Podstawowe własności sprzężenia hermitowskiego to

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad (15.22)$$

$$(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger \quad (15.23)$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \quad (15.24)$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \quad (15.25)$$



Operator hermitowski  $\hat{A}$  to operator liniowy, który jest identyczny ze swoim sprzężeniem hermitowskim,

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}. \quad (15.26)$$

Z warunku tego wynika, że dla dowolnych dwóch stanów zachodzi

$$\langle \psi | \hat{A} \phi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \phi \rangle \quad (15.27)$$

Operator pędu  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ , działający w przestrzeni funkcji całkowalnych z kwadratem jest operatorem hermitowskim,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d\phi(x)}{dx} \right) dx &= -i\hbar \psi^*(x) \phi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\psi^*(x)}{dx} \phi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} \right)^* \phi(x) dx, \end{aligned} \quad (15.28)$$

gdyż człon brzegowy jest równy zeru ze względu na dostatecznie szybkie znikanie funkcji w nieskończoności.

## 15.4 Własności operatorów hermitowskich

Rozważmy równanie własne dla operatorów hermitowskich

$$\hat{A} |\phi_n\rangle = A_n |\phi_n\rangle. \quad (15.29)$$

Udowodnimy, że wartości własne  $A_n$  są **rzeczywiste**, a stany własne  $|\phi_n\rangle$  do różnych wartości własnych są **ortogonalne**.

1. Zakładając, że stany własne są unormowane do jedynki,  $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$ , mamy

$$A_n = \langle \phi_n | \hat{A} \phi_n \rangle. \quad (15.30)$$

Licząc poniższą różnicę, dostajemy

$$\begin{aligned} A_n - A_n^* &= \langle \phi_n | \hat{A} \phi_n \rangle - \langle \phi_n | \hat{A} \phi_n \rangle^* \\ &= \langle \phi_n | \hat{A} \phi_n \rangle - \langle \hat{A} \phi_n | \phi_n \rangle = 0, \end{aligned} \quad (15.31)$$

gdzie wykorzystaliśmy własność (15.6) braketu oraz warunek hermitowskości (15.27). Stąd  $A_n = A_n^*$  i wartości własne są rzeczywiste.

2. Aby udowodnić własność ortogonalności, rozważmy dwa dowolne stany własne  $|\phi_n\rangle$  i  $|\phi_m\rangle$  do wartości własnych  $A_n \neq A_m$ . Policzmy następnie

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \hat{A} \phi_m \rangle - \langle \hat{A} \phi_n | \phi_m \rangle &= (A_m - A_n^*) \langle \phi_n | \phi_m \rangle \\ &= (A_m - A_n) \langle \phi_n | \phi_m \rangle = 0, \end{aligned} \quad (15.32)$$

gdzie skorzystaliśmy z rzeczywistości wartości własnych i warunku hermitowskości (15.27). Stąd warunek ortogonalności

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = 0 \quad \text{dla} \quad A_n \neq A_m. \quad (15.33)$$

Zbiór stanów własnych operatora hermitowskiego  $\hat{A}$  tworzy **bazę** w przestrzeni Hilberta  $\mathbb{H}$ , która jest bazą **ortonormalną**, po unormowaniu iloczynu skalarnego  $\langle \phi_n | \phi_n \rangle$  do jedynki oraz **zupełną**. Ortonormalność oznacza, że spełniony jest warunek

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (15.34)$$

natomiast zupełność umożliwia przedstawienie każdego stanu z przestrzeni Hilberta w postaci rozwinięcia

$$\forall \psi \in \mathbb{H}; \quad |\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle, \quad (15.35)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia są dane wzorem

$$a_n = \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (15.36)$$

Równość w relacji (15.35) należy rozumieć w sensie słabym, tzn. równości iloczynów skalarnych,

$$\forall \phi \in \mathbb{H}: \quad \langle \phi | \psi \rangle = \sum_n a_n \langle \phi | \phi_n \rangle, \quad (15.37)$$

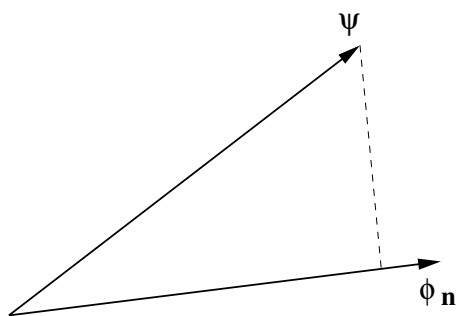
## 15.5 Pomiar w mechanice kwantowej

Podsumujmy teorię pomiaru w mechanice kwantowej.

1. Mierzonym wielkościom - obserwabdom - odpowiadają liniowe operatory hermitowskie  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ .
2. Wynikiem dobrze wykonanego pomiaru obserwabli jest jedna z rzeczywistych wartości własnych  $A_n$  operatora  $\hat{A}$  odpowiadającego tej obserwabli,

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = A_n|\phi_n\rangle, \quad A_n \in \mathbb{R}. \quad (15.38)$$

Stan  $|\phi_n\rangle$  to stan własny do wartości własnej  $A_n$ .

Rysunek 15.1: Redukcja stanu  $|\psi\rangle$ .

3. Jeżeli w wyniku pomiaru wykonanego na układzie przygotowanym w stanie  $|\psi\rangle$  otrzymaliśmy wartość własną  $A_n$  to stan  $|\psi\rangle$  uległ **redukcji** do stanu własnego  $|\phi_n\rangle$ .

Matematycznie oznacza to że, stan  $|\psi\rangle$  został rzutowany ortogonalnie na stan  $|\phi_n\rangle$  przy pomocy operatora rzutowego

$$\hat{P}_n = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|, \quad (15.39)$$

gdź

$$\hat{P}_n|\psi\rangle = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle = \langle\phi_n|\psi\rangle|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle. \quad (15.40)$$

Sytuacja ta jest zilustrowana na rysunku 15.1.

Ponowny pomiar obserwabli  $\hat{A}$  nie zmieni stanu dając tą samą wartość własną  $A_n$ ,

$$\hat{P}_n|\phi_n\rangle = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\phi_n\rangle = |\phi_n\rangle, \quad (15.41)$$

co odzwierciedla relację  $\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$  dla operatorów rzutowych.

4. Współczynniki rozwinięcia  $a_n$  unormowanego do jedynki stanu  $|\psi\rangle$  na stany własne  $|\phi_n\rangle$ ,

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle, \quad (15.42)$$

to *amplitudy prawdopodobieństwa* pomiaru wartości własnych  $A_n$ ,

$$a_n = \langle\phi_n|\psi\rangle. \quad (15.43)$$

Kwadrat modułu  $a_n$  to *prawdopodobieństwo* pomiaru wartości własnej  $A_n$ ,

$$p(A_n) = |a_n|^2 = |\langle\phi_n|\psi\rangle|^2. \quad (15.44)$$

Z warunku unormowania stanu  $|\psi\rangle$  do jedynki,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |a_n|^2 = 1, \quad (15.45)$$

wynika prawidłowa normalizacja sumy prawdopodobieństw pomiaru wartości własnych

$$\sum_n p(A_n) = 1. \quad (15.46)$$

## 15.6 Wartości średnie i dyspersje

Przypomnijmy definicję wartości średniej (5.29) pomiaru obserwabli  $\hat{A}$  na układzie kwantowym w stanie  $\psi$ ,

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \sum_n p_n A_n. \quad (15.47)$$

Wykorzystując regułę (15.44) otrzymujemy

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \sum_n |a_n|^2 A_n, \quad (15.48)$$

Wzór ten prowadzi do przyjętej wcześniej reguły obliczania wartości średniej, gdyż dla unormowanych do jedynki stanów mamy

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle_\psi &= \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = \sum_n \sum_m a_n^* a_m \langle\phi_n|\hat{A}\phi_m\rangle \\ &= \sum_n \sum_m a_n^* a_m A_m \langle\phi_m|\phi_n\rangle \\ &= \sum_n \sum_m a_n^* a_m A_m \delta_{mn} \\ &= \sum_n |a_n|^2 A_n. \end{aligned} \quad (15.49)$$

Podobnie, wychodząc z definicji dyspersji pomiaru wartości własnych obserwabli  $\hat{A}$

$$\sigma_\psi^2(\hat{A}) = \sum_n p_n (A_n - \langle\hat{A}\rangle)^2 = \sum_n |a_n|^2 (A_n - \langle\hat{A}\rangle)^2, \quad (15.50)$$

otrzymujemy po wykonaniu podobnych obliczeń

$$\begin{aligned} \sigma_\psi^2(\hat{A}) &= \langle\psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)^2\psi\rangle \\ &= \sum_n |a_n|^2 (A_n - \langle\hat{A}\rangle)^2. \end{aligned} \quad (15.51)$$

Dowód tego związku jest przedmiotem zadania 4. do tego rozdziału.

Ostatecznie, wartość średnia i dyspersja pomiaru  $\hat{A}$  to

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \quad (15.52)$$

$$\sigma_\psi^2(\hat{A}) = \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{A} \rangle_\psi^2, \quad (15.53)$$

gdzie stan  $|\psi\rangle$  jest unormowany do jedynki,  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ .

## 15.7 Zadania

1. Udowodnić następujące własności (15.22)-(15.25) sprzężenia hermitowskiego.
2. Udowodnij, że operator położenia jest hermitowski w przestrzeni Hilberta funkcji falowych całkownych z kwadratem.
3. Udowodnić, że operator rzutowy  $\hat{P}_n = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$  jest operatorem hermitowskim wykorzystując relację

$$\langle\hat{P}_n\phi|\equiv(\hat{P}_n|\phi\rangle)^* = (|\phi_n\rangle\langle\phi_n|\phi\rangle)^* = \langle\phi|\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \langle\phi|\hat{P}_n \quad (15.54)$$

4. Udowodnić, że operatory rzutowe spełniają warunek ortogonalności

$$\hat{P}_n\hat{P}_m = \delta_{nm}\hat{P}_n. \quad (15.55)$$

Zinterpretować ten warunek dla  $n = m$  oraz  $n \neq m$ .

5. Udowodnić, że wielkość

$$\rho \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \quad (15.56)$$

zwana **operatorem gęstości** stanu  $|\psi\rangle$ , jest operatorem rzutowym, tzn.  $\rho^2 = \rho$ . Pokazać, że prawdopodobieństwo (15.44) można zapisać w postaci

$$p(A_n) = \text{Tr}(P_n\rho), \quad (15.57)$$

gdzie  $\text{Tr}(\hat{A})$  to ślad operatora  $\hat{A}$  zdefiniowany w dowolnej bazie  $\{|\phi_n\rangle\}$  wzorem,

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_n \langle\phi_n|\hat{A}\phi_n\rangle. \quad (15.58)$$

6. Udowodnić relację (15.51) dla dyspersji wartości pomiarów.

## Rozdział 12

# Niewłaściwe stany kwantowe

### 12.1 Reprezentacje macierzowe operatorów

Pełny układ stanów własnych  $|\phi_n\rangle$  operatorów hermitowskich z *dyskretnym widmem wartości własnych* tworzy *zupelną bazę ortonormalną* w przestrzeni Hilberta. Własność zupełności umożliwia rozwinięcia dowolnego stanu z tej przestrzeni w bazie stanów własnych,

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |\phi_n\rangle. \quad (12.1)$$

Z ortonormalności stanów bazowych wynika, że współczynniki rozwinięcia to brakety

$$a_n = \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (12.2)$$

Podstawiając je do oryginalnego rozwinięcia dostajemy

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi_n | \psi \rangle |\phi_n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (12.3)$$

Stąd operatorowy zapis warunku zupełności ortonormalnego układu stanów tworzących bazę w przestrzeni Hilberta

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \mathbb{1}, \quad (12.4)$$

gdzie  $\mathbb{1}$  jest operatorem jednostkowym.

Przy pomocy tego warunku każdą relację operatorową możemy zapisać w formie macierzowej. Na przykład, relacja

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{C} \quad (12.5)$$

może być zapisana po wyborze bazy  $|\phi_n\rangle \equiv |n\rangle$  w postaci sumy iloczynów elementów macierzowych

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle k|\hat{A}|n\rangle \langle n|\hat{B}|l\rangle = \langle k|\hat{C}|l\rangle, \quad (12.6)$$

lub po wprowadzeniu oznaczenia, na przykład  $A_{kn} = \langle k|\hat{A}|n\rangle$ , otrzymujemy

$$A_{kn}B_{nl} = C_{kl}, \quad (12.7)$$

gdzie przyjęliśmy konwencję Einsteina sumowania po powtarzającym się wskaźniku  $n$ .

Formułując relacje operatorowe w mechanice kwantowej w konkretnej bazie stanów otrzymujemy sformułowanie macierzowe mechaniki kwantowej, odkryte przez Heisenberga i nazwane przez niego **mechaniką macierzową** (używał on bazy stanów własnych operatora energii - hamiltonianu).

