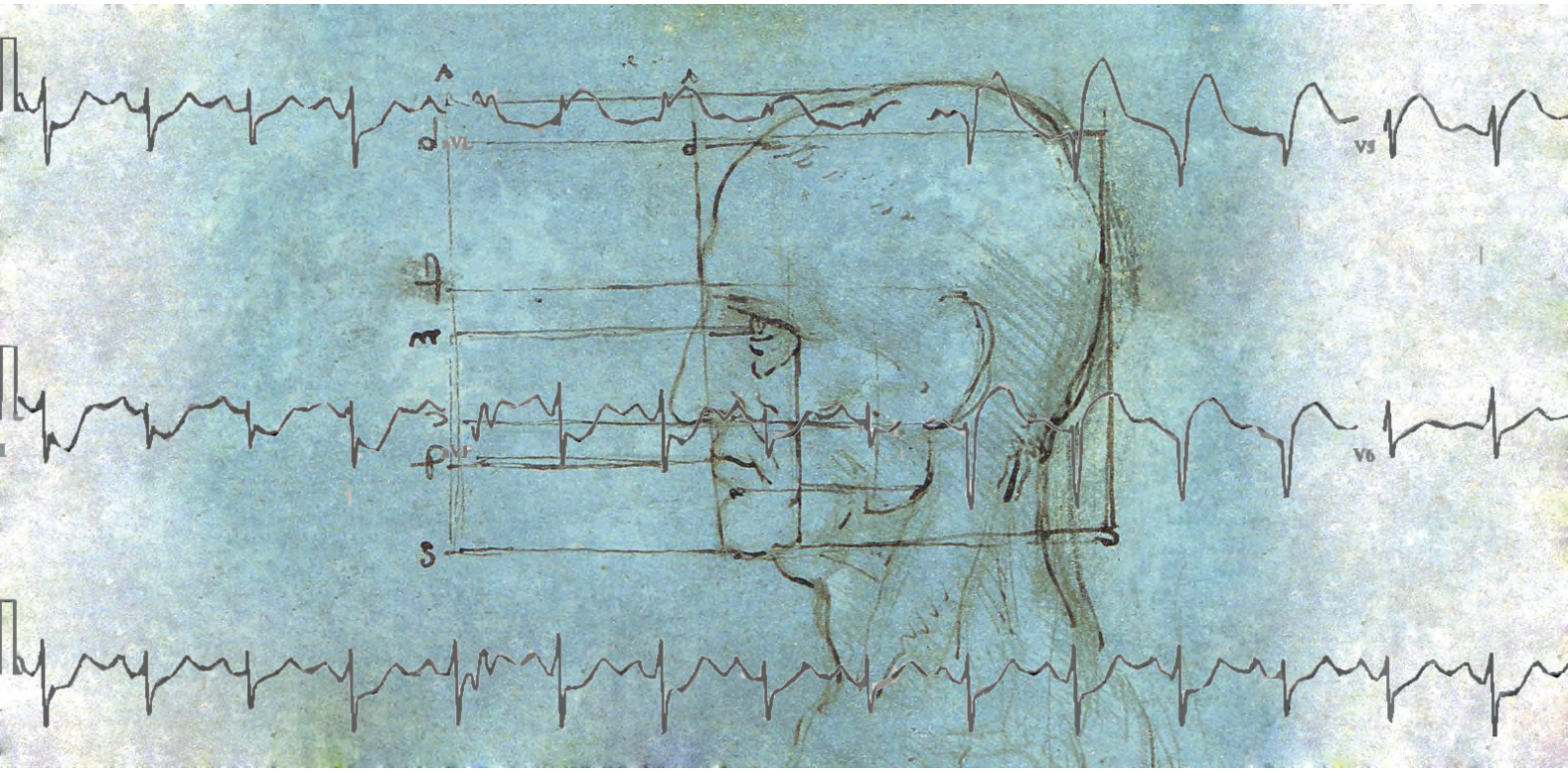


Podstawy fizyki teoretycznej 2

wykład

Robert Alicki

Gdańsk, 2013

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytetu Gdańskiego

Skrypt powstał w ramach projektu „Kształcimy profesjonalistów – kompleksowy program kształcenia skierowany do studentów, absolwentów oraz studentów niepełnosprawnych Uniwersytetu Gdańskiego”
współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIWERSYTET GDAŃSKI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

Podstawy fizyki teoretycznej dla fizyki medycznej II

Mechanika kwantowa

Robert Alicki

17 marca 2014

Spis treści

1 Wstęp **3**

2 Mechanika falowa pojedynczej cząstki. Ruch w jednym wymiarze **9**

2.1 Od równania Schrödingera do równania Newtona 9

2.2 Operatory położenia, pędu i Hamiltona 10

2.3 Niezależne od czasu równanie Schrödingera 12

2.4 Reprezentacja pędowa 13

2.5 Zasada nieoznaczoności Heisenberga 14

2.6 Rozpływanie się paczki falowej 15

2.7 Prostokątna studnia potencjału 17

2.7.1 Stany związane 17

2.7.2 Stany rozproszeniowe 20

2.8 Prostokątna bariera potencjału. Zjawisko tunelowania 20

2.9 Model rozpadu α 21

2.10 Oscylator harmoniczny 22

3 Formalizm matematyczny mechaniki kwantowej **26**

3.1 Cząstka w przestrzeni 3-wymiarowej 26

3.1.1 Operatory pędu i translacje 27

3.1.2 Obroty i kwantowy moment pędu 28

3.2 Spin elektronu 29

3.3 Układy cząstek 30

3.4 Formalizm przestrzeń Hilberta 31

3.4.1 Przestrzenie Hilberta 31

3.4.2 Stany układu jako wektory w przestrzeni Hilberta 33

3.4.3 Wielkości mierzalne (obserwable) jako operatory hermitowskie 33

3.4.4 Obserwable współmierzalne 36

3.4.5 Ogólna zasada nieoznaczoności 36

3.5 Metody przybliżone wyznaczania stanów własnych i energii hamiltonianów . . . 37

3.5.1 Rachunek zaburzeń 37

3.5.2 Metoda wariacyjna 40

4 Teoria budowy atomu **42**
4.1 Atom wodoru . . . 42
4.1.1 Ruch w polu o symetrii sferycznej . . . 42
4.1.2 Jon wodoropodobny . . . 44
4.1.3 Poprawki do energii atomu wodoru . . . 46
4.1.4 Oznaczenia poziomów w spektroskopii atomowej . . . 48
4.1.5 Dodawanie momentów pędu . . . 48
4.2 Tablica Mendelejewa . . . 49

5 Natura wiązania chemicznego i budowa cząsteczek **51**
5.1 Molekuła wodoru . . . 51
5.1.1 Jon H_2^+ . . . 52
5.1.2 Molekuła H_2 . . . 54
5.2 Przybliżenie Borna-Oppenheimera . . . 55
5.3 Elementarna teoria wiązań chemicznych . . . 57
5.3.1 Typy wiązań chemicznych . . . 57
5.3.2 Struktura chemiczna . . . 58

6 Elementy kwantowej teorii ciała stałego **59**
6.1 Teoria pasmowa ciał stałych . . . 59
6.1.1 Ruch elektronu w 1D- potencjale periodycznym . . . 59
6.1.2 Elektron w sieci trójwymiarowej . . . 62
6.1.3 Metale, dielektryki i półprzewodniki . . . 64
6.2 Fonony . . . 65
6.2.1 Oscylator harmoniczny. Operatory kreacji i anihilacji . . . 66
6.2.2 Stany koherentne oscylatora harmonicznego . . . 67
6.2.3 Drgania atomów w krysztale . . . 68

7 Oddziaływanie fotonów z materią **71**
7.1 Kwantowy opis pola elektromagnetycznego . . . 71
7.2 Oddziaływanie atomu z polem elektromagnetycznym . . . 73
7.2.1 Hamiltonian kwantowy dla atomu i pola . . . 74
7.2.2 Przybliżenie dipolowe . . . 74
7.2.3 Emisja spontaniczna . . . 75
7.2.4 Emisja wymuszona i absorpcja . . . 76
7.2.5 Reguły wyboru i promieniowanie multipolowe . . . 77

8 Dodatki matematyczne **78**
8.1 Delta Diraca . . . 78
8.2 Szeregi Fouriera . . . 79
8.3 Transformata Fouriera . . . 80

Rozdział 1

Wstęp

Cześć pierwsza wykładu *Podstawy fizyki teoretycznej dla fizyki medycznej* miała na celu przedstawienie formalizmu matematycznego mechaniki klasycznej i elektrodynamiki, które stanowiły fundament fizyki klasycznej i zostały sformułowane w dojrzałej postaci głównie w wieku XIX za wyjątkiem szczególnej i ogólnej teorii względności Einsteina powstałych na początku XX w.

Mechanika klasyczna opisuje materię jako zbiór cząstek - zlokalizowanych obiektów o określonej masie i poruszających się po określonych trajektoriach. Ruch ten jest całkowicie zdeterminowany i opisany przez odpowiednie równania różniczkowe (Newtona , Eulera-Lagrange'a, Hamiltona,..) zawierające oddziaływania elektromagnetyczne i grawitacyjne a także inne fenomenologiczne rodzaje sił. Z drugiej strony energia może przybierać postać promieniowania elektromagnetycznego. Promieniowanie to ma postać fal w sposób ciągły wypełniających przestrzeń, których dynamika opisana jest równaniami Maxwella. Można powiedzieć, że cząstki i pola stanowiły dwie całkowicie różne formy energii oddziałujące ze sobą w taki sposób, że zasady zachowania energii, pędu i momentu pędu były spełnione.

Liczne eksperymenty przeprowadzone na przełomie XIX i XX wieku a także poważne wewnętrzne sprzeczności fizyki klasycznej doprowadziły do rewolucji naukowej i narodzin *fizyki kwantowej*. Pierwszym krokiem na tej drodze była hipoteza Maxa Plancka (1900 r.), który przyjął, że promieniowanie elektromagnetyczne jest emitowane i pochłaniane w postaci porcji (kwantów) energii określonych formułą

$$E = h\nu \equiv \hbar\omega, \quad h = 6,62606876(\pm 0,00000052) \times 10^{-34}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \tag{1.1}$$

gdzie ν jest częstością promieniowania a h nosi nazwę *stałej Plancka*. Hipoteza ta umożliwiła Planckowi wyjaśnienie obserwowanej zależności gęstości energii $u(\nu)$ od częstości i temperatury T dla pola elektromagnetycznego w równowadze termodynamicznej

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^2}\frac{h\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}, \quad k_B - \text{stała Boltzmanna}, c - \text{prędkość światła} \tag{1.2}$$

gdzie k_B to stała Boltzmanna a c - prędkość światła. Kwantowanie energii dla ruchu periodycznego o częstości ν zgodnie z formułą (1.1) pozwoliło także wyjaśnić obserwowane zależności ciepła właściwego ciał stałych a także gazów składających się z molekuł dwu-atomowych. Za-

gadnienia te będą dokładniej omówione na wykładzie *Biotermodynamika z elementami fizyki statystycznej*.

O ile dla Plancka formuła (1.1) miała charakter matematycznej hipotezy to Einstein analizując *efekt fotoelektryczny* doszedł do wniosku, że w pewnych sytuacjach monochromatyczne promieniowanie elektromagnetyczne o częstości kołowej ω i wektorze falowym $\mathbf{k}$ należy traktować jako strumień cząstek (fotonów), z których każdy ma określoną energię E i pęd $\mathbf{p}$ powiązane relacjami

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{1.3}$$

Relacje te łączą ze sobą własności *korpuskularne* i *falowe* promieniowania elektromagnetycznego.

O ile pierwsza formuła to wzór (1.1) to druga jest konsekwencją faktu, że w teorii relatywistycznej zarówno $(\frac{E}{c}, \mathbf{p})$ jak i $(\frac{\omega}{c}, \mathbf{k})$ tworzą relatywistyczne czterowektory. Oznacza to, że związek energii z częstością kołową pociąga za sobą podobny związek między pędem i wektorem falowym. Ponadto związek dyspersyjny $\omega = c|\mathbf{k}|$ dla fal elektromagnetycznych w próżni implikuje $E^2 - c^2\mathbf{p}^2 = 0$, co oznacza, że masa fotonu jest równa zero i cząstki takie poruszają się z prędkością światła.

Koncepcja dwoistej natury (tzw. *dualizmu korpuskularno-falowego*) światła została rozszerzona na całą materię przez Louisa de Broglie'a, który przyjął, że każdej swobodnej cząstce o masie m i ustalonym pędzie $\mathbf{p}$ odpowiada fala płaska (*fala materii*) o wektorze falowym i częstości opisanych związkami Plancka (1.3). Pamiętając o relatywistycznym związku między energią, pędem i masą swobodnej cząstki

$$E^2 - c^2\mathbf{p}^2 = mc^4 \tag{1.4}$$

otrzymamy związek dyspersyjny dla parametrów fali de Broglie'a

$$\omega(k) = \sqrt{c^2k^2 + \frac{mc^4}{\hbar^2}}, \quad k \equiv |\mathbf{k}|. \tag{1.5}$$

Wynika z niego, że chociaż prędkość fazowa fali płaskiej $v_f \equiv \frac{\omega}{k}$ jest wyższa od prędkości światła to prędkość grupowa jest równa prędkości cząstki

$$v_g \equiv \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{c^2k}{\omega} = \frac{c^2p}{E} = v < c, \quad p \equiv |\mathbf{p}| \tag{1.6}$$

gdzie wykorzystaliśmy relatywistyczne związki $E = m_v c^2$, $p = m_v v$ i $m_v = \frac{m}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$. Jest to zgodne ze szczególną teorią względności, gdyż to prędkość grupowa opisuje ruch zlokalizowanej *paczki falowej*, a więc z tą prędkością przenoszona jest energia i informacja.

Największym sukcesem teorii de Broglie'a było wyjaśnienie reguł kwantyzacji tzw. *starej teorii kwantów*. W teorii tej stworzonej przez Bohra i Sommerfelda tylko orbity elektronu w atomie spełniające warunek kwantyzacji

$$\oint_{\partial S} p_k\, dq_k = n_k h, \quad n_k = 0, 1, 2, ... \tag{1.7}$$

dla każdej pary zmiennych kanonicznych q_k, p_k, są stabilne a przejścia między nimi powiązane są z emisją lub absopcją fotonu o odpowiedniej energii. To założenie było oczywiście sprzeczne z klasyczną elektrodynamiką, która przewidywała dla planetarnego modelu Bohra ciagłą emisję promieniowania aż do upadku elektronu na jądro atomu. Koncepcja fal materii dawała fizyczne wyjaśnienie reguł kwantowania (1.7). Mianowicie stacjonarne orbity Bohra można powiązać ze stojącymi falami de Broglie'a a reguły kwantowania (1.7) odpowiadają warunkom periodyczności dla takich fal.
Pozostały jednak dwa ważne pytania:

1) *Jakie równanie ruchu rządzi dynamiką fal materii?*

2) *Jaka jest interpretacja fizyczna tych fal?*

Na pierwsze pytanie odpowiedział Erwin Schrödinger postulując następujące równanie falowe dla *nierelatywistycznej* cząstki o masie m poruszającej się w polu potencjału $U(\mathbf{r})$ opisywanej zespoloną *funkcją falową* $\psi(\mathbf{r}, t)$ zależną od położenia i czasu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r})\Big]\psi(\mathbf{r},t), \tag{1.8}$$

gdzie $\mathbf{r}$ jest kartezjańskin 3-wymiarowym wektorem o składowych (x, y, z) opisującym położenie (środka masy) cząstki a $\Delta \equiv \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ jest różniczkowym operatorem Laplace'a.