## 12.2 Stany nienormowalne

W mechanice kwantowej rozważa się także tzw. niewłaściwe przestrzenie Hilberta, w których oprócz stanów normowalnych są również stany nienormowalne. Bazy w takich przestrzeniach mają nieprzeliczalną liczbę elementów. Przykładem są nienormowalne stany własne operatora położenia  $\hat{x}$ ,

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad \int dx |x\rangle \langle x| = 1. \quad (12.8)$$

Tworzą one nieprzeliczalną bazę, a "elementy macierzowe" operatora położenia w tej bazie to

$$\langle x'|\hat{x}|x\rangle = x\delta(x-x') \quad (12.9)$$

Rozwińmy dowolny stan  $|\psi\rangle$  w tej bazie wykorzystując relację zupełności

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx \langle x|\psi\rangle |x\rangle. \quad (12.10)$$

Współczynniki rozwinięcia,

$$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle \quad (12.11)$$

to znana nam funkcja falowa stanu  $|\psi\rangle$  w reprezentacji położeniowej.

Podobnie, dla bazy własnej operatora pędu mamy,

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p-p'), \quad \int dp |p\rangle \langle p| = 1. \quad (12.12)$$



"Elementy macierzowe" operatora pędu w tej bazie to

$$\boxed{\langle p' | \hat{p} | p \rangle = p \delta(p - p')} \quad (12.13)$$

Rozwijając dowolny stan  $|\psi\rangle$  w bazie wektorów własnych operatora pędu, otrzymujemy

$$|\psi\rangle = \int dp |p\rangle \langle p | \psi \rangle = \int dp \langle p | \psi \rangle |p\rangle. \quad (12.14)$$

Stąd współczynniki rozwinięcia

$$\boxed{\tilde{\psi}(p) \equiv \langle p | \psi \rangle} \quad (12.15)$$

to funkcja falowa stanu  $|\psi\rangle$  w reprezentacji pędowej.

Posługując się kanoniczną relacją komutacji pomiędzy operatorami położenia i pędu,

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (12.16)$$

znajdziemy elementy macierzowe operatora pędu w bazie położeniowej

$$\langle x | (\hat{x} \hat{p} - \hat{p} \hat{x}) | x' \rangle = (x - x') \langle x | \hat{p} | x' \rangle = i\hbar \delta(x - x'), \quad (12.17)$$

gdzie wykorzystaliśmy własności (12.8) tej bazy. Korzystając następnie z własności delty Diraca,  $x\delta'(x) = -\delta(x)$ , znajdujemy

$$\boxed{\langle x | \hat{p} | x' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x')} \quad (12.18)$$

Łatwo sprawdzić, że z otrzymanego wzoru wynika znane nam działanie operatora pędu na funkcje falowe w reprezentacji położeniowej

$$\begin{aligned} (\hat{p}\psi)(x) &= \langle x | \hat{p} \psi \rangle = \int dx' \langle x | \hat{p} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle \\ &= \int dx' (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x') \psi(x') = -i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (12.19)$$

### 12.3 Związek między reprezentacjami

Poszukamy na koniec związku pomiędzy funkcjami falowymi w reprezentacji położeniowej i pędu,

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \tilde{\psi}(p). \quad (12.20)$$

Aby znaleźć "macierz przejścia"  $\langle x|p\rangle$ , ponownie skorzystamy z kanonicznej reguły komutacji

$$\langle x|(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})|p\rangle = xp\langle x|p\rangle - \langle x|\hat{p}\hat{x}|p\rangle = i\hbar\langle x|p\rangle. \quad (12.21)$$

Wstawiając położeniową relację zupełności pomiędzy operatory położenia i pędu, znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}\hat{x}|p\rangle &= \int dx' \langle x|\hat{p}|x'\rangle \langle x'|\hat{x}|p\rangle \\ &= -i\hbar \int dx' \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') x' \langle x'|p\rangle \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \langle x|p\rangle) = -i\hbar \left( \langle x|p\rangle + x \frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle \right). \end{aligned} \quad (12.22)$$

Stąd po podstawieniu do wzoru (12.21), otrzymujemy następujące równanie różniczkowe dla "macierzy przejścia"

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle x|p\rangle = \frac{ip}{\hbar} \langle x|p\rangle. \quad (12.23)$$

Jego rozwiązaniem jest

$$\boxed{\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}} \quad (12.24)$$

Z własności braketu wynika wzór odwrotny

$$\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}. \quad (12.25)$$

Czynnik normalizacyjny powyżej został tak wybrany, aby spełniona była relacja ortogonalności z deltą Diraca

$$\begin{aligned} \langle x|x'\rangle &= \int dp \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle \\ &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{ip(x-x')/\hbar} = \delta(x-x'). \end{aligned} \quad (12.26)$$

Wzór (12.20) przyjmuje więc postać jednowymiarowej transformaty Fouriera (6.26),

$$\psi(x) = \int \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \tilde{\psi}(p). \quad (12.27)$$

natomiast relacja odwrotna to wzór (6.25),

$$\tilde{\psi}(p) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \psi(x). \quad (12.28)$$

## 12.4 Zadania

1. Udowodnić wzór

$$\langle x | \hat{p}^2 | x' \rangle = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta(x - x'). \quad (12.29)$$

## Rozdział 13

# Zasada nieoznaczoności

Zasada nieoznaczoności, sformułowana przez Heisenberga w 1927 roku, dotyczy fundamentalnych ograniczeń w mechanice kwantowej na pomiar par obserwabli, które są reprezentowane przez niekomutujące ze sobą operatory. Na przykład, dla pomiaru położenia i pędu cząstki wzdłuż tej samej osi  $x$  zachodzi

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (13.1)$$

i dlatego wariancje wyników pomiarów przeprowadzonych na układzie w stanie  $|\psi\rangle$  są związane ze sobą poprzez relację

$$\sigma_\psi^2(\hat{x})\sigma_\psi^2(\hat{p}_x) \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (13.2)$$

Relację tę zilustrowaliśmy w rozdziale 7 rozpatrując stan kwantowy w postaci minimalnego pakietu gaussowskiego z szerokością  $\Delta_x$  w reprezentacji położeniowej i  $\Delta_p$  w reprezentacji pędowej. Szerokości te są pierwiastkami kwadratowym z powyższych wariancji. Im bardziej stan jest zlokalizowany wokół wartości średniej w przestrzeni położenia tym bardziej rozmyty będzie w przestrzeni pędów (i vice versa). Wielokrotnie przeprowadzony pomiar pędu na układach przygotowanych w takim stanie da duży rozrzut wyników wokół wartości średniej. W ekstremalnym przypadku cząstki zlokalizowanej w punkcie  $x_0$ , gdy funkcja falowa  $\psi(x) = \delta(x - x_0)$ , po wykorzystaniu transformaty Fouriera (6.25) otrzymujemy w przestrzeni pędów funkcję falową o stałej gęstości prawdopodobieństwa

$$\tilde{\psi}(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ip_x x/\hbar} \delta(x - x_0) dx = \frac{e^{-ip_x x_0/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (13.3)$$

gdź  $|\tilde{\psi}(p_x)|^2 = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$ .

Zasada nieoznaczoności została zinterpretowana fizycznie w myślowym doświadczeniu z mikroskopem Heisenberga, w którym cząstka jest lokalizowana w przestrzeni przy pomocy fali świetlnej o długości (zdolności rozdzielczej)  $\lambda$ . Im większa zdolność rozdzielcza, czyli krótsza długość fali, tym większe *zaburzenie* pędu cząstki wynikające z przekazu pędu  $p = h/\lambda$ . W interpretacji tej zasada nieoznaczoności jest efektem nieusuwalnego zaburzenia układu kwantowego, które jest wprowadzone przez procedurę pomiarową. W fizyce klasycznej wpływ procedury pomiarowej na wynik może być dowolnie mały (w praktyce zaniedbywalny). Nie można tego jednak uczynić w świecie kwantowym, w którym obowiązują fundamentalne ograniczenia na taki wpływ, jak zasada nieoznaczoności Heisenberga. Skalę przy której zaburzenie nie jest zaniedbywalne określa stała Plancka.

### 13.1 Obserwable komutujące

Zasada nieoznaczoności i wynikające z niej ograniczenia na rozkłady prawdopodobieństw wyników pomiaru par obserwabli, nie dotyczą obserwabli, które komutują ze sobą. Rozważmy dwa operatory hermitowskie,  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  i  $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ . Zagadnienie własne dla takich operatorów ma zawsze rozwiązanie z rzeczywistymi wartościami własnymi oraz kompletnymi układami ortonormalnych stanów własnych. Udowodnimy następujące twierdzenie.

*Operatory hermitowskie  $\hat{A}$  i  $\hat{B}$  komutują ze sobą wtedy i tylko wtedy, gdy mają wspólny układ stanów własnych.*

#### Dowód

Jeżeli operatory mają wspólny, zupełny układ stanów własnych  $|\phi_n\rangle$ ,

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = A_n|\phi_n\rangle, \quad \hat{B}|\phi_n\rangle = B_n|\phi_n\rangle, \quad (13.4)$$

to dla dowolnego stanu  $|\psi\rangle$  zachodzi

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{A}\hat{B}\sum_n a_n|\phi_n\rangle = \sum_n a_n\hat{A}\hat{B}|\phi_n\rangle = \sum_n a_nA_nB_n|\phi_n\rangle. \quad (13.5)$$

Identyczny wynik otrzymujemy przy zmienionej kolejności operatorów,

$$\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}\sum_n a_n|\phi_n\rangle = \sum_n a_n\hat{B}\hat{A}|\phi_n\rangle = \sum_n a_nB_nA_n|\phi_n\rangle. \quad (13.6)$$

Stąd operatory komutują,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

Jeżeli operatory komutują to dla każdego stanu własnego  $|\phi_n\rangle$  operatora  $\hat{A}$  zachodzi

$$\hat{A}(\hat{B}|\phi_n\rangle) = \hat{B}(\hat{A}|\phi_n\rangle) = \hat{B}(A_n|\phi_n\rangle) = A_n(\hat{B}|\phi_n\rangle) \quad (13.7)$$

Stan  $\hat{B}|\phi_n\rangle$  jest stanem własnym operatora  $\hat{A}$  do tej samej wartości własnej co stan  $|\phi_n\rangle$ . Jeżeli wartości własne operatora  $\hat{A}$  są niezdegenerowane to oba stany własne są do siebie proporcjonalne

$$\hat{B}|\phi_n\rangle = B_n|\phi_n\rangle. \quad (13.8)$$

Układ  $|\phi_n\rangle$  jest więc wspólnym układem własnym obu operatorów.

Rozważmy przypadek degeneracji, gdy wartości własnej  $A_n$  odpowiada więcej niż jeden stan własny:  $|\phi_n, k\rangle$ , gdzie dodatkowy wskaźnik  $k = 1, 2, \dots, N_n$  rozróżnia stany. Z równania (13.7) wynika, że stan  $\hat{B}|\phi_n, k\rangle$  jest kombinacją liniową tych stanów własnych

$$\hat{B}|\phi_n, k\rangle = \sum_{l=1}^{N_n} B_{lk}|\phi_n, l\rangle. \quad (13.9)$$

W tej podprzestrzeni stanów własnych operator hermitowski  $\hat{B}$  jest więc reprezentowany przez macierz *hermitowską*

$$B_{lk} = \langle \phi_n, l | \hat{B} | \phi_n, k \rangle. \quad (13.10)$$

Z podstawowego twierdzenia algebry liniowej wynika, że można tak dobrać nową kombinację liniową stanów własnych w tej podprzestrzeni,

$$|\phi_n, \bar{k}\rangle = \sum_{k=1}^{N_n} C_{k\bar{k}}|\phi_n, k\rangle, \quad \bar{k} = 1, 2, \dots, N_n, \quad (13.11)$$

by macierz (13.10) dla nowych stanów była diagonalna, tzn by zachodziło

$$\hat{B}|\phi_n, \bar{k}\rangle = B_{\bar{k}}|\phi_n, \bar{k}\rangle. \quad (13.12)$$

Otrzymaliśmy równanie własne dla operatora  $B$ , tym samym stany  $|\phi_n, \bar{k}\rangle$  są wspólnymi stanami własnymi obu operatorów.

#### Koniec dowodu

Pomiar wartości własnych obu obserwabi prowadzi więc do wyznaczenia stanu układu, w którym **obie wartości własne są określone**

$$|\phi_n\rangle = |A_n, B_n\rangle. \quad (13.13)$$

Nie da się tego zrobić dla niekomutujących obserwabi. Nie istnieje więc stan własny z określonym położeniem i pędem wzdłuż osi tej samej osi, na przykład

$$|x, p_x\rangle \quad \text{nie istnieje} \quad (13.14)$$

Wzór (13.13) można rozszerzyć na przypadek tzw. *kompletnego układu obserwabi*

$$\hat{A}^1, \hat{A}^2, \dots, \hat{A}^N, \quad (13.15)$$

które determinują całkowicie stan układu z dokładnością do czynnika fazowego  $e^{i\alpha}$ ,

$$|\phi_n\rangle = |A^1, A^2, \dots, A^N\rangle, \quad (13.16)$$

gdzie  $A^1, A^2, \dots, A^N$  to zmierzone wartości własne odpowiednich obserwabi.