Zauważmy, że jeśli dwie funkcje falowe ψ_1 i ψ_2 są rozwiązaniami równania (1.8) to również ich kombinacja liniowa $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ jest rozwiązaniem tego równania dla dowolnych liczb zespolonych α_1, α_2. Własność ta nosi nazwę *zasady superpozycji dla funkcji falowych.*

Standardową i do dziś obowiązującą interpretację funkcji falowej zaproponował Max Born, który przyjął, że (w dalszej części wykładu $\bar{z}$ oznacza liczbę zespoloną sprzężoną do z)

$$p(\mathbf{r},t) \equiv |\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \overline{\psi(\mathbf{r},t)}\psi(\mathbf{r},t) \tag{1.9}$$

jest *gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie* $\mathbf{r}$ *w chwili* t.
Przypominamy, że mając gęstość prawdopodobieństwa $p(\mathbf{r})$ możemy obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze Ω jako całkę

$$P(\Omega) = \iiint_\Omega p(\mathbf{r})\, d^3\mathbf{r}, \tag{1.10}$$

oraz znaleźć wartość średnią dowolnej wielkości fizycznej (obserwabli) $F(\mathbf{r})$ zależnej jedynie od położenia cząstki

$$\langle F\rangle = \iiint_\Omega F(\mathbf{r})p(\mathbf{r})\, d^3\mathbf{r}. \tag{1.11}$$

Oczywiście prawdopodobieństwo musi być unormowane do jedności co oznacza, że

$$\iiint_{\mathbf{R}^3} |\psi(\mathbf{r},t)|^2\, d^3\mathbf{r} = 1. \tag{1.12}$$

Interpretacja Borna oznaczała rewolucję w sposobie opisu materii na poziomie mikroskopowym. Zamiast ruchu punktowych cząstek po określonych trajektoriach lub równie deterministycznego opisu pól elektromagnetycznych otrzymujemy teorię probabilistyczną gdzie źródłem przypadkowości nie jest nasz subiektywny brak szczegółowej wiedzy o stanie i dynamice układu ale przypadkowość jest fundamentalną cechą Natury (a przynajmniej cechą najlepszego opisu Natury jakim dysponujemy).

Od tego momentu nastąpił burzliwy i pełen sukcesów rozwój teorii kwantów. Równanie Schrödingera (1.8), rozszerzone na układy wielu cząstek, uzupełnione wprowadzeniem spinu i oddziaływania z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi pozwala opisać podstawowe własności materii w tym między innymi:

1) budowę atomu i strukturę widm atomowych,

2) naturę wiązania chemicznego i mechanizmy reakcji chemicznych,

3) widma cząsteczek,

4) własności ciał stałych, w tym strukturę metali, półprzewodników i izolatorów,

5) oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią w warunkach normalnych,

6) szczególne stany materii jak nadprzewodnik, ciecz nadciekła czy kondensat Bosego-Einsteina,

7) podstawowe własności jąder atomowych.

Ograniczeniem teorii Schrödingera jest jej nierelatywistyczny charakter a stąd ograniczony obszar energii, do których się stosuje. Wielu fizyków w latach 20-tych XX w. postulowało relatywistyczne równania falowe, ale przełomu dokonał tu Dirac (1928) odkrywając relatywistyczne równanie dla elektronu (zwane jego imieniem), które w naturalny sposób opisywało spin elektronu oraz przewidywało istnienie pozytonu ("anty-elektronu").

Okazało się jednak, że podobnie jak w teorii klasycznej konsystentny opis relatywistyczny jest możliwy jedynie dla pojedynczej cząstki w zewnętrznych, relatywistycznych polach. Opis wielu cząstek a także ich przemiany w wyniku procesów kreacji i anihilacji wymagał stworzenia *kwantowej teorii pola*. W okresie od lat 30-tych do 70-tych XX w. rozwój tej teorii doprowadził do powstania *Standardowego Modelu Materii*, który jak do tej pory znakomicie opisuje wszystkie znane cząstki elementarne oraz zjawiska związane z elektromagnetycznymi, słabymi i silnymi oddziaływaniami między nimi.

Pomimo ogromnych sukcesów od swego powstania do chwili obecnej teoria kwantów bo-

ryka się z dwoma rodzajami problemów. Pierwszy dotyczy jej matematycznej struktury. W przypadku nierelatywistycznej mechaniki kwantowej udało się ogromnym wysiłkiem fizyków matematycznych i matematyków stworzyć matematycznie poprawne sformułowanie, wykorzystujące *teorię operatorów samosprzężonych na przestrzeni Hilberta.*

Inaczej wygląda to w przypadku kwantowej teorii pola. Istnieje ona jako pewien zbiór jednoznacznych i wewnętrznie spójnych procedur pozwalających, często ze zdumiewającą precyzją, obliczać mierzalne parametry i przewidywać przebieg procesów fizycznych. Jednak obiekty matematyczne używane na pośrednich etapach obliczeń nie są poprawnie zdefiniowane a zakres stosowalności metod przybliżonych nie jest ściśle określony. Powstałe problemy matematyczne są tak trudne, że poprawna matematycznie konstrukcja kwantowej teorii pola została uznana przez amerykański Instytut Matematyczny Claya za jeden z *problemów milenijnych*, którego rozwiązanie zostanie nagrodzone sumą 1 mln dolarów.

Innym problemem współczesnej kwantowej teorii pola jest brak oddziaływań grawitacyjnych w Modelu Standardowym. Próby unifikacji ogólnej teorii względności (czyli teorii grawitacji) z teorią oddziaływań elektro-słabych i silnych doprowadziło do powstania nowych, rewolucyjnych koncepcji teorii strun lub membran, w których zamiast cząstek punktowych pojawiają się obiekty rozciągłe oraz dodatkowe wymiary czasoprzestrzeni. Ciągle jednak poprawna matematycznie konstrukcja tych teorii jak i ich weryfikacja eksperymentalna pozostaje zadaniem na przyszłość.

Drugi typ problemów towarzyszący teorii kwantów od momentu narodzin dotyczy jej interpretacji. Probabilistyczny charakter przewidywań mechaniki kwantowej wynikający z postulatu Borna (1.9) oraz nieintuicyjne własności stanów kwantowych dla układów dwóch ciał (tzw. *stanów splątanych*) niepokoiły już samego Einsteina, który podejrzewał, że stworzona również przez niego teoria jest niekompletna. Istnienie nieswpółmierzalnych obserwabli i związane z tym zasady nieoznaczoności powodują, że teoria pomiaru w mechanice kwantowej i jej interpretacja stała się jednym z kluczowych i kontrowersyjnych zagadnień.

Przez wiele lat ogromne sukcesy teorii kwantów usuwały w cień fundamentalne problemy interpretacyjne. Dopiero w ostatnich dwóch dekadach powrócono do tej problematyki, głównie dzięki nowym precyzyjnym technikom pomiarowym pozwalającym badać pojedyncze i względnie izolowane mikroskopowe układy kwantowe (pojedyncze fotony, atomy, jony, itp). Wszystkie eksperymenty badające bezpośrednio "kwantowość" układów mikroskopowych potwierdzają przewidywania mechaniki kwantowej, czego zresztą spodziewała się większość ekspertów. Badania te z pewnością przysłużyły się głębszemu zrozumieniu matematycznej i logicznej struktury mechaniki kwantowej, zaowocowały też nowymi pomysłami kryjącymi się za hasłami: *kwantowe komputery, kwantowa komunikacja, kwantowa kryptografia, splątanie, teleportacja, itp.* Pomysłom tym należy przyglądać się z uwagą ale i z ostrożnością. Wiele obietnic ekspertów, szczególnie dotyczących praktycznych zastosowań, znajduje słabe poparcie ze strony "twardych" faktów eksperymentalnych i poważnych analiz teoretycznych.

Pomimo, że minęło już ponad sto lat od narodzin teorii kwantów często słychać, nawet z ust prominentnych ekspertów i ku radości studentów, stwierdzenie: " Nie rozumiem mechani-

ki kwantowej". Jest to z pewnością prawda, jeśli "rozumienie" utożsamiamy z "wyobrażeniem sobie". Nie mamy kłopotów z wyobrażeniem sobie modelu klasycznego materii, atomów jako kulek poruszających się w przestrzeni i zderzających się ze sobą. Gorzej jest już z falami elektomagnetycznymi, szczególnie biorąc pod uwagę ich złożoną wektorową strukturę, ale i tu znany obrazek fal na wodzie może nam pomóc. Ale nawet na gruncie fizyki klasycznej 4-wymiarowa czasoprzestrzeń a szczególnie jej zakrzywiona wersja przekracza granice naszej wyobraźni i musimy posiłkować się jej 2 lub 3-wymiarowymi odpowiednikami. Nic więc dziwnego, że obiekt, który jednocześnie jest zlokalizowaną cząstką i rozmytą falą, na dodatek nie "falą materialną" ale "falą prawdopodobieństwa", wymyka się wyobraźni zarówno studenta fizyki jak i laureata nagrody Nobla. Musimy pogodzić się z faktem, że "rozumienie" mechaniki kwantowej oznacza opanowanie jej formalizmu matematycznego i umiejętność jego właściwego stosowania do konkretnych zagadnień fizycznych. Wymaga to znajomości matematyki, czasu i cierpliwości dla żmudnych rachunków ale zostanie nagrodzone wypracowaniem "intuicji kwantowej", nie tak jednoznacznej i bezpośredniej jak w przypadku mechaniki klasycznej, ale jednak bardzo pomocnej w świecie kwantów.

Jest rzeczą oczywistą, że wykład mechaniki kwantowej dla studentów fizyki medycznej nie będzie skupiał się na subtelnościach matematycznych czy kontrowersyjnych zagadnieniach interpretacyjnych. Jego celem jest przede wszystkim przedstawienie mechaniki kwantowej w zastosowaniu do opisu własności materii przy wykorzystaniu możliwie prostych narzędzi matematycznych. Pomoże w tym opracowany zbiór zadań, który stanowi integralną część skryptu.

Budowa atomu i cząsteczki, natura wiązania chemicznego czy opis rozpadu jąder atomowych to tematy bezpośrednio związane z biofizycznymi i biochemicznymi procesami zachodzącymi w organizmach, a także niezbędne dla zrozumienia współczesnych metod diagnostycznych i terapeutycznych. Podobnie ważny praktycznie jest opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, a kwantowo-mechaniczne wyjaśnienie własności ciał stałych pozwala zrozumieć funkcjonowanie powszechnie stosowanych urządzeń elektronicznych. Warto dodać, że w ostatnich latach stało się modne poszukiwanie w obszarze procesów biofizycznych bezpośrednich efektów kwantowych związanych z zasadą superpozycji funkcji falowej i istnieniem *stanów splątanych.*

Rozdział 2

Mechanika falowa pojedynczej cząstki. Ruch w jednym wymiarze

Ruch pojedynczej nierelatywistycznej cząstki w polu potencjalnym opisuje równanie Schrödingera (1.8). W większości podręczników do mechaniki kwantowej, podobnie jak w oryginalnych pracach jej twórców pojawiają się "wyprowadzenia" tego równania. Oczywiście wyprowadzenia te mają wyłącznie na celu "oswojenie" czytelnika z tym równaniem i są pewnego rodzaju "pomocą dydaktyczną". Równanie Schrödingera jest bardziej fundamentalnym równaniem fizyki niż równanie Newtona i nie można go wyprowadzić używając pojęć fizyki klasycznej. Można się jedynie spodziewać, że w pewnych warunkach teoria klasyczna jest dobrym przybliżeniem. Pokażemy to na przykładzie cząstki poruszającej się w jednym wymiarze przestrzennym. W dalszej części tego rozdziału zilustrujemy najbardziej charakterystyczne cechy rozwiązań równania Schrödingera dla przypadku przestrzeni 1-wymiarowej i omówimy ich interpretację fizyczną.

2.1 Od równania Schrödingera do równania Newtona

Rozważmy funkcję falową $\psi(x,t)$ cząstki o masie m poruszającej się wzdłuż linii prostej pod wpływem potencjału $U(x)$. Odpowiadające tej sytuacji równanie Schrödingera można zapisać w postaci następującego równania o pochodnych cząstkowych dla funkcji falowej

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \frac{1}{i\hbar}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x,t)\Big]. \tag{2.1}$$

Zgodnie z postulatem Borna (1.9) i wynikającą z niego formułą (1.11) średnia wartość położenia dana jest wyrażeniem

$$\langle x(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi(x,t)}\, x\, \psi(x,t)\, dx. \tag{2.2}$$

Można teraz przyjąć, że pochodna po czasie dla średniej wartości położenia $\langle x\rangle$ odpowiada średniej prędkości cząstki $\langle v\rangle$, która z kolei wiąże się ze średnim pędem relacją $\langle p\rangle = m\langle v\rangle$.

Wykorzystując te związki i równanie (2.1) otrzymujemy wzór określający średnią wartość pędu

$$\begin{aligned}\langle p(t)\rangle \equiv m\frac{d}{dt}\langle x(t)\rangle &= m\int_{-\infty}^{\infty}\Big[\frac{\partial}{\partial t}\overline{\psi(x,t)}\Big]\,x\,\psi(x,t)\,dx+\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi(x,t)}\,x\,\Big[\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)\Big]\,dx\\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi(x,t)}\,\Big[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t)\Big]\,dx \qquad (2.3)\end{aligned}$$

Ostatnie wyrażenie otrzymujemy podstawiając w obu całkach zamiast $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ prawą stronę równania (2.1) a następnie przenosząc w pierwszej całce operację $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ z pierwszego czynnika na drugi. Wykorzystujemy tu dwukrotnie formułę różniczkowania przez części $\int_{-\infty}^{\infty} f'\,g\,dx = -\int_{-\infty}^{\infty} f\,g'\,dx$ dla funkcji , których wartość iloczynu $f(x)g(x)$ znika na granicach całkowania. Oczywiście funkcje falowe, jako funkcje całkowalne z kwadratem, muszą znikać w nieskończoności.

Możemy teraz wykorzystać wzór (2.3) aby obliczyć pochodną średniego pędu. Dokonując podobnego podstawienia jak poprzednio i wykorzystując znowu całkowanie przez części otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle p(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\overline{\psi(x,t)}\Big[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t)\Big]\,dx+\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi(x,t)}\Big[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)\Big]\,dx\\ &= -\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x,t)|^2\,\frac{\partial}{\partial x}U(x)\,dx=-\langle\frac{\partial}{\partial x}U(x)\rangle. \qquad (2.4)\end{aligned}$$

Zakładamy teraz, że paczka falowa jest dobrze zlokalizowana, tzn, jej szerokość jest mała w porównaniu ze skalą zmienności potencjału. Wtedy można przyjąć, że $\langle U'(x)\rangle \simeq U'(\langle x\rangle)$ a stąd wartości średnie położenia i pędu spełniają w przybliżeniu klasyczne równania Newtona

$$\langle p\rangle = m\frac{d}{dt}\langle x\rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle p\rangle = -U'(\langle x\rangle). \qquad (2.5)$$

Pokazaliśmy więc słuszność *zasady korespondencji* - przy pewnych warunkach prawa ruchu mechaniki klasycznej dobrze opisują ewolucję centrum paczki falowej spełniającej równanie Schrödingera.

2.2 Operatory położenia, pędu i Hamiltona

Łatwo zauważyć, że wyrażeniom na wartości średnie położenia (2.2) i pędu (2.2) można nadać podobną strukturę wprowadzając pojęcie *operatorów* czyli transformacji funkcji w nowe funkcje (aby odróżnić operatory od zwykłych funkcji i liczb oznaczamy je "daszkiem"). I tak *operator położenia* $\hat{x}$ jest operatorem mnożenia przez zmienną x

$$\psi \mapsto \hat{x}\psi, \quad (\hat{x}\psi)(x) = x\psi(x), \qquad (2.6)$$

a *operator pędu* $\hat{p}$ operatorem różniczkowania pomnożonym przez odpowiednią stałą

$$\psi \mapsto \hat{p}\psi, \quad (\hat{p}\psi)(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x). \qquad (2.7)$$

Wtedy wartości średnie położenia i pędu możemy przedstawić w zwartej postaci (pomijamy granice całkowania i argumenty funkcji)

$$\langle x\rangle = \int \bar{\psi}\,\hat{x}\psi\,dx, \quad \langle p\rangle = \int \bar{\psi}\,\hat{p}\psi\,dx. \tag{2.8}$$

Podobnie wartości średnie funkcji położenia $F(x)$ i funkcji pędu $G(p)$ można zapisać jako całki zawierające operatory

$$\langle F(x)\rangle = \int \bar{\psi}\,F(\hat{x})\psi\,dx, \quad \langle G(p)\rangle = \int \bar{\psi}\,G(\hat{p})\psi\,dx. \tag{2.9}$$

W powyższej formule $F(\hat{x})$ to operator mnożenia przez funkcję $F(x)$. Jeśli funkcja $G(p)$ daje się przedstawić w postaci skończonego lub nieskończonego szeregu

$$G(p) = \sum_n a_n p^n, \tag{2.10}$$

to odpowiedni operator różniczkowy $G(\hat{p})$ jest zdefiniowany szeregiem

$$G(\hat{p}) \equiv \sum_n a_n \hat{p}^n, \quad \hat{p}^n = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n}. \tag{2.11}$$

Bardziej ścisły i szczegółowy opis formalizmu operatorowego mechaniki kwantowej dla ogólnego układu fizycznego przedstawimy w następnym rozdziale. Zwróćmy tu jedynie uwagę na fakt, że pomnożenie funkcji falowej przez czynnik fazowy, $\psi(x) \mapsto e^{i\alpha}\psi(x)$, nie zmienia wartości średnich (2.9) co oznacza, że:

Dwie unormowane funkcje falowe różniące się czynnikiem fazowym są równoważne i opisują ten sam stan układu.