## 13.2 Obserwable niekomutujące

Przedstawimy formalny dowód zasady nieoznaczoności Heisenberga dla dwóch dowolnych, niekomutujących ze sobą obserwabli  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  i  $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ ,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad (13.17)$$

gdzie  $\hat{C}$  jest operatorem. Na przykład, w relacji (13.1) dla operatorów położenia i pędu  $\hat{C} = \hbar \cdot \mathbb{1}$ . Operator  $\hat{C}$  jest hermitowski, gdyż sprzęgając po hermitowsku obie strony relacji (13.17), dostajemy

$$(i\hat{C})^\dagger = -i\hat{C}^\dagger = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -i\hat{C} \quad (13.18)$$

i stąd znajdujemy  $\hat{C}^\dagger = \hat{C}$ .

Rozważmy *dowolny znormalizowany do jedynki stan*  $|\psi\rangle$  i obliczmy wartości średnie rozważanych obserwabli w tym stanie

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle, \quad \langle \hat{B} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{B} \psi \rangle. \quad (13.19)$$

Zdefiniujmy nowe operatory hermitowskie

$$\bar{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \cdot \mathbb{1}, \quad \bar{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_\psi \cdot \mathbb{1} \quad (13.20)$$

Łatwo pokazać, że spełniają one tą samą relację komutacji co oryginalne operatory

$$[\bar{A}, \bar{B}] = i\hat{C}. \quad (13.21)$$

Utwórzmy następnie nowy stan

$$|\psi'\rangle = (\bar{A} + i\lambda\bar{B})|\psi\rangle \quad (13.22)$$

gdzie  $\lambda$  jest dowolną liczbą rzeczywistą. Z dodatniości braketu dla tych samych stanów otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \psi' \rangle &= \langle (\bar{A} + i\lambda\bar{B})\psi | (\bar{A} + i\lambda\bar{B})\psi \rangle \\ &= \langle \psi | (\bar{A} - i\lambda\bar{B})(\bar{A} + i\lambda\bar{B})\psi \rangle \geq 0, \end{aligned} \quad (13.23)$$

gdzie drugiej linijce skorzystaliśmy z własności sprzężenia hermitowskiego. Wykonując mnożenia operatorowe, znajdujemy

$$\lambda^2 \langle \psi | \bar{B}^2 \psi \rangle + i\lambda \langle \psi | [\bar{A}, \bar{B}] \psi \rangle + \langle \psi | \bar{A}^2 \psi \rangle \geq 0. \quad (13.24)$$

Zauważając, że wyrażenia z kwadratami operatorów to dyspersje

$$\sigma_\psi^2(\hat{A}) = \langle \psi | \bar{A}^2 \psi \rangle, \quad \sigma_\psi^2(\hat{B}) = \langle \psi | \bar{B}^2 \psi \rangle, \quad (13.25)$$

a także wykorzystując relację komutacji (13.21), znajdujemy

$$\lambda^2 \sigma_\psi^2(\hat{B}) - \lambda \langle \hat{C} \rangle_\psi + \sigma_\psi^2(\hat{A}) \geq 0, \quad (13.26)$$

gdzie wszystkie wielkości po lewej stronie są rzeczywiste. W szczególności wartość średnia operatora hermitowskiego jest  $\langle \hat{C} \rangle_\psi$  jest zawsze rzeczywista. Otrzymana nierówność kwadratowa jest spełniona dla każdego  $\lambda$ , jeżeli wyróżnik delta jest ujemny

$$\Delta = \langle \hat{C} \rangle_\psi^2 - 4 \sigma_\psi^2(\hat{A}) \sigma_\psi^2(\hat{B}) \leq 0. \quad (13.27)$$

Stąd ogólna postać relacji nieoznaczoności Heisenberga, słuszna dla każdego normowanego stanu  $|\psi\rangle$ ,

$$\boxed{\sigma_\psi^2(\hat{A}) \sigma_\psi^2(\hat{B}) \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle_\psi^2} \quad (13.28)$$

Orzeka ona, że dyspersje pomiarów wartości własnych niekomutujących między sobą obserwabli na układzie w stanie kwantowym  $|\psi\rangle$  nie są niezależne, gdyż ich iloczyn jest ograniczony od dołu poprzez relację nieoznaczoności. W przypadku par obserwabli komutujących nie ma takiego ograniczenia. Możemy wyznaczyć poprzez pomiar stan własny, w którym wartości własne obu obserwabli są znane ze 100% pewnością.

Zauważmy, że dla reguły komutacji (13.1) otrzymujemy znaną postać

$$\sigma_\psi^2(\hat{x}) \sigma_\psi^2(\hat{p}) \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (13.29)$$



### 13.3 Zadania

1. Czy można jednocześnie określić pęd i energię jednowymiarowego oscylatora harmonicznego w dowolnym stanie? Jeśli nie to znajdź relację nieoznaczoności dla dyspersji pędu i energii.
2. Rozpatrz ten sam problem dla oscylatora harmonicznego w stanie stacjonarnym.

# Rozdział 11

## Kręt orbitalny

### 11.1 Algebra operatorów krętu orbitalnego

Przypomnijmy kanoniczne reguły komutacji dla operatorów położenia i pędu w trzech wymiarach przestrzennych,  $i, j = 1, 2, 3$ ,

$$\begin{aligned}[\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= 0 \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= 0 \\ [\hat{x}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar\delta_{ij}.\end{aligned}\tag{11.1}$$

Skwantujmy klasyczny kręt orbitalny

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (L_1, L_2, L_3)\tag{11.2}$$

zastępując liczby operatorami

$$\begin{aligned}L_1 = x_2 p_3 - x_3 p_2 &\rightarrow \hat{L}_1 = \hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2 \\ L_2 = x_3 p_1 - x_1 p_3 &\rightarrow \hat{L}_2 = \hat{x}_3 \hat{p}_1 - \hat{x}_1 \hat{p}_3 \\ L_3 = x_1 p_2 - x_2 p_1 &\rightarrow \hat{L}_3 = \hat{x}_1 \hat{p}_2 - \hat{x}_2 \hat{p}_1\end{aligned}\tag{11.3}$$

Otrzymaliśmy w ten sposób składowe kartezjańskie wektorowego **operatora** krętu orbitalnego

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3)\tag{11.4}$$

Zwróćmy uwagę, że uporządkowanie w iloczynach operatorów położenia i pędu we wzorach (11.3) nie jest istotne, gdyż są to składowe wzdłuż różnych kierunków.

Znajdziemy reguły komutacji składowych operatora krętu korzystając z kanonicznych reguł komutacji (11.1) oraz wzoru

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}.\tag{11.5}$$

Tak więc

$$\begin{aligned} [\hat{L}_1, \hat{L}_2] &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1 - \hat{x}_1 \hat{p}_3] \\ &= \hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{x}_3] \hat{p}_1 + \hat{x}_1 [\hat{x}_3, \hat{p}_3] \hat{p}_2 \\ &= i\hbar (\hat{x}_1 \hat{p}_2 - \hat{x}_2 \hat{p}_1) = i\hbar \hat{L}_3. \end{aligned} \quad (11.6)$$

Licząc podobnie dla pozostałych par składowych krętu, znajdujemy

$$[\hat{L}_2, \hat{L}_3] = i\hbar \hat{L}_1 \quad (11.7)$$

$$[\hat{L}_3, \hat{L}_1] = i\hbar \hat{L}_2. \quad (11.8)$$

Wzory te można podsumować jednym wzorem

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k} \quad (11.9)$$

gdzie  $\epsilon_{ijk}$  to symbol Levi-Civity

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{gdy (ijk) to permutacja parzysta} \\ -1 & \text{gdy (ijk) to permutacja nieparzysta} \\ 0 & \text{gdy istnieją identyczne wskaźniki} \end{cases} \quad (11.10)$$

Przy pomocy tego symbolu zapiszemy także składowe krętu orbitalnego

$$\boxed{\hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k} \quad (11.11)$$

gdzie zastosowaliśmy konwencję Einsteina sumowania po powtarzających się wskaźnikach w pełnym zakresie ich zmienności.

Definiując kwadrat operatora krętu

$$\hat{L}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2, \quad (11.12)$$

łatwo pokazać, że komutuje on ze wszystkimi składowymi operatora krętu

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (11.13)$$

Istnieje więc wspólny układ stanów własnych dla kwadratu krętu  $\hat{L}^2$  i jednej ze składowych, np.  $\hat{L}_3$ .

## 11.2 Operatory krętu orbitalnego

Wprowadźmy współrzędne sferyczne  $(\theta, \phi)$  na sferze jednostkowej

$$\begin{aligned} x_1 &= \sin \theta \cos \phi \\ x_2 &= \sin \theta \sin \phi \\ x_3 &= \cos \theta. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Odwracając te relacje, otrzymujemy

$$\theta = \arccos x_3, \quad \phi = \operatorname{arctg} \frac{x_2}{x_1} \quad (11.15)$$

i stąd pochodne

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_1} = -\frac{\sin \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_2} = \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} &= \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_3} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (11.16)$$

Zapiszemy przy ich pomocy składowe (11.3) operatora krętu orbitalnego, wykorzystując reprezentację położeniową operatorów położenia i pędu

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &= -i\hbar \left( x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) = i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_2 &= -i\hbar \left( x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} \right) = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_3 &= -i\hbar \left( x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \end{aligned} \quad (11.17)$$

Stąd wzór na kwadrat krętu orbitalnego

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}. \quad (11.18)$$

W następnym rozdziale znajdziemy wspólny układ funkcji własnych komutujących ze sobą operatorów  $\hat{L}^2$  i  $\hat{L}_3$ ,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_3] = 0, \quad (11.19)$$

w przestrzeni funkcji określonych na sferze jednostkowej,  $Y(\theta, \phi)$ .

### 11.3 Problem własny dla krętu orbitalnego

Rozwiążmy najpierw równanie własne dla operatora  $\hat{L}_3$

$$\hat{L}_3 \Phi = -i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = m\hbar \Phi \quad (11.20)$$

gdzie  $\Phi = \Phi(\phi)$  jest funkcją własną, a wartość własna  $m$  jest liczbą rzeczywistą. Rozwiązanie ma postać

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}, \quad (11.21)$$

a warunek jednoznaczności tej funkcji przy obrocie o  $2\pi$ ,  $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ , prowadzi do wniosku, że  $m$  jest liczbą całkowitą.

Rozważmy następnie równanie własne dla operatora  $\hat{L}^2$ ,

$$\boxed{\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi)} \quad (11.22)$$

gdzie  $l(l+1)$  jest liczbą rzeczywistą dodatnią z dodatniości operatora  $\hat{L}^2$ . Dodatniość wynika z hermitowskości składowych operatora krętu

$$\langle \psi | \hat{L}^2 \psi \rangle = \langle \hat{L}_x \psi | \hat{L}_x \psi \rangle + \langle \hat{L}_y \psi | \hat{L}_y \psi \rangle + \langle \hat{L}_z \psi | \hat{L}_z \psi \rangle \geq 0. \quad (11.23)$$

Podstawiając postać (11.18), otrzymujemy

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y(\theta, \phi) = -l(l+1) Y(\theta, \phi). \quad (11.24)$$

Poszukajmy funkcji własnych w postaci iloczynu

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi). \quad (11.25)$$

gdzie  $\Phi(\phi)$  to funkcja własna (11.21). Po podstawieniu, dostajemy

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} \Theta(\theta) = -l(l+1) \Theta(\theta). \quad (11.26)$$

Definiując zmienną  $z = \cos \theta \in [-1, 1]$  i zauważając, że

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} = -\frac{d}{d \cos \theta} \equiv -\frac{d}{dz}, \quad (11.27)$$

otrzymujemy stowarzyszone równanie Legendre'a

$$\left\{ \frac{d}{dz} \left( (1-z^2) \frac{d}{dz} \right) - \frac{m^2}{1-z^2} \right\} \Theta(z) = -l(l+1) \Theta(z). \quad (11.28)$$

Rozwiązania nieosobliwe w punktach  $z = \pm 1$  istnieją jedynie dla całkowitych, dodatnich wartości **orbitalnej liczby kwantowej**  $l$ ,

$$\boxed{l = 0, 1, 2, \dots} \quad (11.29)$$

oraz całkowitych wartości **magnetycznej liczby kwantowej**  $m$  spełniających związek

$$\boxed{-l \leq m \leq l} \quad (11.30)$$

Każdej więc wartości orbitalnej liczby kwantowej  $l$  odpowiada  $(2l + 1)$  wartości rzutów krętu na wyróżnioną oś  $z$ .

Funkcje własne  $\Theta(z)$  do danej wartości  $l$  to stowarzyszone wielomiany Legendre'a

$$\Theta(z) = P_l^m(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(z), \quad (11.31)$$

gdzie  $P_l(z)$  to zwykle wielomiany Legendre'a stopnia  $l$ . Spełniają one równanie (11.28) z  $m = 0$ . Ostatecznie, wspólny układ funkcji własnych (11.25), zwanych *harmonikami sferycznymi*, to

$$\boxed{Y_{lm}(\theta, \phi) = C_{lm} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)} \quad (11.32)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności to

$$C_{lm} = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}, \quad (11.33)$$

dobrany tak by spełniony był warunek ortonormalności harmonik sferycznych na sferze jednostkowej

$$\int_{S^2} Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (11.34)$$

gdzie  $d\Omega = d\cos\theta d\phi$  to infinitesimalny element powierzchni sfery.

Poniżej podajemy kilka pierwszych harmonik sferycznych

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, & Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1), & Y_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}. \end{aligned} \quad (11.35)$$

## 11.4 Zadania

1. Udowodnić regułę komutacji (11.13).
2. Wyprowadzić wzory (11.17) oraz (11.18).

# Rozdział 12

## Spin

### 12.1 Spin 1/2

Z każdej wartością  $l$  krętu orbitalnego jest związana *nieparzysta liczba rzutów* krętu na wyróżnioną oś. Tymczasem w doświadczeniu Sterna i Gerlacha z 1922 roku, przepuszczana prostopadle do niejednorodnego pola magnetycznego wiązka atomów srebra rozszczepiała się na dwie składowe odchylane w przeciwnych kierunkach. Świadczyło to o tylko dwóch możliwych wartościach rzutów krętu na oś prostopadłą do kierunku wiązki.

W związku z tym wprowadza się nowy rodzaj krętu, nie związany z krętem orbitalnym, zwany **spinem**, który jest unikalną cechą cząstek kwantowych. Opisuje on kręt wewnętrzny cząstki bez odniesienia do jej struktury geometrycznej. W doświadczeniu Sterna i Gerlacha mamy do czynienia ze spinem  $s = 1/2$ , który ma dwa rzuty na wybrana oś  $\pm\hbar/2$ .

Aby opisać spin 1/2 w mechanice kwantowej należy podać odpowiadające tej wielkości operatory hermitowskie i określić przestrzeń stanów Hilberta, w której one działają. W tym celu wprowadźmy trzy dwuwymiarowe, hermitowskie *macierze Pauliego*

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12.1)$$

Spełniają one następujące relacje dla  $i, j, k = 1, 2, 3$ ,

$$\sigma_i^2 = \mathbb{1}, \quad \sigma_i \sigma_j = i \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad (12.2)$$

gdzie  $\mathbb{1}$  jest macierzą jednostkową. Z ostatniej równości wynika reguła komutacji

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k. \quad (12.3)$$



Możemy już zdefiniować trzy składowe wektorowego operatora spinu  $1/2$

$$\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2} \sigma_1, \quad \hat{S}_2 = \frac{\hbar}{2} \sigma_2, \quad \hat{S}_3 = \frac{\hbar}{2} \sigma_3. \quad (12.4)$$

Z relacji (12.3) wynika, że spełniają tą samą algebrę (11.9) co operatory krętu orbitalnego,

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{S}_k. \quad (12.5)$$

Operatory spinu działają w dwuwymiarowej zespolonej przestrzeni Hilberta stanów

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad \langle\psi| = (a^*, b^*), \quad (12.6)$$

gdzie  $a, b \in \mathbb{C}$ . Iloczyn skalarny (braket) w tej przestrzeni to

$$\langle\psi|\psi\rangle = a^*a + b^*b. \quad (12.7)$$

Stany  $|\psi\rangle$  nazywa się **spinorami**.

Policzmy kwadrat operatora spinu

$$\hat{S}^2 \equiv \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \cdot \mathbb{1}. \quad (12.8)$$

$\hat{S}^2$  komutuje więc ze wszystkimi składowymi spinu

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (12.9)$$

Działając operatorem kwadratu spinu na dowolny spinor otrzymujemy zawsze

$$\hat{S}^2 |\psi\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \cdot \mathbb{1} |\psi\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\psi\rangle. \quad (12.10)$$

Tak więc, każdy spinor ma spin  $1/2$ , gdyż w analogii do wartości własnej operatora kwadratu krętu orbitalnego, wartość własna  $\hat{S}^2$  może być zapisana jako

$$\frac{3}{4} \hbar^2 = s(s+1) \hbar^2 \quad \Rightarrow \quad s = \frac{1}{2}. \quad (12.11)$$

Wyróżniając trzecią oś znajdziemy stany własne dla operator rzutu spinu na tę oś,  $\hat{S}_3$ ,

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (12.12)$$

do wartości własnych  $\pm\hbar/2$ ,

$$\begin{aligned} \hat{S}_3 |+\rangle &= \frac{1}{2} \hbar |+\rangle \\ \hat{S}_3 |-\rangle &= -\frac{1}{2} \hbar |-\rangle. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Są to stany ortogonalne i unormowane do jedynki

$$\begin{aligned}\langle + | + \rangle &= \langle - | - \rangle = 1 \\ \langle + | - \rangle &= \langle - | + \rangle = 0.\end{aligned}\quad (12.14)$$

Tworzą więc bazę ortonormalną w przestrzeni Hilberta stanów układu o spinie  $1/2$ . Dowolny stan jest kombinacją liniową stanów bazowych

$$|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle, \quad a, b \in \mathbb{C}. \quad (12.15)$$

Łatwo sprawdzić, wykorzystując reprezentacje macierzowe, że operatory  $\hat{S}_1$  lub  $\hat{S}_2$  działają na stany bazowe w następujący sposób

$$\begin{aligned}\hat{S}_1|+\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|-\rangle, & \hat{S}_2|+\rangle &= \frac{1}{2}\hbar i|-\rangle \\ \hat{S}_1|-\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|+\rangle, & \hat{S}_2|-\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar i|+\rangle\end{aligned}\quad (12.16)$$

Cząstka kwantowa o spinie  $s = 1/2$  może być w stanie o rzucie  $m_s = \pm\hbar/2$  na oś  $z$  oraz mieć określony kręt orbitalny  $l$  z rzutem  $m$  na tą samą oś. Na przykład,

$$|l, m, +\rangle = \begin{pmatrix} Y_{lm}(\theta, \phi) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |l, m, -\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{lm}(\theta, \phi) \end{pmatrix}.$$

Uwzględnione są w ten sposób także zmienne przestrzenne wchodzące do opisu stanu poprzez kręt orbitalny. Ze stanów tych można tworzyć dowolne kombinacje liniowe.

## 12.2 Dwa spiny $1/2$

Rozpatrzmy dwa nieoddziałujące ze sobą spiny  $1/2$ . Przestrzeń Hilberta ich stanów jest zbudowana z następujących stanów bazowych

$$|++\rangle, \quad |+-\rangle, \quad |-+\rangle, \quad |--\rangle, \quad (12.17)$$

gdzie pierwszy wskaźnik to rzut spinu na oś  $z$  pierwszego spinu, a drugi wskaźnik to rzut drugiego spinu na tą samą oś. Wprowadziliśmy tu nowe oznaczenie dla osi

$$(1, 2, 3) \equiv (x, y, z). \quad (12.18)$$

Zatem dowolny stan dwóch spinów jest kombinacją liniową stanów bazowych z zespolonymi współczynnikami

$$|\psi\rangle = a_1|++\rangle + a_2|+-\rangle + a_3|-+\rangle + a_4|--\rangle. \quad (12.19)$$

W przestrzeni Hilberta dwóch spinów można także skonstruować inną bazę

$$|++\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \quad |--\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (12.20)$$

Pokażemy, że są to stany własne operatorów sumarycznego rzutu spinu na oś  $z$

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \quad (12.21)$$

oraz kwadratu sumarycznego spinu,

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}), \quad (12.22)$$

gdzie

$$S_i^2 = (S_{ix})^2 + (S_{iy})^2 + (S_{iz})^2 \quad (12.23)$$

dla  $i = 1, 2$ . Operatory ze wskaźnikiem 1 działają na pierwszy spin, natomiast operatory ze wskaźnikiem 2 na drugi spin. Wszystkie operatory ze wskaźnikami są znanymi z poprzedniego rozdziału operatorami spinu  $1/2$ .

Pierwsze trzy stany (12.20) są stanami własnymi operatora  $\hat{S}_z$  do wartości własnych, odpowiednio,  $\hbar, 0, -\hbar$ , natomiast ostatni stan jest stanem własnym  $\hat{S}_z$  do wartości własnej 0. Na przykład

$$(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})|++\rangle = (\frac{1}{2}\hbar + \frac{1}{2}\hbar)|++\rangle = \hbar|++\rangle \quad (12.24)$$

i podobnie dla pozostałych stanów.

Pozostaje do wyjaśnienia działanie operatora  $\hat{S}^2$  na te stany. Wykorzystując relacje (12.10), (12.13) i (12.16) policzmy dla przykładu

$$\hat{S}^2|++\rangle = (\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2)|++\rangle + 2\left[\left(\frac{\hbar^2}{4} - \frac{\hbar^2}{4}\right)|--\rangle + \frac{\hbar^2}{4}|++\rangle\right] = 2\hbar^2|++\rangle. \quad (12.25)$$

Zatem stan  $|++\rangle$  jest stanem własnym kwadratu spinu z  $s = 1$ , gdyż  $s(s+1) = 2$ . Podobnie można pokazać, że dwa następne stany (12.20) są stanami własnymi spinu  $s = 1$ , natomiast ostatni stan to stan własny spinu  $s = 0$ .

Wprowadzając oznaczenie  $|s, m\rangle$  dla stanów dwóch spinów, możemy zatem zapisać stany bazowe (12.20) w postaci

$$|1, 1\rangle = |++\rangle \quad (12.26)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad (12.27)$$

$$|1, -1\rangle = |--\rangle \quad (12.28)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad (12.29)$$

Pierwsze trzy stany o spinie całkowitym  $s = 1$  nazywa się stanami trypletowymi, natomiast ostatni stan o spinie całkowitym  $s = 0$  stanem singletowym.

Otrzymaliśmy więc jako wniosek, że złożenie dwóch spinów  $1/2$  prowadzi do stanów ze spinem  $s = 1$  lub  $s = 0$ . W ogólności, dozwolone są wartości całkowite i połówkowe spinów

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (12.30)$$

natomiast ich rzuty na oś  $z$  spełniają relację

$$-s \leq m \leq s, \quad (12.31)$$

gdzie  $m$  zmienia się o jeden.

### 12.3 Zadania

1. Udowodnić relacje (12.2) i (12.3).
2. Znajdź wartości własne i wektory własne macierzy  $\sigma_1$  oraz  $\sigma_2$ . Ile wynoszą wartości własne rzutu spinu na oś  $x$  i  $y$ ?
3. Sprawdzić relacje (12.13) i (12.14).

## Rozdział 13

# Cząstki nierozróżnialne

### 13.1 Bozony i fermiony

W mechanice klasycznej możemy w każdej chwili śledzić ruch cząstki bez zaburzania go. Zasada nieoznaczoności pokazuje, że w mechanice kwantowej jest to niemożliwe, gdyż pomiar zmienia na ogół stan cząstki. Tak więc dysponując układem kwantowym złożonym z dwóch identycznych cząstek nie jesteśmy w stanie stwierdzić, która cząstka jest mierzona. Należy wziąć pod uwagę obie możliwości.

Przyjmijmy, że zmienna  $\mathbf{r}_1$  określa położenie pierwszej cząstki, a zmienna  $\mathbf{r}_2$  położenie drugiej cząstki w przestrzeni trójwymiarowej. Amplituda prawdopodobieństwa ich znalezienia w pomiarze jest zadana funkcją falową

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13.1)$$

Ze względu na nierozróżnialność identycznych cząstek, zamieniając je miejscami nie zmieniamy prawdopodobieństwa ich znalezienia,

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)| = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2. \quad (13.2)$$

Stąd otrzymujemy proporcjonalność amplitud prawdopodobieństwa

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \eta \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (13.3)$$

Ponowna zamiana cząstek prowadzi po prawej stronie do dodatkowego czynnika  $\eta$ ,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \eta \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \eta^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13.4)$$

Skąd wynika relacja

$$\eta^2 = 1, \quad (13.5)$$

która mówi, że mamy dwie możliwe wartości  $\eta$ ,

$$\eta = 1 \quad \text{lub} \quad \eta = -1. \quad (13.6)$$

W pierwszym przypadku amplituda (13.1) jest symetryczna ze względu na przestawienie cząstek,

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (13.7)$$

natomiast w drugim przypadku amplituda jest antysymetryczna

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13.8)$$

Obie możliwości są realizowane w przyrodzie. Cząstki, dla których amplitudy prawdopodobieństwa są **symetryczne** przy ich przestawieniu nazywamy **bozonami**, natomiast te, dla których amplitudy prawdopodobieństwa są **antysymetryczne** nazywamy **fermionami**.