Zauważmy, że operator różniczkowy pojawiający się po prawej stronie równania Schrödingera (2.1) można zapisać jako *operator energii kinetycznej*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} \tag{2.12}$$

co sugeruje wprowadzenie nowego operatora będącego sumą operatora (2.12) i operatora mnożenia przez potencjał $U(x)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x}). \tag{2.13}$$

Operator ten nazywamy *operatorem Hamiltona*, *operatorem energii* lub *kwantowym hamiltonianem* i można go traktować jako kwantowy odpowiednik klasycznej funkcji Hamiltona

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + U(x). \tag{2.14}$$

Możemy teraz użyć operatora Hamiltona do zapisu równania Schrödingera (2.1) w zwartej

operatorowej postaci

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi. \tag{2.15}$$

Jak zobaczymy, postać ta ma ogólny charakter i będzie nam towarzyszyć w czasie całego wykładu dla różnych typów funkcji falowych i hamiltonianów.

2.3 Niezależne od czasu równanie Schrödingera

Wykorzystamy teraz operatorową postać zależnego od czasu równania Schrödingera (2.15) dla poszukiwania jego rozwiązań z rozdzielonymi zmiennymi

$$\psi(x,t) = f(t)\phi(x). \tag{2.16}$$

Po podstawieniu do (2.13) i podzieleniu obu stron przez $f(t)\phi(x)$ otrzymujemy

$$\frac{i\hbar\frac{d}{dt}f(t)}{f(t)} = \frac{\hat{H}\phi}{\phi}. \tag{2.17}$$

Zauważmy, że lewa strona równania (2.17) zależy wyłącznie od czasu a prawa wyłącznie od zmiennej przestrzennej x co oznacza, że muszą być one równe stałej oznaczanej przez E. Stąd otrzymujemy układ dwóch równań

$$i\hbar\frac{d}{dt}f(t) = E\,f(t), \tag{2.18}$$

oraz

$$\hat{H}\phi = E\,\phi. \tag{2.19}$$

gdzie rozwiązanie pierwszego ma postać eksponentu

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \tag{2.20}$$

Powyższe rozumowanie nie zależy od postaci operatora Hamiltona $\hat{H}$, w szczególności od wymiaru przestrzeni położeń a jedynie wykorzystuje niezależność od czasu $\hat{H}$.

Równanie (2.19) w ogólnej postaci nazywamy *niezależnym od czasu równaniem Schrödingera* i zwykle stanowi ono podstawę dla analizy własności fizycznych układów kwantowych. Liczba E musi być liczbą rzeczywistą aby rozwiązanie (2.16) zachowywało unormowanie funkcji falowej. Stąd rozwiązanie to w różnych chwilach czasu różni się jedynie czynnikiem fazowym, co jak wiemy oznacza, że opisuje ono ten sam niezależny od czasu (stacjonarny) stan fizyczny.

Możemy teraz wykorzystując (2.19) obliczyć średnią energię i średnią wartość kwadratu energii w stanie ϕ, pamiętając, że $\int \bar{\phi}\phi\,dx = 1$

$$\langle\hat{H}\rangle = \int \bar{\phi}\,\hat{H}\phi\,dx = \int \bar{\phi}\,E\phi\,dx = E, \tag{2.21}$$

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \int \bar{\phi}\, \hat{H}^2 \phi \, dx = E \int \bar{\phi}\, \hat{H} \phi \, dx = E^2. \tag{2.22}$$

Oznacza to, że dyspersja energii $\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = 0$, a więc rozwiązania równania (2.19) opisują stacjonarne stany układu o ściśle określonej energii E.

Wykorzystując zasadę superpozycji dla równania Schrödingera (2.15) możemy przedstawić jego ogólne rozwiązanie jako superpozycję stacjonarnych rozwiązań z uwzględnieniem zależnych od czasu czynników fazowych

$$\psi(x,t) = \sum_E e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \phi_E(x). \tag{2.23}$$

gdzie ϕ_E oznacza rozwiązanie równania (2.19) odpowiadające energii E.

Równanie postaci (2.19) nazywamy *równaniem własnym* dla operatora $\hat{H}$, ϕ_E - *funkcją własną* lub *stanem własnym*, a E - *wartością własną* lub *energią własną*.

2.4 Reprezentacja pędowa

Przedstawiony powyżej kwantowy opis cząstki wyróżnia położenie jako zmienną funkcji falowej. Formalizm kanoniczny mechaniki klasycznej pokazuje jednak, że np. pęd jest również tak samo istotną współrzędną kanoniczną jak położenie, a często wygodniej używać jest parametryzacji, która nie ma prostej interpretacji fizycznej. Przykładem mogą tu być *współrzędne normalne* dla małych drgań opisane dokładnie na wykładzie z mechaniki klasycznej. Podobnie można używać innych przedstawień (reprezentacji) stanu kwantowego cząstki opisanej funkcją falową $\psi(x)$ (parametr czasu uważamy za ustalony i go pomijamy).

Tak jak niezależne od czasu równanie Schrödingera pozwala znaleźć funkcje falowe odpowiadające stanom o określonej energii tak analogiczne równanie własne dla operatora pędu postaci

$$\hat{p}\phi = p\phi, \quad -i\hbar \frac{d}{dx}\phi(x) = p\phi(x), \tag{2.24}$$

posiadające rozwiązania w postaci fal płaskich

$$\phi_p(x) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}px}, \tag{2.25}$$

powinno definiować stany o określonym pędzie.

Zauważmy jednak, że rozwiązanie (2.25) nie może być unormowane w całej przestrzeni. Oznacza to, że stan o ściśle określonym pędzie jest jedynie wygodną idealizacją, natomiast rzeczywiste stany to paczki falowe będące "ciągłymi" superpozycjami fal płaskich. Matematyczny opis tej idei daje *transformata Fouriera* (patrz Dodatek).

Rozważmy transformację Fouriera jako odwzorowanie, które funkcję $\psi(x)$ przekształca w funkcję $\tilde{\psi}(p)$, zwaną *transformatą Fouriera* i daną wzorem

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx. \tag{2.26}$$

Istnieje też transformacja odwrotna o podobnej strukturze matematycznej

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p)\, e^{\frac{i}{\hbar}px} dx. \tag{2.27}$$

Przypomnimy niektóre własności transformaty Fouriera omawiane na wykładzie z analizy. Oznaczając n-tą pochodną $\psi^{(n)} \equiv \frac{\partial^n \psi}{\partial x^n}$ możemy obliczyć jej transformatę Fouriera różniczkując po x obie strony równania (2.27)

$$\tilde{\psi}^{(n)}(p) = \Big(\frac{i}{\hbar}\Big)^n p^n \tilde{\psi}(p). \tag{2.28}$$

Inna własność to równość *całek nakładania* dla dwóch dowolnych funkcji ψ i ϕ i ich transformat Fouriera

$$\int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi(x)}\phi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\tilde{\psi}(p)}\tilde{\phi}(p)\, dp. \tag{2.29}$$

Wykorzystując (2.28) i (2.29) widzimy, że średnią wartość dowolnej funkcji pędu (2.9) możemy wyrazić za pomocą funkcji $\tilde{\psi}$

$$\langle G(p)\rangle = \int \bar{\psi}\, G(\hat{p})\psi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\tilde{\psi}(p)}\, G(p)\, \tilde{\psi}(p)\, dp = \int_{-\infty}^{\infty} G(p)\, |\tilde{\psi}(p)|^2\, dp, \tag{2.30}$$

co pozwala interpretować $|\tilde{\psi}(p)|^2$ jako *gęstość prawdopodobieństwa dla pędu cząstki.*

Funkcję $\tilde{\psi}(p)$ nazywamy *funkcją falową cząstki w reprezentacji pędowej* i zawiera ona dokładnie taką samą informację o stanie cząstki jak funkcja $\psi(x)$. W tej reprezentacji funkcji pędu odpowiada operator mnożenia przez $G(p)$ a funkcji położenia operator różniczkowy $F(i\hbar\frac{\partial}{\partial p})$. Reprezentacja pędowa jest wygodna do opisu procesów zderzeń cząstek, dla których zwykle mierzymy pędy cząstek przed i po zderzeniu porównując je z wynikami teoretycznymi.

2.5 Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Prostym przykładem funkcji falowej, która służy do ilustracji różnych aspektów mechaniki falowej układu o jednym stopniu swobody jest funkcja Gaussa. Bezpośrednim rachunkiem możemy sprawdzić, że poniższa funkcja falowa i odpowiadająca jej gęstość prawdopodobieństwa dla położenia

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi D_x^2)^{1/4}} \exp\Big\{\frac{i}{\hbar}\langle p\rangle x - \frac{(x-\langle x\rangle)^2}{4D_x^2}\Big\} \tag{2.31}$$

$$|\psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D_x} \exp\Big\{-\frac{(x-\langle x\rangle)^2}{2D_x^2}\Big\} \tag{2.32}$$

opisuje stan cząstki o średnim położeniu $\langle x\rangle$, średnim pędzie $\langle p\rangle$ i "rozmyciu" położenia opisywanym dyspersją

$$D_x^2 \equiv \langle [x-\langle x\rangle]^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2. \tag{2.33}$$

Przechodząc do reprezentacji pędowej, czyli obliczając całkę (2.26), otrzymujemy również funkcje gaussowskie

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{(2\pi D_p^2)^{1/4}} \exp\Big\{-\frac{i}{\hbar}\langle x\rangle(p-\langle p\rangle) - \frac{(p-\langle p\rangle)^2}{4D_p^2}\Big\} \tag{2.34}$$

$$|\tilde{\psi}(p)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D_p} \exp\Big\{-\frac{(p-\langle p\rangle)^2}{2D_p^2}\Big\} \tag{2.35}$$

a "rozmycie" pędu dane jest dyspersją

$$D_p^2 = \langle [p-\langle p\rangle]^2\rangle = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4D_x^2}. \tag{2.36}$$

Zauważmy, że zachodzi równość

$$D_x^2 \cdot D_p^2 = \frac{\hbar^2}{4}, \tag{2.37}$$

co oznacza, że im bardziej paczka falowa jest skoncentrowana w przestrzeni tym bardziej nieokreślony jest pęd cząstki i odwrotnie. Można udowodnić, że tylko dla gaussowskich funkcji falowych zachodzi równość (2.37).

Wprowadzając tradycyjne oznaczenia dla średnich odchyleń kwadratowych $\Delta x \equiv \sqrt{D_x^2}$, $\Delta p \equiv \sqrt{D_p^2}$ możemy pokazać, że dla dowolnej funkcji falowej spełniona jest nierówność

$$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2} \tag{2.38}$$

nazywana *zasadą nieoznaczoności Heisenberga.*
Dowód tej nierówności przedstawimy w następnym rozdziale dla znacznie bardziej ogólnej sytuacji.

Zasada nieoznaczoności jest jedną z ikon fizyki kwantowej. Eliminuje ona klasyczny obraz cząstki jako ściśle zlokalizowanego obiektu, dla którego w danej chwili można z dowolną dokładnością określić jego położenie i pęd (prędkość). Daje też przykład *niewspółmierzalnych obserwabli* czyli takich wielkości fizycznych, dla których niemożliwy jest jednoczesny i dowolnie precyzyjny pomiar. Zjawisko to można tłumaczyć tym, że w mechanice kwantowej pomiar jednej wielkości fizycznej zaburza stan układu w taki sposób, że jednoczesny pomiar innej wielkości może być obarczony dużym błędem. Oznacza to również, że sam opis pomiaru jako fizycznego oddziaływania między obserwowanym układem a urządzeniem pomiarowym jest ważnym składnikiem teorii kwantowej.

2.6 Rozpływanie się paczki falowej

Można zadać sobie pytanie jak zmienia się kształt paczki falowej pod wpływem ewolucji opisanej równaniem Schrödingera dla cząstki swobodnej

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}, \tag{2.39}$$

w przypadku początkowego stanu opisanego gaussowską funkcją falową (2.31).

Przy okazji zilustrujemy na tym przykładzie zastosowanie reprezentacji pędowej. Zauważmy, że dla funkcji falowej w reprezentacji pędowej $\tilde{\psi}(p,t)$ równanie (2.39) ma postać

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\psi}(p,t) = \frac{p^2}{2m}\tilde{\psi}(p,t), \tag{2.40}$$

a rozwiązanie jest dane formułą

$$\tilde{\psi}(p,t) = \exp\Big\{\frac{-itp^2}{2m\hbar}\Big\}\tilde{\psi}(p,0). \tag{2.41}$$

Jak łatwo zauważyć gęstość prawdopodobieństwa dla pędów nie zmienia się w czasie gdyż $|\tilde{\psi}(p,t)|^2 = |\tilde{\psi}(p,0)|^2$. Jest to odzwierciedleniem zasady zachowania pędu dla cząstki swobodnej.

Wstawiając za $\tilde{\psi}(p,0)$ gaussowską postać funkcji falowej w reprezentacji pędowej daną przez (2.34) i obliczając odwrotną transformatę Fouriera (2.27), która w tym przypadku sprowadza się do obliczenia całki gaussowskiej, otrzymujemy paczkę falową w chwili t w reprezentacji położeniowej

$$\psi(x,t) = \frac{1}{(2\pi D_x^2)^{1/4}}\frac{1}{\sqrt{1+\frac{i\hbar t}{2mD_x^2}}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\langle p\rangle x - \frac{it\langle p\rangle^2}{2m\hbar} - \frac{\left(x-\langle x\rangle-\frac{\langle p\rangle}{m}t\right)^2}{4D_x^2\left(1+\frac{i\hbar t}{2mD_x^2}\right)}\right\}. \tag{2.42}$$

a odpowiednia gęstość prawdopodobieństwa dana wyrażeniem

$$|\psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D_x(t)}\exp\Big\{-\frac{(x-\langle x\rangle-\frac{\langle p\rangle t}{m})^2}{2D_x^2(t)}\Big\} \tag{2.43}$$

jest normalnym rozkładem prawdopodobieństwa o wartości średniej

$$\langle x(t)\rangle = \langle x\rangle + \frac{\langle p\rangle t}{m} \tag{2.44}$$

i zależnej od czasu dyspersji

$$D_x^2(t) = D_x^2 + \frac{\hbar^2t^2}{2m^2D_x^2} = D_x^2 + \frac{2D_p^2t^2}{m^2}. \tag{2.45}$$

Oznacza to, że centrum paczki falowej porusza się po klasycznej trajektorii ruchu jednostajnego z prędkością $\frac{\langle p\rangle}{m}$ a szerokość paczki falowej rośnie liniowo z czasem dla odpowiednio długich czasów. Nie jest to efekt czysto kwantowy, gdyż także dla cząstki klasycznej o nieokreślonej precyzyjnie prędkości początkowej błąd w określeniu położenia będzie rósł liniowo z czasem natomiast początkowe rozmycie prędkości pozostaje stałe.

Należy podkreślić, że zarówno klasyczne jak i kwantowe rozmycie rozkładu prawdopodobieństwa dla położeń nie oznacza utraty informacji o układzie i nie wyjaśnia obserwowanej w przyrodzie nieodwracalności. Wraz z upływem czasu w obu przypadkach pojawiają się korelacje między położeniem a prędkością, położenie szybszych lub wolniejszych cząstek będzie

coraz bardziej odbiegać od średniego. Ta dodatkowa informacja o korelacjach kompensuje utratę informacji o położeniu.

2.7 Prostokątna studnia potencjału

Opis kwantowo-mechaniczny ruchu cząstki pod wpływem potencjału o kształcie prostokątnej studni o szerokości a i głębokości V_0

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{gdy } |x| > \frac{a}{2}, \\ -U_0 & \text{gdy } |x| \leqslant \frac{a}{2}, \end{cases} \tag{2.46}$$

pokaże nam najistotniejsze cechy rozwiązań niezależnego od czasu równania Schrödingera dla cząstki pod wpływem krótko-zasięgowego potencjału przyciągającego oraz pozwoli na ich interpretację fizyczną.

Stosując zasadę zachowania energii mechanicznej dla modelu klasycznego widzimy, że dla całkowitej energii $E < 0$ ruch cząstki jest ograniczony wyłącznie do wnętrza studni, a dla $E > 0$ położenie cząstki zmienia się w sposób nieograniczony. Zasada korespondencji pozwala oczekiwać podobnego zachowania w teorii kwantowej.

Niezależne od czasu równanie Schrödingera (2.19) dla cząstki w jednym wymiarze można zapisać w postaci następującego zwyczajnego równania różniczkowego

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}\Big(U(x) - E\Big)\phi(x) = 0. \tag{2.47}$$

Ze względu na nieciągłość potencjału studni zapisujemy to równanie w dwóch obszarach

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) - \gamma^2\phi(x) = 0, \quad |x| > a, \tag{2.48}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + k^2\phi(x) = 0, \quad |x| < a, \tag{2.49}$$

gdzie

$$\gamma = \sqrt{-2mE/\hbar^2}, \quad k = \sqrt{2m(E + U_0)/\hbar^2}. \tag{2.50}$$

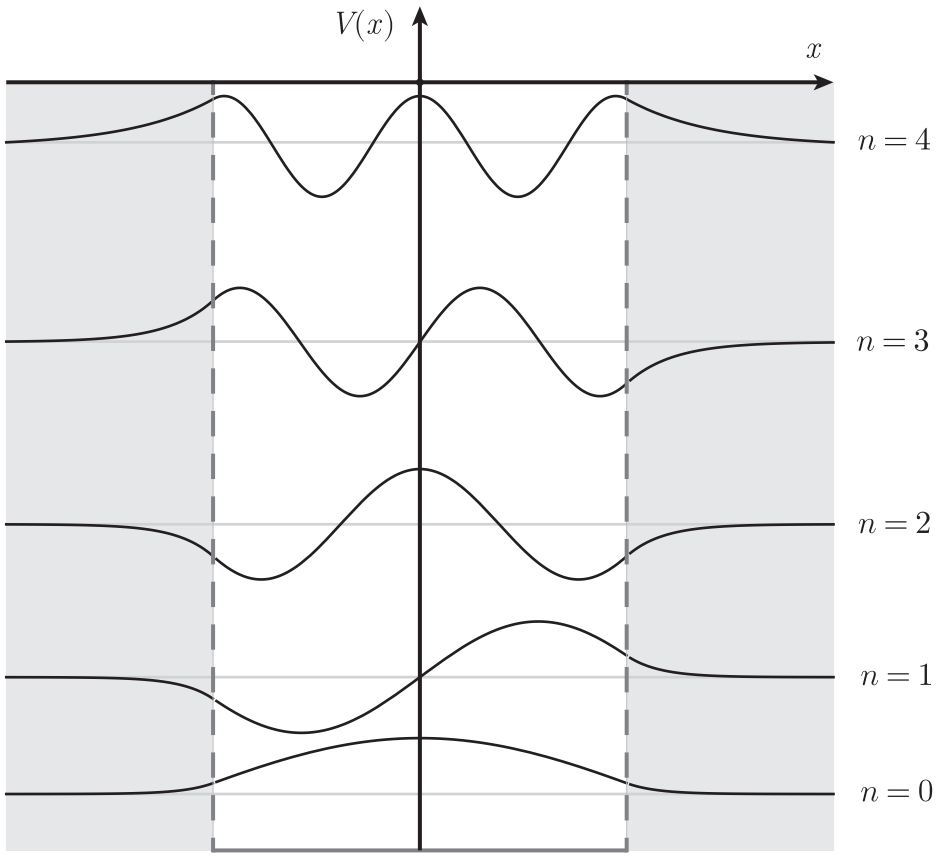
Zauważmy również, że ze względu na symetrię potencjału rozwiązania równania Schrödingera mają ustaloną parzystość, tzn funkcje falowe są albo parzyste albo nieparzyste.

2.7.1 Stany związane

W pierwszej kolejności rozważymy przypadek $E < 0$, który prowadzi do rzeczywistych wartości γ i k, które wybieramy jako dodatnie. W tym przypadku spodziewamy sie otrzymać stany związane, zlokalizowane w studni.

Wewnątrz studni rozwiązanie parzyste równania (2.49) ma postać $\phi(x) = A\cos kx$ a na zewnątrz odpowiednio $\phi(x) = Be^{-\gamma(x-a/2)}$ dla $x > a/2$ i $\phi(x) = Be^{\gamma(x+a/2)}$ dla $x < -a/2$.

Stała A jest czynnikiem normalizacyjnym, a stałą B oraz wartości k należy tak dobrać aby funkcja falowa i jej pochodna były ciągłe także w punktach nieciągłości potencjału (patrz rys. 2.1). Wynika to ze struktury równania Schrödingera (2.47), które dopuszcza nieciągłość



Rysunek 2.1: Stany związane cząstki w prostokątnej studni potencjału

wywołaną skokiem potencjału dopiero dla drugiej pochodnej funkcji falowej. Wybór znaku dla części eksponencjalnych został dokonany tak aby funkcja falowa znikała w nieskończoności.

Warunki ciągłości $\phi(x)$ i jej pochodnej w punkcie $x = \pm a/2$ prowadzą do następującego układu równań

$$A\cos\frac{ka}{2} = B, \quad kA\sin\frac{ka}{2} = \gamma B. \tag{2.51}$$

Wprowadzając bezwymiarowe zmienne $\xi = \frac{ka}{2}$ i $\eta = \frac{\gamma a}{2}$ i dzieląc odpowiednio stronami równania (2.51) otrzymujemy równanie

$$\xi \operatorname{tg}\xi = \eta. \tag{2.52}$$

Definicje (2.50) implikują drugie równanie

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{mU_0a^2}{2\hbar^2} \equiv \kappa^2, \tag{2.53}$$

gdzie κ jest bezwymiarowym parametrem zależnym od głębokości i szerokości studni potencjału.

Analogicznie rozwiązanie nieparzyste równania (2.49) ma wewnątrz studni postać $\phi(x) = A\sin kx$ a na zewnątrz odpowiednio $\phi(x) = Be^{-\gamma(x-a/2)}$ dla $x > a/2$ i $\phi(x) = -Be^{\gamma(x+a/2)}$ dla

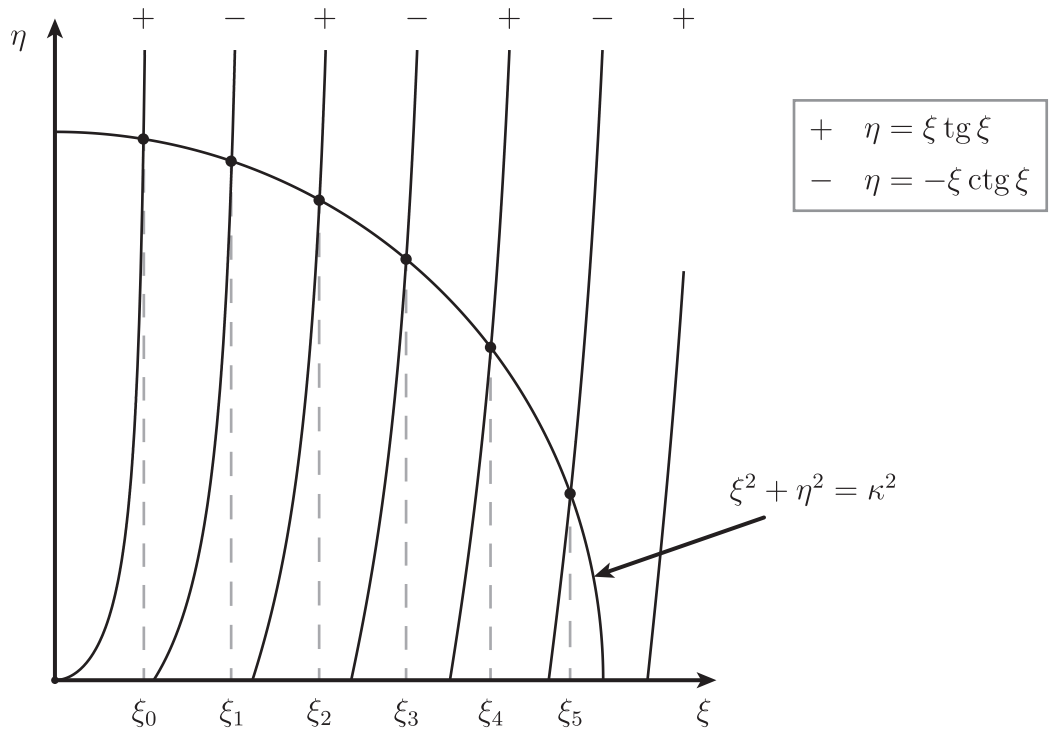
$x < -a/2$. Równania (2.51) są zastąpione równaniami

$$A \sin \frac{ka}{2} = B, \quad kA \cos \frac{ka}{2} = -\gamma B. \tag{2.54}$$

Podobne rachunki jak poprzednio prowadzą do równania

$$-\xi \operatorname{ctg} \xi = \eta. \tag{2.55}$$

Układ równań przestępnych (2.52) (lub (2.55)) i (2.53) najłatwiej rozwiązać metodą graficzną (patrz rys. 2.2) gdzie punkty przecięcia krzywych $\xi \operatorname{tg} \xi = \eta$ lub $-\xi \operatorname{ctg} \xi = \eta$ z ćwiartką okręgu $\xi^2 + \eta^2 = \kappa^2$ wyznaczają skończony rosnący ciąg rozwiązań $\xi_0, \xi_1, ..., \xi_r$ odpowiadający naprzemian funkcjom parzystym i nieparzystym.



Rysunek 2.2: Graficzna metoda rozwiązania równań (2.52) (lub (2.55)) i (2.53)

Wartości ξ_n pozwalają wyznaczyć parametry k_n a następnie energie stanów związanych w studni E_n, czyli *poziomy energetyczne układu*

$$k_n = \frac{2\xi_n}{a}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} - U_0, \ n = 0, 1, .., r. \tag{2.56}$$

Zauważmy, że im głębsza i szersza jest studnia potencjału, tym większa jest liczba stanów związanych. Cechą charakterystyczną jednowymiarowego modelu jest to, że istnieje przynajmniej jeden stan związany, co nie jest prawdą dla studni w przestrzeni 3-wymiarowej.

Znając k_n możemy wyznaczyć B_n/A_n a wartość stałej A_n można obliczyć z warunku normalizacji funkcji falowej.

2.7.2 Stany rozproszeniowe

Jak można się spodziewać dla energii dodatnich, $E > 0$, położenie cząstki nie powinno być zlokalizowane w pobliżu studni potencjału. I rzeczywiście, parametr γ^2 (patrz równanie (2.50)) jest teraz ujemny i na mocy równania (2.50) funkcja falowa jest periodyczna również poza obszarem studni.

Dla rozwiązania parzystego możemy przyjąć, że $\phi(x) = A\cos kx$ w obszarze studni , a np. dla $x > a/2$ funkcja falowa ma postać $\phi(x) = B\cos(k_0 x + \delta)$ gdzie $k_0 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Podobnie jak poprzednio B/A i δ powinno być wyznaczone z warunków ciągłości. Teraz jednak, np. dla $x = a/2$ warunki te prowadzą do równań

$$A\cos\frac{ka}{2} = B\cos\Big(\frac{k_0 a}{2} + \delta\Big), \quad kA\sin\frac{ka}{2} = k_0 B\sin\Big(\frac{k_0 a}{2} + \delta\Big). \tag{2.57}$$

a stąd do równania

$$k\,\mathrm{tg}\,\frac{ka}{2} = k_0\,\mathrm{tg}\Big(\frac{k_0 a}{2} + \delta\Big). \tag{2.58}$$

Zauważmy, że dla dowolnych wartości k i k_0 zawsze istnieje takie δ aby równanie (2.58) było spełnione. Nie mamy więc żadnych warunków kwantyzacji dla energii $E > 0$, także w przypadku rozwiązań nieparzystych. Mówimy wtedy, że w tym obszarze *widmo energii* jest ciągłe.

Dla danej wartości $E > 0$ otrzymujemy dwa niezależne rozwiązania, parzyste i nieparzyste. Nazywamy to (podwójną) *degeneracją* widma. Jednocześnie widzimy, że oscylujące funkcje falowe nie dają się unormować. Oznacza to, że ściśle rzecz biorąc nie opisują one dobrze określonych stanów fizycznych, podobnie jak fala płaska w elektrodynamice posiadająca nieskończoną energię jest tylko wygodną idealizacją. "Prawdziwe" stany fizyczne dla dodatnich energii opisują unormowane paczki falowe zbudowane z nieunormowanych stanów rozproszeniowych. Stany rozproszeniowe stanowią jednak wygodną dla praktycznych rachunków idealizację stosowaną szczególnie w teorii zderzeń.

2.8 Prostokątna bariera potencjału. Zjawisko tunelowania

Rozważmy teraz sytuację, gdy zamiast studni potencjału mamy barierę o wysokości U_0 i szerokości a. Niezależne od czasu równanie Schrödingera ma taką samą postać jak dla studni, jednak wybór parametryzacji jego rozwiązania jest nieco inny i wynika z odpowiedniej interpretacji fizycznej.

Zajmiemy się wyłącznie bardziej interesującym przypadkiem gdy $E < U_0$, co oznacza, że zgodnie z teorią klasyczną cząstka powinna odbić się od bariery.

Dla $x \leqslant a/2$ przyjmujemy superpozycję dwóch zespolonych oscylujących rozwiązań równania (2.49)

$$\phi(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}, \quad k = \sqrt{2mE/\hbar^2}, \tag{2.59}$$

które opisuje falę padającą z lewej strony na barierę i fale odbitą z amplitudą względną A.

W obszarze bariery, $|x| \leqslant a/2$, mamy superpozycję eksponencjalnych rozwiązań równania (2.48)

$$\phi(x) = Be^{-\gamma x} + B'e^{\gamma x}, \quad \gamma = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}. \tag{2.60}$$

Dla $x \geqslant a/2$ funkcja falowa opisuje cząstki, które przeniknęły przez barierę potencjału i poruszają się w prawą stronę

$$\phi(x) = Ce^{ikx}. \tag{2.61}$$

Cztery równania opisujące "zszywanie" funkcji falowych i ich pochodnych na granicach $x = \pm a/2$ dla czterech niewiadomych amplitud A, B, B', C można rozwiązać (patrz ćwiczenia). Najciekawszym parametrem jest tu *współczynnik przejścia* opisujący prawdopodobieństwo przeniknięcia przez barierę. Jest on dany przez kwadrat modułu względnej amplitudy dla fali w obszarze $x \geqslant a/2$

$$|C|^2 = \frac{4k^2\gamma^2}{(k^2+\gamma^2)^2 \sinh^2(a\gamma) + 4k^2\gamma^2}. \tag{2.62}$$

W szczególności dla $a\gamma >> 1$ można w przybliżeniu przyjąć, że

$$|C|^2 \sim e^{-a\sqrt{2m(U_0-E)/\hbar^2}}. \tag{2.63}$$

Zjawisko przenikania przez barierę, zwane *efektem tunelowym* zanika eksponencjalnie ze wzrostem szerokości i wysokości bariery. Jest ono jednak silniejsze dla cząstek o małej masie i dlatego może być obserwowane w przypadku elektronów tunelujących przez cienką warstwę izolatora umieszczonego pomiędzy dwoma przewodnikami co jest podstawą działania *skaningowego mikroskopu elektronowego*.

Interesującym przykładem zastosowania efektu tunelowego jest *złącze Josephsona*. Jest to układ dwóch *nadprzewodników* rozdzielonych cienką warstwą izolatora, w którym tunelują nie pojedyncze elektrony ale *pary Coopera* - stany związane dwóch elektronów . Stany takie powstają wskutek oddziaływania między elektronami, w którym pośredniczą drgania jonów sieci krystalicznej, o czym wspomnimy w dalszej części wykładu poświęconej fononom. Pary Coopera traktowane jako quasi-cząstki są odpowiedzialne za zjawisko nadprzewodnictwa. Złącza Josephsona mają szerokie zastosowania np. w postaci tzw. SQUID (ang. *superconducting quantum interference device*). Przyrządy te służą m. in. do pomiaru bardzo słabych pól magnetycznych np. wywołanych akcją serca (*magnetokardiografia*).