## 13.2 Statystyki kwantowe

Rozważmy układ dwóch nieoddziaływujących ze sobą cząstek kwantowych, które mogą znajdować się w stanach  $\psi_a$  lub  $\psi_b$ . Tworząc amplitudę prawdopodobieństwa dla tego przypadku musimy wziąć pod uwagę dwie możliwości, cząstka 1 znajduje się w stanie  $\psi_a$ , a cząstka 2 w stanie  $\psi_b$ , lub cząstka 1 znajduje się w stanie  $\psi_b$ , a cząstka 2 w stanie  $\psi_a$ . Amplituda prawdopodobieństwa jest symetryczną,

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \}, \quad (13.9)$$

lub antysymetryczną

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \}, \quad (13.10)$$

kombinacją liniową obu możliwości.  $\psi_{a,b}(\mathbf{r})$  są unormowanymi do jedynki funkcjami falowymi stanów, natomiast czynnik  $1/\sqrt{2}$  zapewnia prawidłowe unormowanie całkowitej amplitudy do jedynki. Znak (+) obowiązuje dla *bozonów*, natomiast znak (−) dla *fermionów*.

Przyjmijmy, że dwa stany są identyczne,  $\psi_a = \psi_b$ . Wtedy dla fermionów otrzymujemy

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (13.11)$$

Amplituda prawdopodobieństwa, a tym samym prawdopodobieństwo, znalezienia dwóch fermionów w tym samym stanie kwantowym wynosi zero. Jest to treść **zakazu Pauliego**.

W danym stanie kwantowym może znajdować się co najwyżej jeden fermion.

Inna sytuacja zachodzi dla bozonów,

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2). \quad (13.12)$$

Czynnik  $\sqrt{2}$  wskazuje, że bozony "lubią" przebywać w tym samym stanie. Prawdopodobieństwo znalezienia dwóch bozonów w tym samym stanie jest dwukrotnie większe niż gdybyśmy mieli do czynienia z cząstkami rozróżnialnymi, które nie wymagałyby symetryzowania amplitudy prawdopodobieństwa, tzn.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2). \quad (13.13)$$

W ogólności, w danym stanie kwantowym może znajdować się *dowolna liczba bozonów*.

Które cząstki są bozonami, a które fermionami? Odpowiedź na to pytanie wymaga subtelnych rozważań na gruncie kwantowej teorii pola. Można ją jednak wyrazić w prosty sposób. **Bozonami** są cząstki o spinie o wartościach **całkowitych** (w jednostkach  $\hbar$ ),

$$s = 0, 1, 2, \dots, \quad (13.14)$$

natomiast **fermionami** są cząstki o spinie **połówkowym**,

$$s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (13.15)$$

Przykładem bozonu jest foton, natomiast przykładem fermionu jest elektron. Zakaz Pauliego dla elektronów tłumaczy budowę okresowego układu pierwiastków, dyskutowany w rozdziale 14.6.

### 13.3 Dwa elektrony

Elektrony mają spin  $1/2$ , są zatem fermionami. Ich funkcja falowa jest zatem antysymetryczna ze względu na przestawienie dwóch elektronów. Skonstruujemy taką funkcję dla dwóch elektronów. Zakładając, że oddziaływania nie "mieszają" zmiennych przestrzennych i spinowych, jednoelektronowa funkcja falowa to

$$\psi_a(\mathbf{r}) \chi_s, \quad (13.16)$$

gdzie  $\chi_{s=\pm}$  jest stanem własnym rzutu spinu  $1/2$  na oś  $z$  do wartości własnych  $\pm\hbar/2$ , odpowiednio.



Dla dwóch elektronów musimy zantysymetryzować dwie takie funkcje falowe. Mamy dwie możliwości: symetryczną część przestrzenną i antysymetryczną część spinową lub antysymetryczną część przestrzenną i symetryczną część spinową. Ustalając dla uwagi oś  $z$  jako oś rzutu spinu i zakładając, że rzut spinu na tę oś wynosi zero, otrzymujemy zatem funkcje falowe

$$\psi^{singlet}(1,2) = (\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)) \frac{\chi_+^1\chi_-^2 - \chi_-^1\chi_+^2}{\sqrt{2}} \quad (13.17)$$

lub

$$\psi^{triplet}(1,2) = (\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)) \frac{\chi_+^1\chi_-^2 + \chi_-^1\chi_+^2}{\sqrt{2}} \quad (13.18)$$

W obu wypadkach

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (13.19)$$

Zatem zgodnie z tym co powiedzieliśmy w poprzednim rozdziale, dwa elektrony w singletowym stanie spinowym (13.17) będą się "przyciągać", natomiast dwa elektrony w stanie trypletowym (13.18) będą się "odpychać". Fakt ten wykorzystuje się przy opisie wiązań kowalencyjnych, np. w cząsteczce wodoru  $H_2$ . Tylko singletowy stan spinowy prowadzi do wiązania dwóch elektronów tworzących z dwoma protonami cząsteczkę  $H_2$

### 13.4 Zadania

1. Zakładając ortogonalność stanów jednocząstkowych pokazać , że amplituda prawdopodobieństwa (13.10) jest unormowana do jedynki.

## Rozdział 14

# Atom wodoru

### 14.1 Potencjał sferycznie symetryczny

Przystępujemy do rozważenia równania Shroedingera w trzech wymiarach przestrzennych, w którym potencjał jest sferycznie symetryczny, tzn. zależy jedynie od odległości od centrum potencjału  $r = |\mathbf{r}|$ ,

$$V(\mathbf{r}) = V(r). \quad (14.1)$$

Dodatkowo, rozpatrujemy tylko niezależne od czasu potencjały statyczne. Hamiltonian dla takiego przypadku,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r), \quad (14.2)$$

komutuje ze wszystkimi składowymi operatora krętu orbitalnego

$$[\hat{L}_i, \hat{H}] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (14.3)$$

Część swobodna hamiltonianu komutuje z tymi składowymi, gdyż na przykład dla pierwszej składowej krętu zachodzi

$$\begin{aligned} [\hat{L}_1, \hat{\mathbf{p}}^2] &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{p}_3^2] = [\hat{x}_2, \hat{p}_2^2] \hat{p}_3 - [\hat{x}_3, \hat{p}_3^2] \hat{p}_2 \\ &= 2i\hbar(\hat{p}_2 \hat{p}_3 - \hat{p}_3 \hat{p}_2) = 0. \end{aligned} \quad (14.4)$$

W części hamiltonianu z oddziaływaniem wykorzystujemy warunek sferycznej symetrii potencjału, na przykład

$$\begin{aligned} [\hat{L}_1, V(r)] &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, V(r)] = -i\hbar \left( x_2 \frac{\partial V(r)}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial V(r)}{\partial x_2} \right) \\ &= -i\hbar \frac{dV(r)}{dr} \left( \frac{x_2 x_3}{r} - \frac{x_3 x_2}{r} \right) = 0. \end{aligned} \quad (14.5)$$

Otrzymany wynik oznacza, że operatory  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_3$  mają wspólny zbiór funkcji własnych. Kwantowe stany własne w przypadku sferycznie symetrycznych, statycznych potencjałów będą więc charakteryzowane liczbami kwantowymi będącymi wartościami własnymi tych operatorów:

$$|E, l, m\rangle. \quad (14.6)$$

## 14.2 Część radialna równania Schroedingera

Zapiszmy stacjonarne równanie Schroedingera ze sferycznie symetrycznym potencjałem

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) + V(r) \right\} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}), \quad (14.7)$$

we współrzędnych sferycznych  $(r, \theta, \phi)$ ,

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta \cos \phi \\ x_2 &= r \sin \theta \sin \phi \\ x_3 &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (14.8)$$

Po wykonaniu różniczkowań dostaniemy dla operatora Laplace'a

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \end{aligned} \quad (14.9)$$

Część laplasjanu w nawiasie kwadratowym to operator  $-\hat{L}^2/\hbar^2$ , patrz wzór (11.18).

Równanie Schroedingera (14.7), możemy więc zapisać w postaci

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2m r^2} + V(r) \right\} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}). \quad (14.10)$$

Wiedząc, że istnieje wspólny układ funkcji własnych hamiltonianu i kwadratu krętu, poszukajmy rozwiązań w postaci

$$\phi(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (14.11)$$

Po podstawieniu do powyższego równania znajdujemy równanie na część radialną

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2} \right\} R(r) = E R(r)} \quad (14.12)$$

gdzie  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Cząstka kwantowa znajduje się więc w efektywnym potencjale sferycznie symetrycznym

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}, \quad (14.13)$$

który zawiera dodatkowo część odpychającą dla  $l > 0$ , wynikająca z krętu orbitalnego cząstki. Podobny efekt (ale oczywiście bez warunku kwantowania krętu) znajdujemy w mechanice klasycznej przy ruchach w sferycznie symetrycznych potencjałach.

### 14.3 Spektrum energii własnych atomu wodoru

Zapiszmy równanie (14.12) w formie, którą użyjemy do analizy zagadnienia własnego dla atomu wodoru

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (14.14)$$

Rozważymy atom wodoropodobny, w którym jeden elektron jest wiązany przez jądro potencjałem Coulomba

$$V(r) = -\frac{eQ}{r}, \quad (14.15)$$

gdzie  $Q = Ze > 0$  jest dodatnim ładunkiem jądra. Zakładamy, że jądro jest nieskończenie ciężkie. Zaniedbujemy więc operator energii kinetycznej jądra w hamiltonianie, rozważając jedynie dynamikę elektronu o masie  $m$ . Równanie radialne (14.14) przyjmuje więc postać

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (14.16)$$

Zachowanie asymptotyczne rozwiązania dla  $r \rightarrow \infty$  określa wyraz stały z energią własną  $E$ . Aby uniezależnić zachowanie asymptotyczne od energii tak dobierzemy zmienną bezwymiarową  $\rho$ , przy pomocy której przepiszemy to równanie, by człon ten przeszedł w stałą wartość równą  $1/4$ ,

$$\rho = \alpha r, \quad \alpha = \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}}. \quad (14.17)$$

Otrzymamy wtedy równanie

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left( \frac{E}{4|E|} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0, \quad (14.18)$$

gdzie stała

$$\lambda = \frac{2mZe^2}{\alpha\hbar^2}. \quad (14.19)$$

Będziemy rozważać *stany związane*, dla których energia  $E = -|E| < 0$ . Zachowanie asymptotyczne rozwiązania wynika z równania

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} \simeq \frac{1}{4} R, \quad (14.20)$$

skąd postać normalizowalnego rozwiązania dla  $\rho \rightarrow \infty$

$$R(\rho) \sim e^{-\rho/2}. \quad (14.21)$$

Zauważmy, że dla energii  $E = |E| > 0$  otrzymujemy nienormalne oscylujące rozwiązanie  $R \sim e^{\pm i\rho/2}$ , które odpowiada stanom rozproszeniowym i ciągłemu spektrum *dodatnich* energii własnych hamiltonianu atomu wodoru.

Poszukajmy więc normalnych rozwiązań równania (14.18) w postaci

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} F(\rho) \quad (14.22)$$

Po podstawieniu znajdujemy następujące równanie na funkcję  $F(\rho)$

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) \frac{dF}{d\rho} + \left(\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) F = 0. \quad (14.23)$$

Ze względu na występującą w równaniu osobliwość dla  $\rho = 0$ , poszukamy nieosobliwych rozwiązań w tym punkcie w formie

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho), \quad (14.24)$$

gdzie funkcja  $L$  jest analityczna w punkcie  $\rho = 0$ ,

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k = (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots), \quad (14.25)$$

natomiast wykładnik  $s$  pozostaje do wyznaczenia. Po podstawieniu  $F(\rho)$  do (14.23), otrzymujemy równanie

$$\rho^2 L'' + \rho[2(s+1) - \rho] L' + [\rho(\lambda - s - 1) + s(s+1) - l(l+1)] L = 0. \quad (14.26)$$

Dla  $\rho = 0$  dostajemy

$$[s(s+1) - l(l+1)] L = 0 \quad (14.27)$$

i stąd dwa rozwiązania dla wartości  $s$ ,

$$s = l \quad s = -(l+1), \quad (14.28)$$

z których tylko  $s = l = 0, 1, 2, \dots$  daje nieosobliwą w zerze funkcję

$$F(\rho) = \rho^l L(\rho), \quad (14.29)$$

a równanie (14.26) przyjmuje postać

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dL}{d\rho} + (\lambda-l-1)L = 0 \quad (14.30)$$

Podstawiając szereg (14.25), otrzymujemy

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k k(k-1) \rho^{k-1} + \sum_{k=1}^{\infty} (2l+2) a_k k \rho^{k-1} - \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\lambda-l-1) a_k \rho^k = 0,$$

gdzie w pierwszych dwóch szeregach rozpoczynamy sumowanie od  $k=1$ , gdyż wyrazy tych szeregów dla  $k=0$  wynoszą zero. Przesuwając następnie  $(k-1) \rightarrow k$  w tych szeregach możemy rozpocząć sumowanie od  $k=0$

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) k \rho^k + \sum_{k=0}^{\infty} (2l+2) a_{k+1} (k+1) \rho^k - \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^k + \sum_{k=0}^{\infty} (\lambda-l-1) a_k \rho^k = 0.$$

Po uporządkowaniu wyrazów, ostatecznie otrzymujemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+1} (k+1)(k+2l+2) - a_k (k+l+1-\lambda) \right\} \rho^k = 0. \quad (14.31)$$

Stąd relacja rekurencyjna dla współczynników szeregu

$$a_{k+1} = a_k \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)}. \quad (14.32)$$

Dla  $k \rightarrow \infty$  stosunek kolejnych wyrazów szeregu zachowuje się tak jak szereg Taylora funkcji eksponencjalnej  $e^\rho$ ,

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{1}{k}, \quad (14.33)$$

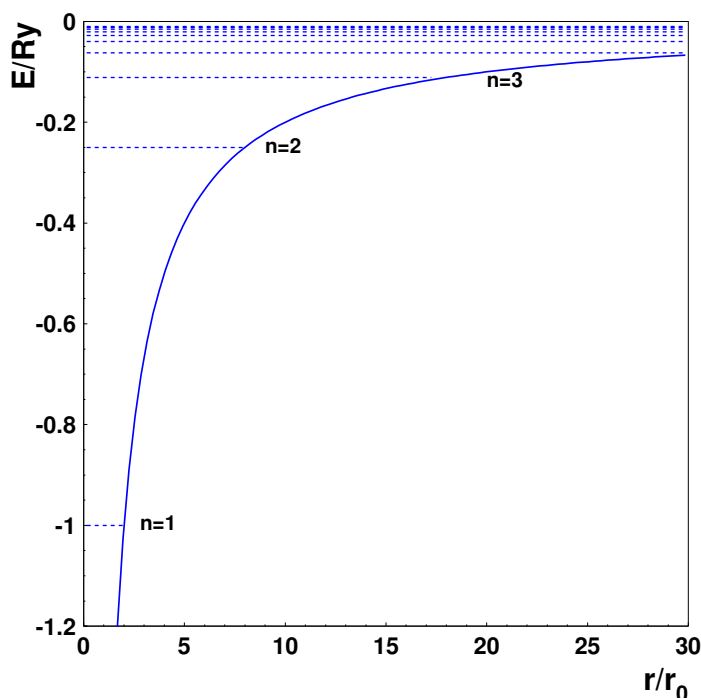
co prowadzi to do nienormowalnej radialnej funkcji falowej

$$R(\rho) \sim e^\rho e^{-\rho/2} = e^{\rho/2}. \quad (14.34)$$

Aby funkcja falowa była normowalna szereg (14.25) musi się urywać, stając się wielomianem. Jest to możliwe jedynie, gdy parametr  $\lambda$  w relacji rekurencyjnej (14.32) jest równy kolejnym liczbom całkowitym dodatnim,

$$\lambda = n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14.35)$$

Wtedy  $a_{k+1} = 0$  dla  $k = n-l-1$  i i kolejne współczynniki nieskończonego szeregu są równe zero,  $a_{k+2} = a_{k+3} = \dots = 0$ . Szereg (14.25) staje się wielomianem stopnia  $k$ .



Rysunek 14.1: Spektrum energii atomu wodoru wraz z potencjałem Coulomba.  $r_0$  to promień Bohra, a  $Ry = 13.6$  eV to stała Rydberga.

Warunek (14.35) jest warunkiem kwantowania dopuszczalnych energii stanów związanych w atomie wodoru, gdyż wykorzystując wzór (14.19), otrzymujemy

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (14.36)$$

Dla  $Z = 1$  jest to wzór, które otrzymał Bohr w swoim modelu!. Tym razem jest on wynikiem spójnych założeń mechaniki kwantowej, a nie efektem połączenia mechaniki klasycznej z niewytłumaczalnym na jej gruncie warunkiem kwantowania krętu orbitalnego. Struktura poziomów energetycznych dla atomu wodoru jest pokazana na rysunku 14.1.

## 14.4 Wielomiany Laguerre'a i funkcje własne

Otrzymane wielomiany  $L(\rho)$  są stowarzyszonymi wielomianami Laguerre'a z zależnym od  $n$  argumentem

$$\rho = \frac{2Z}{n} \frac{r}{r_0}, \quad (14.37)$$



gdzie  $r_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$  m jest promieniem Bohra W ogólności, stowarzyszone wielomiany Laguerre'a  $L_k^{(q)}(\rho)$  stopnia  $k$  spełniają równanie różniczkowe

$$\rho \frac{d^2 L_k^{(q)}}{d\rho^2} + (q+1-\rho) \frac{dL_k^{(q)}}{d\rho} + k L_k^{(q)} = 0. \quad (14.38)$$

Podstawiając  $\lambda = n$  do równania (14.30),

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dL}{d\rho} + (n-l-1)L = 0, \quad (14.39)$$

znajdujemy relacje dla parametrów wielomianów Laguerre'a

$$q = 2l + 1, \quad k = n - l - 1. \quad (14.40)$$

W problemie własnym atomu wodoru występują więc wielomiany

$$L(\rho) = L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho), \quad (14.41)$$

Z warunku  $k \geq 0$  dla stopnia wielomianu wynika, że dla danego  $n$  orbitalna liczba kwantowa  $l$  zmienia się w zakresie

$$\boxed{0 \leq l \leq n-1} \quad (14.42)$$

Każdej wartości  $l$  odpowiada  $(2l+1)$  całkowitych wartości magnetycznej liczby kwantowej  $m$ , opisujących rzut krętu orbitalnego na wyróżnioną oś  $z$

$$\boxed{-l \leq m \leq l} \quad (14.43)$$

Podsumujmy otrzymany wynik. Każdej wartości głównej liczby kwantowej  $n$  odpowiadają liniowo niezależne radialne funkcje falowe

$$R_{nl}(\rho) = \rho^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}(\rho) e^{-\rho/2}. \quad (14.44)$$

Biorąc pod uwagę zależność kątową, funkcje własne hamiltonianu atomu wodoru do ujemnych energii własnych (14.36) przyjmują postać

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(\rho) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (14.45)$$

Funkcje własne można unormować do jedynki,

$$\int |\phi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega = 1, \quad (14.46)$$

gdzie  $d\Omega = d\cos\theta d\phi$  jest elementem kąta bryłowego.

Zbiór funkcji własnych (14.45) *nie tworzy* układu zupełnego, gdyż widmo hamiltonianu atomu wodoru posiada również część ciągłą, z energiami  $E \geq 0$ . Odpowiadające im stany własne, zwane stanami rozproszonymi, są nienormowalne i opisują elektron rozproszony na jądrze. Dopiero po dołączeniu tych stanów do stanów związanych otrzymujemy układ zupełny.

## 14.5 Degeneracja stanów

Policzmy degenerację poziomu energetycznego atomu wodoru, tzn liczbę liniowo niezależnych funkcji własnych do danej energii własnej. Dla ustalonego  $n$  mamy  $l = 0, 1, \dots, (n-1)$  wartości orbitalnej liczby kwantowej. Każdemu  $l$  odpowiada  $(2l+1)$  wartości magnetycznej liczby kwantowej  $m$ . Stąd degeneracja

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (14.47)$$

Wzór ten łatwo udowodnić przez indukcję. Dla  $n = 1$  wzór jest prawdziwy, natomiast dla  $n + 1$  znajdujemy

$$\sum_{l=0}^n (2l+1) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) + (2n+1) = n^2 + 2n + 1 = (n+1)^2. \quad (14.48)$$

Biorąc pod uwagę, że elektron ma dwie wartości rzutu spinu na oś  $z$ ,  $m_s = \pm 1/2$ , znajdujemy całkowitą degenerację wynoszącą

$$\boxed{\text{degeneracja} = 2n^2} \quad (14.49)$$

Dodatkowe oddziaływania, np. pomiędzy momentami magnetycznymi elektronu i jądra, znoszą częściowo tę degenerację.

Podsumowując, pełna specyfikacja stanu elektronu w atomie wodoru polega na podaniu czterech liczb kwantowych

$$|n, l, m, m_s\rangle, \quad (14.50)$$

gdzie  $n$  to główna liczba kwantowa,  $l$  to orbitalna liczba kwantowa,  $m$  to magnetyczna liczba kwantowa, a  $m_s$  to magnetyczna spinowa liczba kwantowa. Przyjęło się oznaczać literami niższe wartości orbitalnej liczby kwantowej,

$l =$	0	1	2	3
litera	s	p	d	f

Stawiając przed nimi wartość głównej liczby kwantowej,  $n = 1, 2, 3, 4$ , dostajemy kolejne stany, np.

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, \quad (14.51)$$

gdzie górny indeks pokazuje stopień degeneracji stanu.

## 14.6 Układ okresowy pierwiastków

Zakładając, że elektrony w atomie znajdują się w uśrednionym sferycznie symetrycznym potencjale elektrostatycznym i są niezależne do siebie, możemy zapełniać kolejne stany (14.50) elektronami zgodnie z *zakazem Pauliego* mówiącym, że w danym stanie może znajdować się co najwyżej jeden elektron. Energie tych stanów nie są już zdegenerowane i zależą od orbitalnej liczby kwantowej  $l$ .

Zbiór stanów o tej samej głównej liczbie kwantowej  $n$  nazywamy **powłoką elektronową**. Maksymalna liczba elektronów, którą można umieścić na ostatniej (najwyższej energetycznie) powłoce wynosi **osiem**. Tak zapełniona powłoka nazywa się **powłoką walencyjną**. Powłoki walencyjne z więcej niż ośmioma elektronami są niestabilne. Wyjątkiem od tej zasady są niektóre lantanowce i aktynowce, które mogą mieć więcej niż osiem elektronów na ostatniej powłoce  $4f$  lub  $5f$ .

Tabela 17.1 ilustruje konfigurację powłok elektronowych pierwszych trzydziestu sześciu pierwiastków. Liczba stojąca przy pierwiastku to liczba atomowa  $Z$  określająca liczbę protonów w jądrze atomowym, a tym samym liczbę elektronów w niezjonizowanym atomie. Poziom  $f$  ( $l = 3$ ) występuje dopiero w cerze,  ${}_{58}\text{Ce}$ , natomiast wyższe momenty pędu ( $l > 3$ ) nie występują w stanach podstawowych atomów. Na czarno zaznaczone są gazy szlachetne z ostatnią powłoką walencyjną zapełnioną ośmioma elektronami (z wyjątkiem helu He).

## 14.7 Zadania

1. Ile wynosi kręt orbitalny elektronu w stanie podstawowym w modelu Bohra atomu wodoru, a ile w podejściu bazującym na równaniu Schroedingera?
2. Wyznaczyć unormowaną do jedynki funkcję falową stanu podstawowego atomu wodoru. W jakie odległości od jądra atomowego znajduje się maksimum gęstości prawdopodobieństwa?
3. Jaki jest wpływ skończonej masy jądra atomowego  $M$  na otrzymane wyniki?
4. Posługując się Tabelą 17.1 konfiguracji powłok elektronowych pierwiastków narysować strukturę energetyczną stanów wiedząc, że są one zapełniane w rosnącej z energią kolejności.

Pierwiastek	Nazwa	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
1 H	wodór	1			
<b>2 He</b>	<b>hel</b>	<b>2</b>			
3 Li	lit	2	1		
4 Be	beryl	2	2		
5 B	bor	2	2 1		
6 C	wegiel	2	2 2		
7 N	azot	2	2 3		
8 O	tlen	2	2 4		
9 F	fluor	2	2 5		
<b>10 Ne</b>	<b>neon</b>	<b>2</b>	<b>2 6</b>		
11 Na	sód	2	2 6	1	
12 Mg	magnez	2	2 6	2	
13 Al	glin	2	2 6	2 1	
14 Si	krzem	2	2 6	2 2	
15 P	fosfor	2	2 6	2 3	
16 S	siarka	2	2 6	2 4	
17 Cl	chlor	2	2 6	2 5	
<b>18 Ar</b>	<b>argon</b>	<b>2</b>	<b>2 6</b>	<b>2 6</b>	
19 K	potas	2	2 6	2 6	1
20 Ca	wapń	2	2 6	2 6	2
21 Sc	skand	2	2 6	2 6 1	2
22 Ti	tytan	2	2 6	2 6 2	2
23 V	wanad	2	2 6	2 6 3	2
24 Cr	chrom	2	2 6	2 6 4	2
25 Mn	mangan	2	2 6	2 6 5	2
26 Fe	żelazo	2	2 6	2 6 6	2
27 Co	kobalt	2	2 6	2 6 7	2
28 Ni	nikiel	2	2 6	2 6 8	2
29 Cu	miedź	2	2 6	2 6 10	1
30 Zn	cynk	2	2 6	2 6 10	2
31 Ga	gal	2	2 6	2 6 10	2 1
32 Ge	german	2	2 6	2 6 10	2 2
33 As	arsen	2	2 6	2 6 10	2 3
34 Se	selen	2	2 6	2 6 10	2 4
35 Br	brom	2	2 6	2 6 10	2 5
<b>36 Kr</b>	<b>krypton</b>	<b>2</b>	<b>2 6</b>	<b>2 6 10</b>	<b>2 6</b>

Tabela 14.1: Konfiguracja powłok elektronowych pierwszych trzydziestu sześciu pierwiastków. Na czarno zaznaczone są gazy szlachetne z w pełni zapełnioną powłoką walencyjną.