2.9 Model rozpadu α

Rozpad α jest przykładem reakcji jądrowej w której emitowana jest cząstka α, czyli jądro helu ${}^4_2He^{2+}$ (2 protony + 2 neutrony). Przykładami są tu nastepujace reakcje jadrowe:

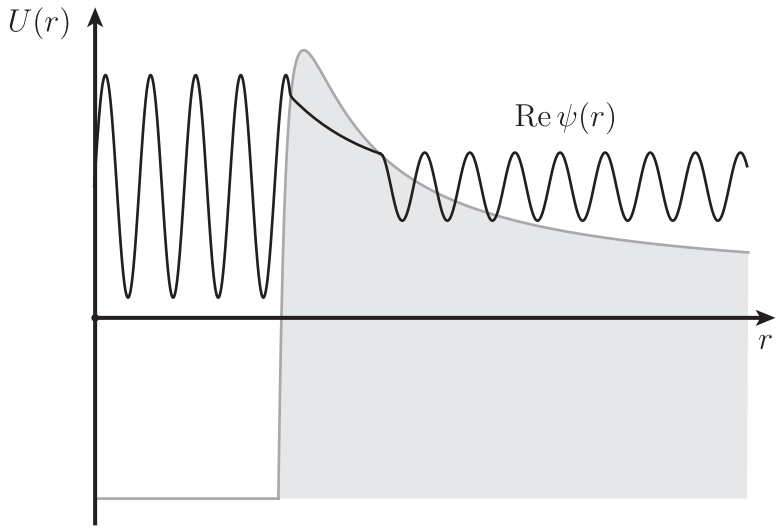
1) reakcja rozpadu jądra atomu uranu-238

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He^{2+}, \tag{2.64}$$

2) reakcja rozpadu jądra atomu toru-232

$$^{232}_{90}Th \rightarrow ^{228}_{88}Ra + ^{4}_{2}He^{2+}. \tag{2.65}$$

Mechanizm rozpadu α opisujemy jakościowo używając modelu tunelowania (rys. 2.3).



Rysunek 2.3: Rozpad α jako przykład zjawiska tunelowania

Można przyjąć, że cząstka α jako bardzo stabilne jądro powstaje już wewnątrz jądra macierzystego. Potencjał sił działających na tę cząstkę jest sumą odpychającego, długo-zasięgowego potencjału Coulomba i krótko-zasięgowego, przyciągającego potencjału sił jądrowych. Efektywny sumaryczny potencjał ma kształt bariery potencjału, która przy energii cząstki α większej od zera jest pokonywana dzięki mechanizmowi tunelowania.

2.10 Oscylator harmoniczny

Ostatnim przykładem układu o jednym stopniu swobody będzie oscylator harmoniczny. Model ten znajduje zastosowanie chyba we wszystkich działach fizyki a jego kwantowa wersja stanowi pierwszy krok do stworzenia formalizmu kwantowej teorii pola. W szczególności model ten, rozszerzony na układ niezależnych oscylatorów harmonicznych, zastosujemy do opisu drgań atomów w molekułach, oscylacji atomów lub jonów w krysztale, a na końcu do kwantowego opisu promieniowania elektromagnetycznego.

Energię potencjalną oscylatora harmonicznego, możemy zapisać w następujący sposób

$$U(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \tag{2.66}$$

gdzie m to masa cząstki, a ω częstość kołowa drgań oscylatora klasycznego. Odpowiednie niezależne od czasu równanie Schrödingera ma postać

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2\Big]\phi(x) = E\phi(x), \tag{2.67}$$

a wprowadzając bezwymiarowe wielkości zastępujące położenie i energię

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x, \quad \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \tag{2.68}$$

możemy sprowadzić je do postaci następującego równania własnego

$$-\frac{1}{2}\Big(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2\Big)\phi(\xi) = \epsilon\,\phi(\xi). \tag{2.69}$$

W literaturze można znaleźć wiele metod rozwiązywania tego równania, my posłużymy się tu metodą faktoryzacji. Bezpośrednim rachunkiem można sprawdzić, że równanie (2.69) jest równoważne równaniu

$$\Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)\Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)\phi(\xi) = (2\epsilon - 1)\phi(\xi), \tag{2.70}$$

oraz, że zachodzi następująca relacja pomiędzy operatorami różniczkowymi występującymi w równaniu (2.70)

$$\Big[\Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)\Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big) - \Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)\Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)\Big]\phi(\xi) = 2\phi(\xi). \tag{2.71}$$

Załóżmy, że pewna funkcja $\Phi_0(\xi)$ spełnia równanie (2.70) z pewną wartością własną ϵ_0. Wtedy, wykorzystując relację (2.71) pokazujemy, że nowa funkcja $\Psi_1(\xi)$, zdefiniowana jako

$$\Psi_1(\xi) = \Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)\Psi_0(\xi) \tag{2.72}$$

spełnia równanie

$$\Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)\Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)\Phi_1(\xi) = (2\epsilon_1 - 1)\phi(\xi), \tag{2.73}$$

z nową wartością $\epsilon_1 = \epsilon_0 + 1$. Powtarzając to rozumowanie otrzymujemy ciąg funkcji $\{\Phi_n\}$ danych przez

$$\Phi_n(\xi) = \Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)^n \Phi_0(\xi) \tag{2.74}$$

i spełniających równanie własne (2.69) z wartościami $\epsilon_n = \epsilon_0 + n$.

W analogiczny sposób można skonstruować ciąg funkcji $\{\Phi_{-n}\}$

$$\Phi_{-n}(\xi) = \Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)^n \Phi_0(\xi), \tag{2.75}$$

także spełniających równanie własne (2.69) z wartościami $\epsilon_{-n} = \epsilon_0 - n$.

Wykorzystamy teraz fakt, że zarówno energia kinetyczna jak i potencjalna oscylatora harmonicznego są nieujemne. Stąd wynika, że również średnia energia oscylatora harmonicznego jest z pewnością ograniczona z dołu przez zero. Oznacza to, że również wartości własne ϵ_n muszą być nieujemne co implikuje istnienie takiego n_0 dla którego dalsze obniżanie energii jest niemożliwe, czyli

$$\Phi_{-(n_0+1)}(\xi) = \Big(\xi + \frac{d}{d\xi}\Big)\Phi_{-n_0}(\xi) = 0. \tag{2.76}$$

Wygodnie jest przyjąć, że $n_0 = 0$ i rozwiązać równanie (2.76) otrzymując

$$\Phi_0(\xi) = e^{-\xi^2/2}, \tag{2.77}$$

a po podstawieniu do (2.70) obliczyć wartość własną

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}. \tag{2.78}$$

Znaleźliśmy więc ciąg funkcji $\Phi_n(\xi)$ i wartości własnych ϵ_n, $n = 0, 1, 2, ...$, które wykorzystując (2.74), (2.77) i (2.78) możemy zapisać w postaci

$$\Phi_n(\xi) = H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}, \tag{2.79}$$

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2}, \tag{2.80}$$

gdzie

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2}\Big(\xi - \frac{d}{d\xi}\Big)^n e^{-\xi^2/2}. \tag{2.81}$$

Funkcje $H_n(\xi)$ są wielomianami n-tego stopnia i noszą nazwę *wielomianów Hermite'a*.

Wracając do wyjściowej parametryzacji funkcji falowych i energii własnych otrzymujemy funkcje własne dla hamiltonianu jednowymiarowego oscylatora kwantowego

$$\phi_n(x) = \mathcal{N}_n\, H_n\Big(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x\Big) \exp\Big(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\Big), \tag{2.82}$$

z czynnikiem normalizacyjnym w postaci

$$\mathcal{N}_n = \Big(2^n n! \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}\Big)^{-1/2}, \tag{2.83}$$

a także odpowiednie energie własne

$$E_n = \hbar\omega\Big(n + \frac{1}{2}\Big), \tag{2.84}$$

zgodne z hipotezą Plancka.

Podobnie jak w przypadku prostokątnej studni symetria potencjału prowadzi do parzystych (n-parzyste) i nieparzystych (n-nieparzyste) funkcji $\phi_n(x)$. Można też pokazać, że dla dużych n gęstość prawdopodobieństwa dla położenia - $|\phi_n(x)|^2$ - zaczyna przypominać klasyczny rozkład prawdopodobieństwa otrzymany przez odpowiednie uśrednienie klasycznych oscylacji. Potwierdza to jeszcze raz zasadę korespondencji.

Bezpośrednim rachunkiem można sprawdzić, że funkcje własne są ortogonalne, tzn. ich całki nakrywania znikają

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\phi_n(x)}\phi_m(x) = \delta_{nm}. \tag{2.85}$$

Jak zobaczymy w następnym rozdziale jest to ogólna własność funkcji własnych operatorów odpowiadających wielkościom mierzalnym (obserwablom).

Rozdział 3

Formalizm matematyczny mechaniki kwantowej

W poprzednim rozdziale, dla prostoty opisu rozważaliśmy wyłącznie ruch pojedynczej cząstki w 1-wymiarowej przestrzeni, czyli układu fizycznego o jednym stopniu swobody. Rozszerzenie formalizmu nierelatywistycznej mechaniki kwantowej na układy wielu cząstek poruszających się w przestrzeni o wymiarach $D = 2$ i $D = 3$ polega właściwie na wprowadzeniu odpowiedniej notacji. Istnieją jednak stopnie swobody jak np. spin, których opis różni się of formalizmu funkcji falowej a także inne reprezentacje stanów układów kwantowych, jak np. reprezentacja pędowa. Podobnie obserwable kwantowe mogą być przedstawiane w różnych reprezentacjach a ich własności matematyczne wymagają bardziej precyzyjnego opisu. Dlatego też w tym rozdziale przedstawimy elementy bardziej abstrakcyjnego, niezależnego of wyboru reperezentacji formalizmu przestrzeni Hilberta i operatorów hermitowskich, który stanowi matematyczny fundament teorii kwantów. Zaczniemy jednak od kilku przykładów.

3.1 Cząstka w przestrzeni 3-wymiarowej

Dla cząstki w przestrzeni 3-wymiarowej, opisanej w kartezjańskim układzie współrzędnych, funkcja falowa zależy od trzech zmiennych tworzących składowe wektora $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ i będzie oznaczana przez $\psi(\mathbf{r})$, lub $\psi(\mathbf{r}, t)$ gdy interesuje nas jej zmiana w czasie. Położenie cząstki opisują trzy operatory mnożenia przez współrzędne, które też możemy połączyć w wektor $\hat{\mathbf{r}} \equiv (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ a jego działanie opisujemy formułą

$$\Big[\hat{x}\psi\Big](x, y, x) = x\psi(x, y, z), \quad \text{itd.}, \quad \Big[\hat{\mathbf{r}}\psi\Big](\mathbf{r}) = \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}). \tag{3.1}$$

Kwadrat modułu funkcji falowej $|\psi(\mathbf{r})|^2$ opisuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie $\mathbf{r}$ co implikuje warunek normowania (1.12).

3.1.1 Operatory pędu i translacje

Trzy operatory różniczkowe opisują składowe pędu i tworzą wektor. Będziemy stosować oznaczenia

$$\Big[\hat{p}_x\psi\Big](x,y,x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,y,z), \quad \text{itd.} \tag{3.2}$$

lub w bardziej zwartej postaci

$$\Big[\hat{\mathbf{p}}\psi\Big](\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r}). \tag{3.3}$$

Jak pamiętamy w mechanice klasycznej pęd układu był związany poprzez twierdzenie Noether z infinitezymalnym przesunięciem w przestrzeni. Podobny związek istnieje w mechanice kwantowej co możemy pokazać analizując przesunięcie funkcji falowej o $\delta\mathbf{a}$ względem układu współrzędnych

$$\psi(\mathbf{r}) \to \psi(\mathbf{r}-\delta\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\mathbf{a}\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) = \Big(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}\Big)\psi(\mathbf{r}). \tag{3.4}$$

Pojawiający się w formule (3.4) operator pędu można nazwać *infinitezymalnym generatorem translacji* dla funkcji falowej.

Podobnie jak w przypadku jednowymiarowym, rozwiązania zagadnienia własnego dla (wektora) operatora pędu

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = \mathbf{p}\psi, \tag{3.5}$$

mają postać fal płaskich

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = A\exp\Big\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\Big\}, \tag{3.6}$$

a przejście do reprezentacji pędowej jest dane 3-wymiarową transformacją Fouriera

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint \psi(\mathbf{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint \tilde{\psi}(\mathbf{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{p}. \tag{3.7}$$

Często, aby uniknąć kłopotów związanych z brakiem normalizacji dla fal płaskich, rozważa się cząstki zamknięte w skończonej objętości, np. wewnątrz sześcianu o krawędzi L. Wtedy nakładając warunki periodyczności na rozwiązania (3.6) równania (3.5) otrzymamy unormowane fale płaskie

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}}\exp\Big\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\Big\} \tag{3.8}$$

o dyskretnych wartościach pędu i energii

$$\mathbf{p} = \Big(\hbar\frac{2\pi n_x}{L}, \hbar\frac{2\pi n_y}{L}, \hbar\frac{2\pi n_z}{L}\Big), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm1, \pm2, ... \tag{3.9}$$

$$E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}\Big({n_x}^2 + {n_y}^2 + {n_z}^2\Big). \tag{3.10}$$

Zamykanie układu kwantowego w skończonej objętości jest często stosowane na pośrednich etapach obliczeń aby następnie dokonać przejścia granicznego $L \to \infty$, podczas którego sumowanie po dyskretnych stanach własnych pędu zastępowane jest całkowaniem.

3.1.2 Obroty i kwantowy moment pędu

Podobnie jak dla pędu układu, twierdzenie Noether implikuje związek między obrotami wokół osi układu współrzędnych a składowymi wektora momentu pędu. Rozważmy zmianę funkcji falowej pod wpływem infinitezymalnego obrotu o kąt $\delta\alpha << 1$ wokół osi - z

$$\begin{aligned}\psi(x,y,z) &\rightarrow \psi(x\cos\delta\alpha - y\sin\delta\alpha, y\cos\delta\alpha + x\sin\delta\alpha, z) \simeq \psi(x-\delta\alpha\, y, y+\delta\alpha\, x, z)\\ &= \psi(x,y,z) - \delta\alpha\Big[y\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,y,z) - x\frac{\partial}{\partial y}\psi(x,y,z)\Big]\\ &= \Big[1 - \frac{i\delta\alpha}{\hbar}\hat{L}_z\Big]\psi(x,y,z)\end{aligned}$$

gdzie operator różniczkowy $\hat{L}_z$ odpowiadający z-owej składowej momentu pędu i będący jednocześnie infinitezymalnem generatorem obrotu wokół osi z jest dany wzorem

$$\hat{L}_z = -i\hbar\Big(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\Big). \tag{3.11}$$

Powtarzając ten sam rachunek dla pozostałych osi otrzymujemy odpowiednie składowe kwantowego momentu pędu

$$\hat{L}_x = -i\hbar\Big(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\Big), \quad \hat{L}_y = -i\hbar\Big(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\Big). \tag{3.12}$$

Składowe te tworzą wektor, który możemy zbudować z operatorów położenia i pędu w analogiczny sposób jak w mechanice klasycznej

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}. \tag{3.13}$$

Ważną własnością operatorów momentu pędu są ich *reguły komutacji*, które odzwierciedlają matematyczną strukturę grupy obrotów a w szczególności fakt, że obroty względem różnych osi nie są przemienne. Reguły te zapisujemy używając pojęcia *komutatora* dwóch operatorów

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{3.14}$$

i możemy je wyprowadzić bezpośrednim rachunkiem.
Mają one następującą postać

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \tag{3.15}$$

Nietrudno je zapamiętać jeśli zwróci się uwagę na cykliczne przestawianie indeksów x, y, x w formułach (3.15).
Definiujemy także operator *kwadratu momentu pędu*

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \tag{3.16}$$

który spełnia następujące relacje komutacji

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \tag{3.17}$$

Fizyczne konsekwencje powyższych związków omówimy w części poświęconej atomowi wodoru.

3.2 Spin elektronu

Doświadczenia spektroskopowe, w których obserwowano dodatkowe rozszczepienie poziomów energetycznych atomów na dwa blisko siebie leżące podpoziomy (np. znana dobrze żółta linia sodu jest dubletem złożonym z linii o długościach fali $589,592$ i $588,995$ nm) doprowadziły Uhlenbecka i Goudsmita (1925) do wprowadzenia nowego stopnia swobody elektronu nazwanego *spinem*. Spin interpretujemy jako wewnętrzny moment pędu elektronu, który jest jednak wielkością typowo kwantową i nie należy zbytnio przywiązywać się do obrazka wirującej kulki materii.

Wspomniane doświadczenia sugerują, że spin elektronu opisany jest 2-elementową przestrzenią konfiguracyjną: "spin w górę" (1) i "spin w dół"(2). Stąd "funkcja falowa" na takiej przestrzeni przyjmuje dwie wartości zespolone : ψ_1 i ψ_2, które można przedstawić w postaci tzw. *spinora*

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \tag{3.18}$$

Podobnie jak w przypadku ciągłej przestrzeni konfiguracyjnej $|\psi_j|^2$ określa prawdopodobieństwo znalezienia spinu w odpowiednim stanie ($j = 1, 2$). Widzimy więc, że stany kwantowe spinu elektronu należą do 2-wymiarowej zespolonej przestrzeni liniowej, spełniają więc zasadę superpozycji oraz muszą być unormowane, tzn.

$$|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = 1. \tag{3.19}$$

Na takiej przestrzeni operatory to po prostu zespolone macierze 2×2 działające w następujący sposób

$$\Psi' = \hat{A}\Psi, \quad \hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad \psi'_j = \sum_{k=1}^{2} a_{jk}\psi_k, \ j = 1, 2. \tag{3.20}$$

Wartość średnia obserwabli odpowiadającej macierzy $\hat{A}$ jest dana formułą analogiczną do używanych poprzednio, w której całkowanie po przestrzeni konfiguracyjnej zastępujemy sumowaniem po przestrzeni dyskretnej

$$\langle A \rangle = \sum_{j=1}^{2} \bar{\psi}_j \psi'_j = \sum_{j,k=1}^{2} \bar{\psi}_j a_{jk} \psi_k \equiv \Psi^\dagger \hat{A} \Psi \tag{3.21}$$

gdzie $\Psi^\dagger = (\bar{\psi}_1, \bar{\psi}_2)$ jest hermitowskim sprzężeniem Ψ.

Założenie, że spin jest jednak rodzajem momentu pędu implikuje istnienie trzech wielkości fizycznych (operatorów) tworzących wektor $\hat{\mathbf{s}} \equiv (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)$ i spełniających identyczne reguły komutacji jak operatory momentu pędu (3.15). W tym przypadku są to macierze 2×2 zdefiniowane jako

$$\hat{s}_\alpha = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_\alpha, \ \alpha = x, y, z, \tag{3.22}$$

gdzie

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.23}$$

nazywamy *macierzami Pauliego.*
Bezpośrednim rachunkiem można sprawdzić relacje komutacji

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y. \tag{3.24}$$

analogiczne do relacji (3.15).
Stany opisujące "spin w górę" i "spin w dół" zapisywane w postaci

$$\Psi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

są stanami własnymi składowej z spinu do wartości $\pm\hbar/2$, czyli

$$\hat{s}_z\Psi_\uparrow = \frac{\hbar}{2}\Psi_\uparrow, \quad \hat{s}_z\Psi_\downarrow = -\frac{\hbar}{2}\Psi_\downarrow \tag{3.26}$$

co jest zgodne ze standardowym wyborem osi z w kierunku "góra - dół".

3.3 Układy cząstek

Do tej pory rozważaliśmy kwantowy opis pojedynczego układu fizycznego: cząstki w przestrzeni 1 lub 3-wymiarowej lub spinu traktowanego jako wyodrębniony układ fizyczny. W pierwszym przypadku pozwalało to wyobrażać sobie stan kwantowy jako falę w przestrzeni stowarzyszoną z cząstką. Obrazek ten jednak nie przenosi się na przypadek N cząstek. Układu takiego nie opisujemy zbiorem paczek falowych poruszających się we wspólnej przestrzeni ale funkcją na przestrzeni konfiguracyjnej N cząstek

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N), \mathbf{r_j} \in \mathbf{R}^3, \ j = 1, 2, ..., N. \tag{3.27}$$

Inny typ układu złożonego to np. elektron dla którego musimy uwzględnić spin. Wtedy funkcja falowa zależy od położenia $\mathbf{r}$ i zmiennej s_z (rzutu spinu na oś - z) przyjmującej dwie wartości $\pm\hbar/2$.

Funkcję taką można zapisać na dwa sposoby: w postaci spinora lub funkcji zmiennych $\mathbf{r}, s_z$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \psi(\mathbf{r}, s_z). \tag{3.28}$$

Dla N elektronów funkcje falowe zapisujemy zwykle w postaci

$$\psi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; \mathbf{r}_2, s_z^{(2)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)}). \tag{3.29}$$

Dodatkowy warunek jaki nakładamy na funkcję (3.29) wynika z *zasady Pauliego*, która mówi, że w ustalonym stanie kwantowym może znajdować się co najwyżej jeden elektron. Matematyczną realizacją tej zasady jest warunek antysymetrii, czyli zmiany znaku funkcji falowej przy przestawieniu dowolnej pary cząstek

$$\psi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; ...; \mathbf{r}_k, s_z^{(k)}; ...; \mathbf{r}_j, s_z^{(j)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)}) = -\psi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; ...; \mathbf{r}_j, s_z^{(j)}; ...; \mathbf{r}_k, s_z^{(k)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)}). \tag{3.30}$$

Z powyższych przykładów, a także z istnienia różnych reprezentacji funkcji falowych i operatorów odpowiadających wielkościom mierzalnym wynika konieczność wprowadzenia bardziej abstrakcyjnego formalizmu matematycznego.

3.4 Formalizm przestrzeń Hilberta

Jak widzieliśmy, w mechanice klasycznej wygodnie było odejść od obrazka N punktów materialnych poruszających się w 3-wymiarowej przestrzeni zgodnie z równaniami Newtona i zastąpić go trajektorią punktu w wielowymiarowej przestrzeni fazowej spełniającą układ równań Hamiltona. Podobnie, w mechanice kwantowej zamiast określonej przestrzeni funkcji falowych wygodnie jest przyjąć, że każdemu układowi fizycznemu przyporządkowana jest pewna *przestrzeń Hilberta* $\mathcal{H}$. Na przestrzeni Hilberta działać będą operatory hermitowskie, które zastąpią funkcje na przestrzeni fazowej w roli wielkości mierzalnych. Przedstawimy teraz w uproszczonej wersji odpowiedni formalizm matematyczny.

3.4.1 Przestrzenie Hilberta

Przestrzeń Hilberta to:

1) przestrzeń liniowa zespolona, tzn. jeśli ψ, ϕ należą do $\mathcal{H}$ to również ich kombinacja liniowa (superpozycja) $a\psi + b\phi$, $a, b \in \mathbf{C}$ także należy do $\mathcal{H}$; elementy $\mathcal{H}$ nazywamy wektorami,

2) przestrzeń wyposażona w iloczyn skalarny o wartościach zespolonych $\langle\psi|\phi\rangle$ spełniający warunki

a) $\langle\psi|\phi\rangle = \overline{\langle\phi|\psi\rangle}$,

b) $\langle\psi|a_1\phi + a_2\phi_2\rangle = a_1\langle\psi|\phi_1\rangle + a_2\langle\psi|\phi_2\rangle$,

c) $\langle\psi|\psi\rangle \geqslant 0$, a jeśli $\langle\psi|\psi\rangle = 0$ to $\psi = 0$,

3) przestrzeń unormowana z normą (długością wektora) $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$ i zupełna tzn. taka, że każdy ciąg Cauchye'go ϕ_n ($\lim_{n,m\to\infty} \|\phi_n - \phi_m\| = 0$) ma granicę w $\mathcal{H}$.

Przykłady

1) Układ N-poziomowy (np. układy spinowe, uproszczone modele atomu) jest opisany przestrzenią Hilberta $\mathbf{C}^N$ z iloczynem skalarnym:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} \bar{\xi}_j\eta_j \ , \ \phi = (\xi_1, ..., \xi_N) \ , \ \psi = (\eta_1, ..., \eta_N) \ , \ \xi_j, \eta_j \in \mathbf{C} \ . \tag{3.31}$$

2) Cząstka (bezspinowa) w przestrzeni 3-wymiarowej jest opisana przestrzenią Hilberta $L^2(\mathbf{R}^3)$ zawierającą funkcje $\psi(\mathbf{r})$ całkowalne z kwadratem a iloczyn skalarny ma postać

$$\langle\psi|\phi\rangle = \iiint_{\mathbf{R^3}} \overline{\psi(\mathbf{r})}\phi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \ . \tag{3.32}$$

2) Cząstka o spinie 1/2 w przestrzeni 3-wymiarowej jest opisana przestrzenią Hilberta zawierającą pary funkcji (spinory - porównaj z (3.18)) $\Psi(\mathbf{r}) = (\psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r}))$ całkowalnych z kwadratem a iloczyn skalarny ma postać

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = \iiint_{\mathbf{R^3}} \Big(\overline{\psi_1(\mathbf{r})}\phi_1(\mathbf{r}) + \overline{\psi_2(\mathbf{r})}\phi_2(\mathbf{r})\Big)d^3\mathbf{r} \ . \tag{3.33}$$

3) Układ N-elektronów w przestrzeni 3-wymiarowej jest opisany przestrzenią Hilberta zawierającą antysymetryczne funkcje typu (3.29), (3.30) a iloczyn skalarny jest dany przez

$$\langle\psi|\phi\rangle = \sum_{s_z^{(1)},...s_z^{(N)}} \int \cdots \int \overline{\psi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)})}\phi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)})d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N. \tag{3.34}$$

Baza przestrzeni Hilberta

Ważnym pojęciem jest ortonormalny i zupełny układ wektorów $\{\phi_j\}$ w $\mathcal{H}$ zwany w skrócie *bazą*. Spełnia on warunek $\langle\phi_j, \phi_k\rangle = \delta_{jk}$ a każdy wektor ψ można przedstawić jednoznacznie jako superpozycję wektorów bazy

$$\psi = \sum_j \langle\phi_j|\psi\rangle\phi_j \ . \tag{3.35}$$

3.4.2 Stany układu jako wektory w przestrzeni Hilberta

Stan czysty układu fizycznego to taki, o którym posiadamy maksymalną informację. W mechanice klasycznej jest on reprezentowany przez punkt w przestrzeni fazowej natomiast dla układu kwantowego przyjmujemy, że:

Stan kwantowy (czysty) jest określony przez unormowany wektor z przestrzeni Hilberta układu, a ściśle całą rodzinę takich wektorów różniących się czynnikiem fazowym.

Można to zapisać następująco

$$\psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} = 1, \quad \psi \equiv \psi' = e^{i\alpha}\psi. \tag{3.36}$$

Iloczyn skalarny w przestrzeni Hilberta układu posiada określoną interpretację fizyczną. Jeżeli za pomocą pewnej procedury przygotowujemy układ fizyczny w stanie ψ a układ pomiarowy jest nastawiony na wykrywanie stanu ϕ to prawdopodobieństwo zarejestrowania tego stanu jest równe tzw. *prawdopodobieństwu przejścia*

$$\mathcal{P}(\psi \to \phi) = |\langle\psi|\phi\rangle|^2. \tag{3.37}$$

Tylko gdy dwa stany ϕ i ψ są *ortogonalne*, tzn. $\langle\psi|\phi\rangle = 0$, można je z pewnością od siebie odróżnić. Jest to podstawowa cecha mechaniki kwantowej, różniącą ją od teorii klasycznej. W tej ostatniej stany czyste, czyli punkty w przestrzeni fazowej, są albo identyczne albo całkowicie różne. W mechanice kwantowej identyfikacja stanu układu jest na ogół możliwa jedynie z pewnym prawdopodobieństwem. Ten brak determinizmu ma charakter fundamentalny i nie zależy od praktycznych ograniczeń związanych z dokładnością procesów przygotowania stanu układu i jego pomiaru.

3.4.3 Wielkości mierzalne (obserwable) jako operatory hermitowskie

Zacznijmy od opisu najprostszej obserwabli kwantowej czyli rzutu spinu elektronu na oś z mierzonego w eksperymencie Sterna-Gerlacha. Wiązka elektronów ulega rozszczepieniu na dwie w niejednorodnym polu magnetycznym. Jedna z wiązek odpowiada stanowi spinu elektronu ϕ_1 ("spin w górę") i wartości rzutu spinu $s_z = \frac{\hbar}{2}$, a druga odpowiednio stanowi ϕ_2 ("spin w dół") i wartości rzutu spinu $s_z = -\frac{\hbar}{2}$.

Uogólniając ten schemat przyjmujemy, że kwantową obserwablę A opisuje ciąg ortogonalnych stanów $\{\phi_j\}$ stanowiących bazę w przestrzeni Hilberta układu. Każdemu stanowi ϕ_j odpowiada wartość liczbowa $\{a_j\}$ (załóżmy na razie, że wszystkie te wartości są różne), którą interpretujemy jako zmierzoną wartość obserwabli A gdy urządzenie pomiarowe zarejestruje układ w stanie ϕ_j. Jeśli układ fizyczny, na którym dokonujemy pomiaru obserwabli A został przygotowany w stanie ψ to prawdopodobieństwo, że wynik pomiaru da wartość a_j jest dany przez prawdopodobieństwo przejścia $\mathcal{P}(\psi \to \phi_j) = |\langle\psi|\phi_j\rangle|^2$. Obliczając wartość średnią

obserwabli A w stanie ψ otrzymujemy

$$\langle A\rangle_\psi = \sum_j a_j |\langle\psi|\phi_j\rangle|^2 = \sum_j a_j \langle\psi|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\psi\rangle. \tag{3.38}$$

Pokażemy teraz, że z obserwablą A można stowarzyszyć pewien hermitowski operator $\hat{A}$.

Operatorem na przestrzeni Hilberta nazywamy liniowe odwzorowanie $\hat{B}$ przestrzeni Hilberta w siebie, tzn.

$$\psi \in \mathcal{H}, \quad \hat{B}\psi \in \mathcal{H}, \quad \hat{B}(a\psi + b\phi) = a\hat{B}\psi + b\hat{B}\phi. \tag{3.39}$$

Każdemu operatorowi $\hat{B}$ odpowiada *operator sprzężony hermitowsko* $\hat{B}^\dagger$ zdefiniowany relacją

$$\langle\psi|\hat{B}\phi\rangle = \langle\hat{B}^\dagger\psi|\phi\rangle \tag{3.40}$$

dla każdej pary wektorów ψ i ϕ. W szczególności operator $\hat{B}$ nazywamy *hermitowskim* lub *samosprzężonym* gdy

$$\langle\psi|\hat{B}\phi\rangle = \langle\hat{B}\psi|\phi\rangle \tag{3.41}$$

co zapisujemy jako $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$.

Uwaga

Przedstawione tu definicje są matematycznie bardzo nieprecyzyjne chociaż powszechnie używane w podręcznikach mechaniki kwantowej. Po pierwsze, większość używanych operatorów to operatory nieograniczone, które nie są określone na całej przestrzeni ale na swojej *dziedzinie*. Dziedzina operatora powinna być *gęsta* w $\mathcal{H}$, tzn. każdy wektor z $\mathcal{H}$ może być przybliżany z dowolną dokładnością wektorami z dziedziny. Po drugie, warunek (3.41) oznacza jedynie, że operator jest *symetryczny*, samosprzężoność wymaga spełnienia jeszcze dodatkowych warunków dotyczących dziedziny. Na szczęście samosprzężoność ważnych operatorów dla badanych układów fizycznych została dowiedziona.

Wracając do obserwabli A zdefiniujmy pewien operator $\hat{A}$ następującą formułą

$$\hat{A}\psi = \sum_j a_j \langle\phi_j|\psi\rangle\phi_j. \tag{3.42}$$

Wykorzystując definicję (3.42) i własności iloczynu skalarnego otrzymujemy następujące tożsamości

$$\langle\phi|\hat{A}\psi\rangle = \sum_j a_j \langle\phi_j|\psi\rangle\langle\phi|\phi_j\rangle = \langle\hat{A}\phi|\psi\rangle, \tag{3.43}$$

co oznacza, że operators $\hat{A}$ jest hermitowski. Podobnie, bezpośrednim rachunkiem, wykorzystując fakt, że $\{\phi_j\}$ jest bazą w przestrzeni Hilberta wyprowadzamy następujące relacje określające *wektory własne* i *wartości własne* operatora $\hat{A}$

$$\hat{A}\phi_j = a_j\phi_j. \tag{3.44}$$

Zbiór wartości własnych $\{a_j\}$ nazywamy *widmem operatora.*

Podsumowując, możemy przyjąć następujące założenie:

Każdej wielkości mierzalnej A przyporządkowujemy operator hermitowski $\hat{A}$ taki, że jego wartości własne a_j są możliwymi wynikami pomiarów, a wektory własne ϕ_j, tworzące bazę w przestrzeni Hilberta, opisują stany, w których wartość obserwabli A jest ściśle określona.