## Rozdział 18

# Ewolucja kwantowa

### 18.1 Operatory unitarne

Operator  $\hat{U}$  działający w przestrzeni Hilberta nazywam unitarnym jeżeli dla dowolnych dwóch stanów  $|\phi\rangle$  i  $|\psi\rangle$  z tej przestrzeni, zachodzi

$$\langle \hat{U}\phi | \hat{U}\psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle. \quad (18.1)$$

Operatory unitarne zachowują więc wartość braketu Diraca - iloczynu skalarnego w przestrzeni Hilberta. W szczególności nie zmieniają normalizacji stanów,

$$\langle \hat{U}\psi | \hat{U}\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (18.2)$$

Innymi słowy, całkowite prawdopodobieństwo w mechanice kwantowej jest zachowane przez operatory unitarne. Korzystając z definicji (15.21) operatora sprzężonego po hermitowsku otrzymujemy

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{1}, \quad (18.3)$$

gdzie druga z równości jest dodatkowym postulatem mówiącym, że operatory unitarne są operatorami normalnymi.

### 18.2 Operator ewolucji

Ewolucja czasowa w mechanice kwantowej jest realizowana przez *operatory unitarne* działające w przestrzeni stanów Hilberta  $\mathbb{H}$ . Niech  $|\psi(t)\rangle$  oznacza stan kwantowy w chwili  $t$ . Równanie Schroedingera zapisane dla takiego stanu to

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (18.4)$$

gdzie hamiltonian jest operatorem hermitowskim, który może zależeć od czasu.

Policzmy dla małego odstęp czasu  $\delta t$  z dokładnością do liniowych wyrażen w tym odstepie

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = |\psi(t)\rangle + \delta t \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle = \left( \mathbb{1} - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H} \right) |\psi(t)\rangle. \quad (18.5)$$

Stąd postać operatora infinitezymalnej ewolucji w czasie stanu kwantowego,

$$\hat{U}(t + \delta t, t) = \mathbb{1} - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H}, \quad (18.6)$$

Jest on operatorem unitarnym, gdyż z hermitowskości hamiltonianu wynika

$$\hat{U}^\dagger(t + \delta t, t) \hat{U}(t + \delta t, t) = \left( \mathbb{1} + \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H}^\dagger \right) \left( \mathbb{1} - \frac{i\delta t}{\hbar} \hat{H} \right) = \mathbb{1} + \frac{i\delta t}{\hbar} (\hat{H}^\dagger - \hat{H}) = \mathbb{1} \quad (18.7)$$

i podobnie dla zmienionej kolejności operatorów ewolucji.

W ogólności, dla skończonych odstępów czasu ewolucja stanów kwantowych w czasie jest realizowane przez unitarny operator ewolucji  $\hat{U}(t, t_0)$ ,

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle} \quad (18.8)$$

gdzie warunek unitarności to

$$\hat{U}^\dagger(t_1, t_0) \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_1, t_0) \hat{U}^\dagger(t_1, t_0) = \mathbb{1}. \quad (18.9)$$

Podstawiając (18.8) do równania (18.4) otrzymujemy równanie Schroedingera dla operatora ewolucji

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0)} \quad (18.10)$$

Łatwo sprawdzić, że dla niezależnego od czasu hamiltonianu znajdujemy rozwiązanie

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}, \quad (18.11)$$

które dla infinitezymalnie małego odstepu czasu  $\delta t = t - t_0$  daje wzór (18.6) (słuszny także dla hamiltonianu zależnego od czasu). Ważną własnością operatora ewolucji jest prawo składania w czasie

$$\boxed{\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0)} \quad (18.12)$$

wraz z naturalną relacją  $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ .

### 18.3 Obrazy Schroedingera i Heisenberga

W *obrazie Schroedingera* stany zależą od czasu ewoluując zgodnie z równaniem Schroedingera (18.8), natomiast obserwabli mogą zależeć od czasu jedynie poprzez czynnik zewnętrzny, nie związany z ewolucją układu kwantowego (np. potencjał zależny od czasu). Wartość średnia obserwabli  $\hat{A}$  w dowolnej chwili czasu to

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle. \quad (18.13)$$

Podstawiając wzór (18.8), otrzymujemy

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^{\dagger}(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (18.14)$$

Zdefiniujmy nowy operator

$$\boxed{\hat{A}_H(t) = \hat{U}^{\dagger}(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0)} \quad (18.15)$$

oraz *niezależny od czasu stan*

$$\boxed{\psi_H = \psi(t_0)} \quad (18.16)$$

Transformacja ta definiuje *obraz Heisenberga*, w którym **stany nie zależą od czasu**. Nie zmienia ona przy tym wartości średnich obserwabli, gdyż

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) = \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle. \quad (18.17)$$

Zauważmy, że operator  $\hat{A}_H$  jest hermitowski oraz ma te same wartości własne co operator  $\hat{A}$  w obrazie Schroedingera, patrz zadanie 4 do tego rozdziału.

Odpowiednikiem równania Schroedingera dla ewolucji stanów są równania Heisenberga ewolucji obserwabli. Licząc pochodną czasową wzoru (18.15), znajdujemy po wykorzystaniu równania (18.10) oraz jego sprzężenia zespolonego

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}_H}{dt} &= \frac{d\hat{U}^{\dagger}}{dt} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^{\dagger} \hat{A} \frac{d\hat{U}}{dt} + \hat{U}^{\dagger} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ -\hat{U}^{\dagger} \hat{H} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^{\dagger} \hat{A} \hat{H} \hat{U} \right\} + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H. \end{aligned} \quad (18.18)$$

Wstawiając operator  $1 = \hat{U} \hat{U}^{\dagger}$  pomiędzy operatory  $\hat{A}$  i  $\hat{H}$ , otrzymujemy

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left\{ -\hat{H}_H \hat{A}_H + \hat{A}_H \hat{H}_H \right\} + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H. \quad (18.19)$$



Stąd ostateczna postać równań Heisenberga dla obserwabli

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + \left( \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right)_H} \quad (18.20)$$

gdzie  $\hat{H}_H$  jest hamiltonianem w obrazie Heisenberga. Pochodna cząstkowa po czasie w ostatnim członie pojawia się gdy operator  $\hat{A}$  zależy jawnie od czasu poprzez czynnik zewnętrzny.

Zauważmy, że dla hamiltonianów  $\hat{H}$  niezależnych jawnie od czasu zachodzi w obrazie Heisenberga

$$\frac{d\hat{H}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_H, \hat{H}_H] = 0. \quad (18.21)$$

Stąd hamiltonian  $\hat{H}_H$  też nie zależy od czasu. Równanie to służy także do wyrażenia zasady zachowania energii w mechanice kwantowej. Licząc pochodną po czasie z wartości średniej hamiltonianu w dowolnym stanie, znajdujemy dla układów izolowanych, dla których hamiltonian nie zależy jawnie od czasu

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi_H | \frac{d\hat{H}_H}{dt} | \psi_H \rangle = 0 \quad (18.22)$$

Stąd *wartość średnia energii jest zachowana* dla układów izolowanych.

## 18.4 Twierdzenie Ehrenfesta

Do jakiego stopnia równania Newtona mechaniki klasycznej są zawarte w mechanice kwantowej? Odpowiedzią na to pytanie jest twierdzenie Ehrenfesta.

Rozważmy dla uproszczenia jeden wymiar przestrzenny. Operatory położenia  $\hat{x}$  i pędu  $\hat{p}$  stają się zależne od czasu w obrazie Heisenberga. Nie zmienia się natomiast kanoniczna reguła komutacji

$$[\hat{x}_H(t), \hat{p}_H(t)] = i\hbar. \quad (18.23)$$

Rozważmy hamiltonian cząstki oddziałującej w obrazie Schroedingera

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}, t). \quad (18.24)$$

który w obrazie Heisenberga przyjmuje postać

$$\hat{H}_H = \frac{\hat{p}_H^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}_H, t). \quad (18.25)$$

Znajdźmy równania Heisenberga dla operatorów  $\hat{x}_H$  i  $\hat{p}_H$  korzystając z kanonicznej reguły komutacji (18.23),

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}_H, \hat{H}_H] = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{x}_H, \frac{\hat{p}_H^2}{2m} \right] = \frac{\hat{p}_H}{m} \quad (18.26)$$

$$\frac{d\hat{p}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_H, \hat{H}_H] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_H, \hat{V}(\hat{x}_H, t)] = -\frac{\partial \hat{V}(\hat{x}_H, t)}{\partial x} \quad (18.27)$$

Obkładając je stanami  $\langle \psi_H | \dots | \psi_H \rangle$ , znajdujemy równania dla wartości średnich operatorów położenia  $\langle \hat{x} \rangle$  oraz pędu  $\langle \hat{p} \rangle$  w stanie  $\psi$ ,

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \quad (18.28)$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial \hat{V}(\hat{x}, t)}{\partial x} \right\rangle_{\psi}. \quad (18.29)$$

Wynik ten nie zależy od obrazu, więc opuściliśmy wskaźnik  $H$  przy operatorach. Jeżeli dla wartości średniej gradientu potencjału zachodzi

$$\left\langle \frac{\partial \hat{V}(\hat{x}, t)}{\partial x} \right\rangle_{\psi} \simeq \frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle, t)}{\partial x} \quad (18.30)$$

to otrzymujemy zamknięty układ równań dla wartości średnich, tożsamy z klasycznymi równaniami ruchu Newtona

$$\langle \hat{p} \rangle = m \frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} \quad (18.31)$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -\frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle, t)}{\partial x}. \quad (18.32)$$

Jest to treść twierdzenia Ehrenfesta.

Równanie (18.30) jest ściśle dla potencjałów co najwyżej kwadratowych w położeniu, w szczególności dla potencjału oscylatora harmonicznego

$$\left\langle \frac{\partial (k\hat{x}^2/2)}{\partial x} \right\rangle_{\psi} = k\langle \hat{x} \rangle. \quad (18.33)$$

Wartości średnie położenia i pędu kwantowego oscylatora harmonicznego w dowolnym stanie ewoluują tak jak klasyczny oscylator!

Podobnie, dla cząstki swobodnej,  $V = 0$ , otrzymujemy trajektorię klasyczną dla wartości średnich

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} (t - t_0), \quad \langle \hat{p} \rangle = \text{const.} \quad (18.34)$$

Jak widzieliśmy w rozdziale 7, dyspersja położenia rośnie z czasem prowadząc do rozplywania się pakietu falowego w przestrzeni położenia. Charakterystyka układu kwantowego poprzez klasyczny ruch wartości średniej położenia szybko więc traci sens.

Jaki jest warunek by równanie (18.30) było spełnione w sposób przybliżony? Rozwińmy potencjał, zapisany w reprezentacji położeniowej, wokół wartości średniej  $\langle \hat{x} \rangle$  z dokładnością do trzeciego rzędu

$$\hat{V}(x) \simeq V_0 + V'(x - \langle \hat{x} \rangle) + \frac{V''}{2!} (x - \langle \hat{x} \rangle)^2 + \frac{V'''}{3!} (x - \langle \hat{x} \rangle)^3, \quad (18.35)$$

gdzie primy oznaczają pochodne potencjału po  $x$ , obliczone dla  $x = \langle \hat{x} \rangle$ . Policzmy pochodną potencjału,

$$\frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \simeq V' + V''(x - \langle \hat{x} \rangle) + \frac{V'''}{2!} (x - \langle \hat{x} \rangle)^2, \quad (18.36)$$

a następnie wartość średnią w stanie  $\psi$ . Otrzymujemy

$$\left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \right\rangle_{\psi} \simeq V' + \frac{V'''}{2!} \langle (x - \langle \hat{x} \rangle)^2 \rangle_{\psi}, \quad (18.37)$$

gdyż wyrażenie liniowe znika. Wartość średnia po prawej stronie to zależna od czasu dyspersja położenia  $\sigma_{\psi}^2(\hat{x})$ . Jeżeli jest ona na tyle mała, że wyraz ten można zaniedbać, tzn.

$$\sigma_{\psi}^2(\hat{x}) \ll 2 \frac{V'}{V'''} \Big|_{x=\langle \hat{x} \rangle}, \quad (18.38)$$

otrzymujemy

$$\left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \right\rangle_{\psi} \simeq \frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle, t)}{\partial x}. \quad (18.39)$$

Stąd przybliżone równania Newtona dla wartości średnich

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} \simeq - \frac{\partial V(\langle \hat{x} \rangle, t)}{\partial x}. \quad (18.40)$$

Potencjał musi być więc wolnozmienną funkcją położenia w skali określonej przez szerokość pakietu falowego w danej chwili czasu, aby równania dla wartości średnich położenia i pędu stały się klasycznymi równaniami Newtona.