Prawdopodobieństwo otrzymania wartości a_j w wyniku pomiaru na układzie przygotowanym w stanie ψ wynosi $|\langle\phi_j|\psi\rangle|^2$ a wartość średnią obserwabli A daną wzorem (3.38) możemy zapisać używając operatora $\hat{A}$

$$\langle A\rangle_\psi = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle. \tag{3.45}$$

Zauważmy, że formuła (3.45) jest abstrakcyjnym odpowiednikiem używanych poprzednio formuł (2.8) i (2.9). Od tej chwili będziemy utożsamiać kwantową obserwablę z odpowiadającym jej operatorem hermitowskim $\hat{A}$.

Widmo ciągłe i zdegenerowane

Przedstawiony powyżej formalizm dotyczy obserwabli, dla których możliwe wyniki pomiarów tworzą dyskretny zbiór wartości lub innymi słowy widmo operatora $\hat{A}$ jest dyskretne. Jednak rozważane przykłady operatorów Hamiltona pokazały istnienie widma ciągłego, dla którego istnieją formalne rozwiązania zagadnienia własnego ale wektory własne dane są przez funkcje falowe nie należące do przestrzeni Hilberta. Istnieje zaawansowana matematycznie teoria takich operatorów, ale my będziemy raczej starali się obejść te trudności. W szczególności często wystarczy ograniczyć się do tej części przestrzeni Hilberta, na której dany operator, np. hamiltonian, ma widmo dyskretne. Inna metoda stosowana dla układów cząstek polega na zamknięciu takiego układu w skończonej objętości co prowadzi do dyskretnego widma ważnych obserwabli.

Często zdarza się, że wartości własne powtarzają się, czyli jednej wartości własnej odpowiada wiele wektorów własnych. Mówimy wtedy, że widmo operatora jest *zdegenerowane.* Można to uwzględnić zakładając, że indeks "j" numeruje różne wartości własne a_j a dodatkowy indeks m opisuje degenerację. Wtedy równanie (3.44) zastępujemy równaniem

$$\hat{A}\phi_{jm} = a_j\phi_{jm}, \tag{3.46}$$

a zbiór wektorów $\{\phi_{jm}\}$ stanowi bazę w przestrzeni Hilberta. Łatwo sprawdzić, że każda superpozycja postaci $\sum_m c_m\phi_{jm}$ jest także wektorem własnym do wartości własnej a_j co oznacza, że wybór bazy wektorów własnych jest w przypadku degeneracji widma niejednoznaczny. Prawdopodobieństwo otrzymania wartości a_j w wyniku pomiaru na układzie przygotowanym w stanie ψ wynosi teraz $\sum_m |\langle\phi_{jm}|\psi\rangle|^2$, ale formuła na wartość średnią (3.45) nie ulega zmianie.

3.4.4 Obserwable współmierzalne

Załóżmy teraz, że mamy dwie obserwable opisane przez operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$, które *komutują* tzn.

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}. \tag{3.47}$$

Biorąc wektor $\psi_j = B\phi_j$, gdzie ϕ_j jest wektorem własnym $\hat{A}$ i wykorzystując (3.47) otrzymujemy

$$\hat{A}\psi_j = (\hat{A}\hat{B})\phi_j = \hat{B}(\hat{A}\phi_j) = a_j\hat{B}\phi_j = a_j\psi_j, \tag{3.48}$$

co oznacza, że ψ_j jest wektorem własnym operatora $\hat{A}$ do wartości własnej a_j. Stąd wynika, że ψ_j jest postaci $b_j\phi_j$ co ostatecznie daje

$$\psi_j = \hat{B}\phi_j = b_j\phi_j, \tag{3.49}$$

czyli $\hat{A}$ i $\hat{B}$ posiadają tę samą bazę unormowanych wektorów własnych. Dla stanów opisanych wspólnymi wektorami własnymi obie obserwable mają ściśle określone wartości i nazywamy je *współmierzalnymi*.

3.4.5 Ogólna zasada nieoznaczoności

Rozważmy teraz dwie obserwable opisane przez niekomutujące operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$. Ich komutator można zapisać w postaci

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad \hat{C}^\dagger = \hat{C}. \tag{3.50}$$

Dla ustalonego ale dowolnie wybranego stanu ψ możemy zdefiniować nowe operatory hermitowskie $\hat{A}' = \hat{A} - \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle$ i $\hat{B}' = \hat{B} - \langle\psi|\hat{B}\psi\rangle$ spełniające ten sam warunek komutacji, tj,

$$[\hat{A}', \hat{B}'] = i\hat{C}. \tag{3.51}$$

Zdefiniujmy teraz nieujemną funkcję rzeczywistego parametru a i wykorzystamy dla jej obliczenia relację (3.51)

$$\begin{aligned} 0 \leqslant F(a) &= \|(a\hat{A}' - i\hat{B}')\psi\|^2 = \langle\psi|(a\hat{A}' + i\hat{B}')(a\hat{A}' - i\hat{B}')\psi\rangle \\ &= \langle\psi|(a^2\hat{A}'^2 + a\hat{C} + \hat{B}'^2)\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}'^2\psi\rangle a^2 + \langle\psi|\hat{C}\psi\rangle a + \langle\psi|\hat{B}'^2\psi\rangle. \end{aligned} \tag{3.52}$$

Aby powyższa funkcja kwadratowa była nieujemna nie mogą istnieć rzeczywiste rozwiązania równania kwadratowego $F(a) = 0$. Oznacza to, że musi być spełniona następująca nierówność

$$\langle\psi|\hat{C}\psi\rangle^2 - 4\langle\psi|\hat{A}'^2\psi\rangle\langle\psi|\hat{B}'^2\psi\rangle \leqslant 0. \tag{3.53}$$

Zauważmy teraz, że $\langle\psi|\hat{A}'^2\psi\rangle$ i $\langle\psi|\hat{B}'^2\psi\rangle$ to dyspersje obserwabli $\hat{A}$ i $\hat{B}$ w stanie ψ. Wprowa-

dzając standardowe oznaczenia na średnie odchylenia kwadratowe

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle\psi|(\hat{A} - \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle)^2\psi\rangle}, \quad \Delta B \equiv \sqrt{\langle\psi|(\hat{B} - \langle\psi|\hat{B}\psi\rangle)^2\psi\rangle} \tag{3.54}$$

możemy nierówność (3.53) przekształcić do postaci *ogólnej zasady nieoznaczoności*

$$\Delta A \cdot \Delta B \geqslant \frac{1}{2}|\langle\psi|\hat{C}\psi\rangle|. \tag{3.55}$$

W szczególności dla składowych położenia i pędu: $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \hat{p}_x$, wykorzystując relacje komutacji $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, widzimy, że nierówność (3.55) implikuje znaną nam już zasadę nieoznaczoności Heisenberga (2.38).

3.5 Metody przybliżone wyznaczania stanów własnych i energii hamiltonianów

Najważniejszą obserwablą układu fizycznego jest energia opisana przez operator Hamiltona $\hat{H}$ co powoduje, że podstawowym zadaniem formalizmu mechaniki kwantowej jest znajdowanie rozwiązań zagadnienia własnego

$$\hat{H}\phi_j = E_j\phi_j. \tag{3.56}$$

Obliczone energie własne i funkcje własne można porównać z wynikami doświadczalnymi. Dla układów oddziałujących z promieniowaniem elektromagnetycznym widma emisji i absorpcji dostarczają bezpośrednich informacji o różnicach energii $E_j - E_k$ a znajomość funkcji własnych pozwala określić rozkład ładunku elektrycznego i w ten sposób opisać np. kształt molekuły.

Znając rozwiązanie zagadnienia własnego (3.56) możemy również przewidzieć ewolucję układu. Przyjmując, że w chwili początkowej t_0 stan układu jest następującą superpozycją stanów własnych hamiltonianu

$$\psi(t_0) = \sum_j c_j\phi_j, \tag{3.57}$$

to stan ten w chwili t jest dany przez (porównaj z (2.23))

$$\psi(t) = \sum_j c_j e^{-\frac{i}{\hbar}E_j(t-t_0)}\phi_j. \tag{3.58}$$

Ścisłe rozwiązania zagadnienia własnego (3.56) są możliwe dla niewielu prostych modeli jak cząstka swobodna, oscylator harmoniczny czy atom wodoru. Z tego powodu konieczne jest rozwinięcie metod przybliżonych, z których poznamy dwie najczęściej stosowane.

3.5.1 Rachunek zaburzeń

Metodę tę stosujemy w przypadku gdy Hamiltonian układu jest sumą dwóch operatorów

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{3.59}$$

gdzie $\hat{H}_0$ jest względnie prostym hamiltonianem o niezdegenerowanych energiach, dla którego potrafimy rozwiązać zagadnienie własne

$$\hat{H}_0\,\phi_j^{(0)} = E_j^{(0)}\phi_j^{(0)}, \tag{3.60}$$

a $\lambda\hat{V}$ jest traktowane jako "zaburzenie" charakteryzowane "małym" parametrem $\lambda << 1$. Poszukiwanymi wielkościami są teraz energie własne i stany własne $\hat{H}$ spełniające równanie własne

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})\phi_j = E_j\phi_j. \tag{3.61}$$

Przedstawiamy je w postaci szeregów potęgowych względem parametru λ

$$\phi_j = \phi_j^{(0)} + \lambda\phi_j^{(1)} + \lambda^2\phi_j^{(2)} + \cdots, \tag{3.62}$$

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \cdots. \tag{3.63}$$

Dla większości zastosowań wystarczy ograniczyć się do pierwszego przybliżenia dla funkcji falowej i drugiego przybliżenia dla energii co nazywamy zwykle *przybliżeniem drugiego rzędu.* Możemy je wyznaczyć podstawiając $\phi_j = \phi_j^{(0)} + \lambda\phi_j^{(1)}$ i $E_j = E_j^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)}$ do równania (3.61) a następnie przyrównać wyrazy przy λ i λ^2

$$\hat{H}_0\phi_j^{(1)} + \hat{V}\phi_j^{(0)} = E_j^{(0)}\phi_j^{(1)} + E_j^{(1)}\phi_j^{(0)}, \tag{3.64}$$

$$\hat{V}\phi_j^{(1)} = E_j^{(1)}\phi_j^{(1)} + E_j^{(2)}\phi_j^{(0)}. \tag{3.65}$$

Zauważmy, że aby z dokładnością do wyrazów rzędu $\mathcal{O}(\lambda^2)$ funkcja falowa $\phi_j = \phi_j^{(0)} + \lambda\phi_j^{(1)}$ była unormowana musi zachodzić

$$\langle\phi_j^{(0)}|\phi_j^{(1)}\rangle = 0, \tag{3.66}$$

a tym samym

$$\phi_j^{(1)} = \sum_{k\neq j}\langle\phi_k^{(0)}|\phi_j^{(1)}\rangle\phi_k^{(0)}. \tag{3.67}$$

Mnożąc skalarnie przez $\phi_j^{(0)}$ obie strony równania (3.64) i wykorzystując (3.66) możemy obliczyć poprawkę pierwszego rzędu do energii

$$E_j^{(1)} = \langle\phi_j^{(0)}|\hat{V}\phi_j^{(0)}\rangle, \tag{3.68}$$

która jest równa średniej energii zaburzenia w stanie niezaburzonym. Następnie mnożymy skalarnie obie strony równania (3.64) przez $\phi_k^{(0)}$ dla $k \neq j$ co pozwala obliczyć iloczyn skalarny $\langle\phi_k^{(0)}|\phi_j^{(1)}\rangle$, który wstawiamy do równania (3.67) otrzymując pierwszą poprawkę do funkcji falowej

$$\phi_j^{(1)} = \sum_{k\neq j}\frac{\langle\phi_k^{(0)}|\hat{V}\phi_j^{(0)}\rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}\,\phi_k^{(0)}. \tag{3.69}$$

Ostatecznie w równaniu (3.65) podstawiamy (3.68) i (3.69) a następnie mnożymy skalarnie przez $\phi_j^{(0)}$ co pozwala obliczyć drugą poprawkę do energii

$$E_j^{(2)} = \sum_{k \neq j} \frac{|\langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{3.70}$$

Poniższe formuły podsumowują rozwiązanie zagadnienia własnego w drugim rzędzie rachunku zaburzeń

$$\phi_j \simeq \phi_j^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq j} \frac{\langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} \phi_j^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \, \phi_k^{(0)}. \tag{3.71}$$

$$E_j \simeq E_j^{(0)} + \lambda \langle \phi_j^{(0)} | \hat{V} \phi_j^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq j} \frac{|\langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{3.72}$$

Przedstawiona metoda wymaga założenia, że widmo niezaburzonego hamiltonianu jest niezdegenerowane, w przeciwnym wypadku w formułach (3.71) i (3.72) pojawi się dzielenie przez zero.

Przypadek zdegenerowanych poziomów

Przyjmijmy teraz, że poziom energetyczny $E_j^{(0)}$ jest M-krotnie zdegenerowany tzn. istnieje M ortonormalnych stanów $\phi_{jm}, m = 1, 2, ..., M$ takich, że

$$\hat{H}_0 \phi_{jm} = E_j \phi_{jm}. \tag{3.73}$$

Rozważając teraz jedynie wektory postaci

$$\psi = \sum_{m=1}^{M} c_m \phi_{jm} \tag{3.74}$$

możemy znaleźć nowy ortonormalny układ wektorów

$$\psi^{(n)} = \sum_{m=1}^{M} c_m^n \phi_{jm}, \tag{3.75}$$

dla którego macierz hermitowska $M \times M$ dana wzorem

$$H_{mn} = \langle \psi^{(m)} | \hat{H} \psi^{(n)} \rangle = E_j^{(0)} \delta_{mn} + \lambda \langle \psi^{(m)} | \hat{V} \psi^{(n)} \rangle \tag{3.76}$$

będzie macierzą diagonalną czyli

$$H_{mn} = E_{jm}^{(1)} \delta_{mn}. \tag{3.77}$$

Jej wartości własne $E_{jm}^{(1)}$, zwykle niezdegenerowane, będą mogły być użyte dla obliczenia poprawek (3.68), (3.70) w drugim rzędzie rachunku zaburzeń.

Przedstawiona tu metoda perturbacyjna będzie zastosowana do konkretnych układów kwantowych w następnych rozdziałach.

3.5.2 Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna jest szczególnie skuteczna przy znajdowaniu energii stanu podstawowego układu kwantowego. Nie wymaga ona istnienia małego parametru i dlatego pozwala znaleźć przybliżone rozwiązania w sytuacjach gdy metoda perturbacyjna zawodzi. Stosuje się ją w przypadku wielo-elektronowych atomów, silnie oddziałujących elektronów, czy też do opisu stanu podstawowego nadprzewodnika (teoria BCS).

Punktem wyjścia metody wariacyjnej jest formuła dla średniej energii układu w dowolnym stanie ψ

$$E(\psi) = \langle\psi|\hat{H}\psi\rangle = E_0|c_0|^2 + E_1|c_1|^2 + E_2|c_2|^2 + \cdot \tag{3.78}$$

gdzie $E_0 \leqslant E_1 \leqslant E_2...$ to energie własne hamiltonianu $\hat{H}$ uporządkowane w ciąg niemalejący a c_j to współczynniki rozwinięcia stanu ψ w bazie stanów własnych $\hat{H}$

$$\psi = c_0\phi_0 + c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdot, \quad \sum_j |c_j|^2 = 1. \tag{3.79}$$

Oczywiście, zawsze zachodzi nierówność

$$E(\psi) \geqslant E_0, \tag{3.80}$$

a równość $E(\psi) = E_0$ jest osiągana dla $\psi = \phi_0$.

Ponieważ znalezienie minimum $E(\psi)$ w całym zbiorze stanów jest zwykle niewykonalne możemy próbować ograniczyć poszukiwania do pewnej rodziny *stanów próbnych* $\psi[\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r]$ parametryzowanych zbiorem ciągłych parametrów $\{\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r\}$. Znajdujemy minimum funkcji

$$\mathcal{E}[\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r] \equiv E(\psi[\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r]) \tag{3.81}$$

rozwiązując układ równań

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_k}\mathcal{E}[\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r] = 0, \quad k = 1, 2, ..., r, \tag{3.82}$$

z którego otrzymujemy optymalne parametry $\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, ..., \tilde{\lambda}_r$.