## 18.5 Zadania

1. Udowodnić, że wartości własne operatorów unitarnych są postaci  $\lambda = e^{i\phi}$ , gdzie faza  $\phi$  jest rzeczywista.
2. Pokazać, że hamiltonian  $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + \hat{V}(\hat{x}, t)$  ma następujące elementy macierzowe w bazie stanów własnych operatora położenia

$$\langle x | \hat{H} | x' \rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right\} \delta(x - x'). \quad (18.41)$$

Wprowadzić równanie Schroedingera (4.17) w reprezentacji położeniowej wychodząc z postaci (18.3).

3. Pokazać, że dla niezależnego od czasu hamiltonianu z zupełnym układem funkcji własnych  $\phi_n(x)$  do wartości własnych  $E_n$ , macierz operatora ewolucji w reprezentacji położeniowej przyjmuje postać

$$\begin{aligned} U(x, t; x_0, t_0) &\equiv \langle x | \hat{U}(t, t_0) | x_0 \rangle \\ &= \sum_n \phi_n(x) \phi_n^*(x_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}. \end{aligned} \quad (18.42)$$

Udowodnić, że funkcja falowa ewoluuje zgodnie z wzorem

$$\psi(x, t) = \int U(x, t; x_0, t_0) \psi(x_0, t_0) dx_0. \quad (18.43)$$

4. Udowodnić, że operatory obserwabli w obrazie Heienberga  $\hat{A}_H$  są hermitowskie oraz mają te same wartości własne co operatory  $\hat{A}$  w obrazie Schroedingera.
5. Udowodnić regułę komutacji (18.23).

## Rozdział 19

# Przykłady ewolucji kwantowej

### 19.1 Ewolucja układu dwupoziomowego

Rozważmy układ kwantowy, dla którego przestrzeń Hilberta stanów jest dwuwymiarowa. Przykładem jest układ o spinie  $1/2$  z zaniedbaną zależnością od zmiennych przestrzennych. Niech bazą w przestrzeni Hilberta stanów tego układu będą stany opisujące dwa możliwe rzuty spinu na oś  $z$

$$|1\rangle = |z, +\rangle, \quad |2\rangle = |z, -\rangle \quad (19.1)$$

Rozwiążemy równanie Schroedingera dla naszego układu z niezależnym od czasu hamiltonianem,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (19.2)$$

szukając rozwiązania w postaci

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t) |1\rangle + a_2(t) |2\rangle. \quad (19.3)$$

Po podstawieniu do równania Schroedingera i skorzystaniu z własności liniowości hamiltonianu, otrzymujemy

$$i\hbar \frac{da_1}{dt} |1\rangle + i\hbar \frac{da_2}{dt} |2\rangle = a_1 \hat{H} |1\rangle + a_2 \hat{H} |2\rangle \quad (19.4)$$

Obkładając kolejno obie strony stanami  $\langle 1|$  oraz  $\langle 2|$ , dostajemy po skorzystaniu z ortonormalności stanów bazowych układ równań

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dt} &= a_1 \langle 1|\hat{H}|1\rangle + a_2 \langle 1|\hat{H}|2\rangle \\ i\hbar \frac{da_2}{dt} &= a_1 \langle 2|\hat{H}|1\rangle + a_2 \langle 2|\hat{H}|2\rangle. \end{aligned} \quad (19.5)$$

Wielkości  $H_{ik} = \langle i|\hat{H}|k\rangle$  to elementy macierzowe hamiltonianu w przyjętej bazie. Warunek hermitowskości hamiltonianu prowadzi do hermitowskiej macierzy hamiltonianu

$$(\hat{H})_{ik} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \epsilon_1 & V \\ V^* & \epsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (19.6)$$

W przypadku braku oddziaływania, elementy niediagonalne  $V = 0$ . Wielkości  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$  są wtedy wartościami własnymi hamiltonianu  $\hat{H}$  do odpowiednio stanów własnych  $|1\rangle$  i  $|2\rangle$ . W szczególności, dla  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ , stany te są zdegenerowane. Po włączeniu oddziaływania, gdy  $V \neq 0$ , degeneracja ta zostanie usunięta.

Układ równań (19.5) można więc zapisać w postaci macierzowej

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & V \\ V^* & \epsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (19.7)$$

Podstawiając rozwiązania w postaci

$$a_1(t) = e^{-iEt/\hbar} A_1, \quad a_2(t) = e^{-iEt/\hbar} A_2 \quad (19.8)$$

znajdujemy jednorodny układ równań na współczynniki  $A_1$  oraz  $A_2$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 - E & V \\ V^* & \epsilon_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (19.9)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób równanie własne dla pełnej macierzy hamiltonianu (19.6) z energiami własnymi równymi  $E$ . Niezerowe rozwiązania istnieją jeśli wyznacznik główny jest równy zeru

$$(\epsilon_1 - E)(\epsilon_2 - E) - |V|^2 = 0, \quad (19.10)$$

co prowadzi do następujących wartości energii własnych

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} + |V|^2} \quad (19.11)$$

Dla przypadku równych energii układu niezaburzonego,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 \equiv \epsilon$ , mamy

$$E_{\pm} = \epsilon \pm \sqrt{|V|^2}. \quad (19.12)$$

i degeneracja stanów własnych hamiltonianu jest usunięta. Policzmy dla tego przypadku współczynniki  $A_{1,2}$ . Podstawiając kolejno wartości  $E_{\pm}$ , otrzymujemy

$$\begin{aligned} E_+ : & \quad A_1 = A_2 \\ E_- : & \quad A_1 = -A_2. \end{aligned} \quad (19.13)$$

Otrzymujemy więc rozwiązanie symetryczne ze względu na przestawienie stanów niezaburzonych dla energii  $E_+$ ,

$$|\psi_+(t)\rangle = e^{-iE_+t/\hbar} \left( \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}} \right) \quad (19.14)$$

oraz rozwiązanie antysymetryczne dla energii  $E_-$ ,

$$|\psi_-(t)\rangle = e^{-iE_-t/\hbar} \left( \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}} \right) \quad (19.15)$$

Czynnik  $\sqrt{2}$  zapewnia prawidłową normalizację tych stanów, które tworzą nową bazę ortonormalną dla każdego  $t$ ,

$$\langle \psi_{\pm}(t) | \psi_{\pm}(t) \rangle = 1, \quad \langle \psi_{\pm}(t) | \psi_{\mp}(t) \rangle = 0 \quad (19.16)$$

Ogólne rozwiązanie jest kombinacją liniową stanów własnych

$$|\psi(t)\rangle = A |\psi_+(t)\rangle + B |\psi_-(t)\rangle. \quad (19.17)$$

Nieznane współczynniki  $A$  i  $B$  wyznacza się z warunku początkowego  $|\psi(0)\rangle$  oraz warunku unormowania stanu do jedynki

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = |A|^2 + |B|^2 = 1. \quad (19.18)$$

## 19.2 Ewolucja spinu 1/2

Powracając do naszego przykładu ze spinem 1/2 założmy, że w chwili początkowej był on w stanie z rzutem spinu skierowanym do góry wzdłuż osi  $z$

$$|\psi(0)\rangle = |z, +\rangle = |1\rangle. \quad (19.19)$$

Otrzymujemy stąd

$$|\psi(0)\rangle = \left( \frac{A+B}{\sqrt{2}} \right) |1\rangle + \left( \frac{A-B}{\sqrt{2}} \right) |2\rangle = |1\rangle. \quad (19.20)$$

Stąd wynika, że

$$A = B = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (19.21)$$

co prowadzi do następującej zależności czasowej

$$|\psi(t)\rangle = \frac{e^{-iE_+t/\hbar} + e^{-iE_-t/\hbar}}{2} |1\rangle + \frac{e^{-iE_+t/\hbar} - e^{-iE_-t/\hbar}}{2} |2\rangle. \quad (19.22)$$

Załóżmy, że wzdłuż osi  $x$  przyłożono pole magnetyczne  $B$ , co prowadzi do następującego hamiltonianu

$$\hat{H} = -\mu B \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\mu B \\ -\mu B & 0 \end{pmatrix}, \quad (19.23)$$

gdzie  $\mu$  jest momentem magnetycznym cząstki. Tak więc

$$\epsilon = 0, \quad V = -\mu B$$

i wartości własne (19.12) to

$$E_{\pm} = \mp \mu B, \quad (19.24)$$

a rozwiązanie (19.22) przyjmuje postać

$$|\psi(t)\rangle = \cos\left(\frac{\mu B}{\hbar}t\right)|1\rangle + i \sin\left(\frac{\mu B}{\hbar}t\right)|2\rangle. \quad (19.25)$$

Wielkość

$$\omega = \frac{\mu B}{\hbar} \quad (19.26)$$

nazywa się częstością precesji.

Prawdopodobieństwo, że układ pozostaje w stanie z rzutem spinu na oś  $z$  skierowanym do góry to

$$P_1(t) = |\langle 1|\psi(t)\rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{\mu B}{\hbar}t\right), \quad (19.27)$$

natomiast prawdopodobieństwo, że układ przechodzi do stanu z rzutem spinu skierowanym w dół to

$$P_2(t) = |\langle 2|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{\mu B}{\hbar}t\right). \quad (19.28)$$

Oczywiście zachodzi

$$P_1(t) + P_2(t) = 1. \quad (19.29)$$

Prostopadle do osi  $z$  pole magnetyczne wymusza więc oscylacje w czasie prawdopodobieństw pomiaru rzutów spinu na oś  $z$ .



### 19.3 Zadania

1. Znaleźć rozwiązanie równania Schroedingera dla układu dla spinu  $1/2$  z hamiltonianem

$$\hat{H} = -\mu B \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i\mu B \\ -i\mu B & 0 \end{pmatrix}, \quad (19.30)$$

opisującym oddziaływanie z polem magnetycznym skierowanym wzdłuż osi  $y$ . Założyć, że w chwili początkowej układ był w stanie z rzutem spinu  $+1/2$  na oś  $z$ .

## Dodatek A

# Przedrostki liczbowe

Przedrostek	Oznaczenie	Mnożnik
yota	Y	$10^{24}$
zeta	Z	$10^{21}$
eksa	E	$10^{18}$
peta	P	$10^{15}$
tera	T	$10^{12}$
giga	G	$10^9$
mega	M	$10^6$
kilo	k	$10^3$
hekto	h	$10^2$
deka	da	$10^1$
		$10^0 = 1$
decy	d	$10^{-1}$
centy	c	$10^{-2}$
mili	m	$10^{-3}$
mikro	$\mu$	$10^{-6}$
nano	n	$10^{-9}$
piko	p	$10^{-12}$
femto	f	$10^{-15}$
atto	a	$10^{-18}$
zepto	z	$10^{-21}$
jokto	y	$10^{-24}$

## Dodatek B

### Stałe fizyczne

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\hbar c = 197.3 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$$

$$1 \text{ e} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$$

$$m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_p c^2 = 938.272 \text{ MeV}$$

$$m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n c^2 = 939.565 \text{ MeV}$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

# Bibliografia

- [1] R. Shankar, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa, 2006.
- [2] I. Białynicki-Birula, M. Cieplak, J. Kamiński, *Teoria kwantów Mechanika falowa*, PWN, Warszawa, 2001.
- [3] L. I. Schiff, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa, 1977.
- [4] L. D. Landau, J. M. Lifszyc, *Mechanika kwantowa. Teoria nierelatywistyczna*, PWN, Warszawa, 2012.
- [5] R. Eisberg, R. Resnick, *Fizyka kwantowa*, PWN, Warszawa, 1983.
- [6] P. A. Tipler, R. A. Llewellyn, *Fizyka współczesna*, PWN, Warszawa, 2011.
- [7] J. B. Brojan, J. Mostowski, K. Wódkiewicz, *Zbiór zadań z mechaniki kwantowej*, PWN, Warszawa, 1978.
- [8] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics, Fourth Edition*, Clarendon Press, Oxford, 1998.