Minimalna wartość średniej energii $\tilde{E}_0 \equiv \mathcal{E}[\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, ..., \tilde{\lambda}_r]$ *i odpowiadająca jej funkcja falowa* $\tilde{\phi}_0 \equiv \psi[\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, ..., \tilde{\lambda}_r]$ *są przybliżeniami energii stanu podstawowego* E_0 *i jego funkcji falowej* ϕ_0.

Słabością metody wariacyjnej jest to, że jedyną pewną informacją jest nierówność $\tilde{E}_0 \geqslant E_0$, tzn. metoda daje zawsze ograniczenie z góry dla energii stanu podstawowego. Z drugiej strony ograniczenie z góry bywa często wystarczające gdy interesuje nas np. istnienie stabilnej molekuły utworzonej z danego układu atomów lub jonów. Na ile przybliżenie oparte na metodzie wariacyjnej jest dokładne zależy od właściwego wyboru rodziny funkcji próbnych. Przy tym wyborze niezwykle ważna jest intuicja fizyczna, uwzględnienie symetrii problemu a także mocy obliczeniowej jaką dysponujemy. Współczesne metody obliczeniowe pozwalają używać funkcji

próbnych parametryzowanych przez tysiące a nawet miliony parametrów co często pozwala osiągnąć zdumiewającą dokładność testowaną w bardzo precyzyjnych eksperymentach.

Metodą wariacyjną można również poszukiwać przybliżonych energii i funkcji falowych stanów wzbudzonych. Należy wtedy przy wyborze rodziny stanów próbnych uwzględnić fakt, że powinny być one ortogonalne do wszystkich stanów własnych o niższych energiach.

Rozdział 4

Teoria budowy atomu

W rozdziale tym pokażemy jak mechanika kwantowa pozwala szczegółowo wyjaśnić widma atomowe oraz zrozumieć własności chemiczne pierwiastków w szczególności okresowość tych własności (tablica Mendelejewa). Oczywiście dokładna analiza wymaga zastosowania złożonych metod numerycznych, jednak jakościowy opis jest możliwy gdy wykorzystamy własności najprostszego, ściśle rozwiązywalnego modelu atomu wodoru.

4.1 Atom wodoru

Naszym celem jest znalezienie energii własnych i funkcji własnych odpowiadających związanym stanom atomu wodoru. Podobnie jak dla studni potencjału stany o energii ujemnej będą stanami związanymi, a stany o energiach dodatnich odpowiadają ciągłej części widma i są nieunormowanymi stanami rozproszeniowymi. Wygodniej jest rozważać najpierw ogólniejszy model ruchu cząstki w potencjale o symetrii sferycznej a następnie jon wodoropodobny czyli elektron w polu jądra o ładunku Ze.

4.1.1 Ruch w polu o symetrii sferycznej

Rozważamy ruch cząstki o masie m w polu potencjału o symetri sferycznej $U(r)$. Zagadnienie własne dla odpowiedniego hamiltonianu ma postać

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)\Big]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \tag{4.1}$$

Ze względu na symetrię problemu wygodniej jest zamienić współrzędne kartezjańskie (x, y, z) na współrzędne sferyczne (r, θ, ϕ) i używać funkcji falowej $\psi(r, \theta, \phi)$. Pamiętamy, że zachodzi związek między tymi współrzędnymi

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad x = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{4.2}$$

oraz elementami objętości

$$d^3\mathbf{r} \equiv dx\,dy\,dz = r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\phi. \tag{4.3}$$

Wykorzystując (4.2) można znaleźć postać operatora Laplace'a we współrzędnych sferycznych

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\Big[\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]. \tag{4.4}$$

Podobnie można pokazać, że fragment operatora Laplace'a zależny od kątów jest związany z operatorem kwadratu momenty pędu zdefiniowanym przez (3.16)

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]. \tag{4.5}$$

Operator (4.5) zawiera kwadrat operatora $\hat{L}_z$, który we współrzędnych sferycznych ma prostą postać

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{4.6}$$

Zauważmy, że z postaci operatora Hamiltona $\hat{H}$ w równaniu (4.1) wynika, że komutuje on zarówno z $\hat{\mathbf{L}}^2$ jak i z $\hat{L}_z$ co jest konsekwencją symetrii $\hat{H}$ względem obrotów. Te trzy komutujące obserwable wyznaczą nam bazę wektorów własnych dla rozważanego układu.

Struktura przedstawionych powyżej operatorów sugeruje następującą postać funkcji własnych z rozdzielonymi zmiennymi

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)F(\theta)\Phi(\phi). \tag{4.7}$$

O funkcji $\Phi(\phi)$ zakładamy, że jest funkcją własną operatora $\hat{L}_z$ tzn.

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = \hbar m\Phi(\phi). \tag{4.8}$$

Rozwiązania równania własnego (4.8) spełniające warunek periodyczności $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ mają postać

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm1, \pm2, ... \tag{4.9}$$

Dalej poszukujemy funkcji własnych operatora $\hat{\mathbf{L}}^2$ w postaci $Y(\theta,\phi) = F(\theta)\Phi_m(\phi)$ co, po wykorzystaniu postaci (4.5) oraz równań (4.8) i (4.9), prowadzi do równania własnego dla $F(\theta)$

$$\Big[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Big]F(\theta) = \lambda F(\theta). \tag{4.10}$$

Równanie to jest dobrze znane i wiadomo, że posiada rozwiązania, które nie są osobliwe dla $\theta = 0, \pi$ wyłącznie gdy spełnione są dwa warunki

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, .., \quad \text{oraz} \quad m = -l, -l+1, ..., l. \tag{4.11}$$

Odpowiednie funkcje własne dane są przez tzw. *stowarzyszone funkcje Legendre'a* od zmiennej $\cos\theta$ oznaczane przez $P_l^{|m|}(cos\theta)$. Po odpowiednim unormowaniu łączne funkcje własne dla

operatorów $\hat{\mathbf{L}}^2$ i $\hat{L}_z$ nazywane *harmonikami sferycznymi* i oznaczane przez $Y_{lm}(\theta,\phi)$ mają postać

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(cos\theta) e^{im\phi}, \tag{4.12}$$

gdzie N_{lm} jest czynnikiem normalizacyjnym, który wraz z własnościami funkcji Legendre'a zapewnia relacje ortonormalności

$$\int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, \overline{Y_{lm}(\theta,\phi)} Y_{l'm'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'} \, \delta_{mm'}. \tag{4.13}$$

Liczby kwantowe l i m nazywamy odpowiednio *orbitalną liczbą kwantową* i *magnetyczną liczbą kwantową*. Ta druga nazwa staje się jasna gdy rozważa się wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na stany atomu.

W ostatnim kroku podstawiamy funkcję falową postaci $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$ do równania (4.1) z operatorem Laplace'a (4.4) otrzymując następujące równanie własne dla $R(r)$

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\Big) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r)\Big] R(r) = E R(r). \tag{4.14}$$

Zauważmy, że operator po lewej stronie równania (4.14) jest operatorem energii. Składa się on z operatora energii kinetycznej w ruchu radialnym zawierającego pochodne po r, energii potencjalnej $U(r)$ i "potencjału siły odśrodkowej" $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$.

Pamiętamy, że $\hbar^2 l(l+1)$ to możliwe wartości kwadratu momentu pędu w mechanice kwantowej. Widzimy teraz analogie z klasycznym opisem ruchu w polu o symetrii sferycznej, dla którego hamiltonian ma postać (patrz wykład z mechaniki teoretycznej)

$$H = \frac{1}{2m}\Big[p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2\Big] + U(r) \tag{4.15}$$

a dzięki zasadzie zachowania momentu pędu $p_\phi = L$ może być zapisany jako

$$H = \frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r). \tag{4.16}$$

Równanie (4.14) może być rozwiązane ściśle tylko dla nielicznych przykładów $U(r)$ w tym dla potencjału Coulomba.

4.1.2 Jon wodoropodobny

Rozważamy ruch pojedynczego elektronu w polu kulombowskim jądra o ładunku Ze

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{4.17}$$

Wprowadzamy bezwymiarowe wielkości

$$\rho = \frac{r}{a_0} \tag{4.18}$$

oraz

$$\lambda = -\frac{8\pi\epsilon_0 a_0 E}{e^2}, \tag{4.19}$$

gdzie a_0 jest *promieniem Bohra* równym promieniowi najniższej orbity w modelu Bohra

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} m. \tag{4.20}$$

Wprowadzając nową zmienną ρ możemy równanie (4.14) z potencjałem kulombowskim (4.17) przekształcić do postaci

$$\Big[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{(l+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - \lambda\Big] R(\rho) = 0. \tag{4.21}$$

Równanie to można ściśle rozwiązać badając najpierw jego asymptotyczną postać dla małych i dużych ρ co sugeruje postać rozwiązania. Następnie wybieramy te rozwiązania, które mogą być unormowane. Nie będziemy przedstawiać tu pełnej analizy tego problemu ale podamy jedynie końcowy wynik. Jak należało się spodziewać dla ujemnych energii ($\lambda > 0$) istnieją stany związane numerowane *radialną liczbą kwantową* $n_r = 0, 1, 2, ...$ Parametr λ (a stąd i energia) może przyjmować wyłącznie dyskretne wartości określone równaniem

$$n_r + l + 1 - \frac{Z}{\sqrt{\lambda}} = 0. \tag{4.22}$$

Dozwolone wartości energii są zgodnie z (4.19) dane wzorem

$$E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2} \tag{4.23}$$

gdzie

$$n = n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{4.24}$$

jest nazywana *główną liczbą kwantową*.

Zauważmy, że wzory na dozwolone energie a także określające liczby liczby kwantowe l, n_r, n i ich związki są identyczne jak te otrzymane dla modelu Bohra z regułami kwantyzacji Bohra-Sommerfelda, które były omawiane na ćwiczeniach.

Podamy teraz pełny wzór na funkcje własne jonu wodoropodobnego indeksowane liczbami kwantowymi n, l, m:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} Y_{lm}(\theta, \phi) \Big(\frac{2Zr}{na_0}\Big)^l \exp\{-Zr/na_0\} L_{n+1}^{2l+1}(2Zr/na_0) \tag{4.25}$$

gdzie L_{n+1}^{2l+1} to *stowarzyszony wielomian Laguerre'a* stopnia $n+1$ a N_{nl} jest stałą normującą. W szczególności stan podstawowy jest dany przez funkcję falową

$$\psi_{000}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\{-Zr/na_0\}. \tag{4.26}$$

W wielu podręcznikach można znaleźć konkretne wyrażenia dla funkcji falowych (4.25) a także rysunki pokazujące ich przebieg dla niewielkich wartości liczb kwantowych. Obecnie istnieją też strony WWW (hasło *hydrogen wave functions*) pokazujące trójwymiarowe wizualizacje dla gęstości prawdopodobieństwa tych stanów. Pozwalają one wyrobić sobie "kwantową intuicję" istotnie różną od klasycznego obrazka elektronu poruszającego się po orbicie wokół jądra.

Istotną cechą widma energii dla jonu wodoropodobnego jest jego degeneracja. Po pierwsze dla danej wartości l istnieje $2l+1$ stanów o tej samej energii ale różnych magnetycznych liczbach kwantowych $m = -l, -l+1, ..., l-1, l$. Ta degeneracja wynika z symetrii układu względem obrotów i zachodzi dla każdego potencjału $U(r)$. Potencjał Coulomba posiada dodatkową ukrytą *dynamiczną symetrię*, która powoduje, że energia stanu ψ_{nlm} zależy wyłącznie od głównej liczby kwantowej $n > l$. Daje to stopień degeneracji

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2. \tag{4.27}$$

Pamiętając jeszcze o spinie elektronu, którego nie uwzględniliśmy, otrzymamy $2n^2$-krotną degenerację poziomów.

Wracając do atomu wodoru ($Z = 1$) możemy znaleźć energię stanu podstawowego $E_0 = -13,59eV$, równą energii jonizacji a także wyjaśnić obserwowane widma emisji wodoru. Okazuje się jednak, że niezwykła precyzja pomiarów spektroskopowych pozwala wykryć szereg odstępstw od przedstawionych powyżej wyników.

4.1.3 Poprawki do energii atomu wodoru

Równanie Schródingera dla atomu wodoru daje jedynie przybliżone wartości energii gdyż nie uwzględnia szeregu efektów, które teraz pokrótce omówimy.

Skończona masa jądra

Aby uwzględnić fakt, że elektron i jądro krążą wokół wspólnego środka masy należy potraktować parametr m w równaniu Schrödingera jako masę zredukowaną układu elektron - proton

$$m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = 0,9995 m_e, \tag{4.28}$$

gdzie m_e to masa elektronu a m_p masa protonu. W przypadku izotopu wodoru - deuteru - należy w przybliżeniu wziąć zamiast m_p wartość $2m_p$. Ta zależność widma od masy jądra pozwala wyznaczyć procentową zawartość deuteru w gazowym wodorze.

Struktura subtelna poziomów

Równanie Schrödingera jest równaniem nierelatywistycznym, dlatego też należy się spodziewać, że efekty relatywistyczne w ruchu elektronów wprowadzą niewielkie poprawki do energii stanów własnych atomów. W przypadku jonu wodoropodobnego można wykorzystać relaty-

wistyczne równanie Diraca dla elektronu w polu kulombowskim, które jest w tym przypadku ściśle rozwiązywalne. Można też wykorzystać ogólniejszą systematyczna metodę uwzględniania poprawek relatywistycznych proporcjonalnych do kolejnych parzystych potęg bezwymiarowego parametru α zwanego *stałą struktury subtelnej*[1]

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \tag{4.29}$$

Poprawka najniższego rzędu do energii stanów jonu wodoropodobnego wynosi

$$\Delta E_{nj} = -\frac{\alpha^4 Z^4}{2n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right) \tag{4.30}$$

gdzie $j = l \pm \frac{1}{2}$ oznacza całkowity moment pędu elektronu będący sumą orbitalnego momentu pędu i spinu (znak + odpowiada równoległemu ustawieniu obu momentów, znak − antyrównoległemu). Została więc usunięta początkowa $2n^2$ - krotna degeneracja poziomów energetycznych wynikająca z formuł (4.23) i (4.27). W dalszym ciągu pozostaje $2j+1$ -krotna degeneracja energii ze względu na liczbę kwantową $j = l \pm 1/2$. Rozszczepienie poziomów związne ze względnym ustawieniem momentu orbitalnego i spinu elektronu przypisujemy *oddziaływaniu spin-orbita* i nazywamy *strukturą subtelną* poziomu.

Przesunięcie Lamba

Poziomy energetyczne atomu wodoru opisane liczbami kwantowymi $(n = 2, l = 0, j = l+1/2 = 1/2)$ i $(n = 2, l = 1, j = l - 1/2 = 1/2)$ powinny mieć tę samą energię nawet po uwzględnieniu poprawek relatywistycznych prowadzących do struktury subtelnej. Jednak już w roku 1947 Lamb i Retherford stwierdzili doświadczalnie, że poziomy te są przesunięte względem siebie o wartość energii rzędu 10% wartości rozszczepienia związanego ze strukturą subtelną. Wyjaśnienie tego efektu, zwanego *przesunięciem Lamba*, daje dopiero *elektrodynamika kwantowa.*

W elektrodynamice kwantowej klasyczny potencjał kulombowski jądra jest zastąpiony oddziaływaniem pomiędzy ładunkami, w którym pośredniczą kwanty promieniowania elektromagnetycznego, czyli fotony. Ten w pełni kwantowy obraz oddziaływań prowadzi do modyfikacji efektywnego potencjału Coulomba co ostatecznie daje zdumiewająca zgodność teorii z doświadczeniem.

Struktura nadsubtelna poziomów

Ostatnią mierzalną poprawką do energii atomu wodoru jest uwzględnienie oddziaływania między jądrowym momentem magnetycznym a momentem magnetycznym elektronu. Ze względu na znaczną masę jądra jego moment magnetyczny jest znacznie mniejszy od momentu magnetycznego elektronu i rozszczepienie poziomów wynikające z ich oddziaływania jest około tysiąc razy mniejsze niż to związane z oddziaływania spin - orbita. Rozszczepienie to nazywamy *strukturą nadsubtelną* i jest oczywiście obserwowane także dla innych atomów.

[1]Energie otrzymane z równania Schrödingera są proporcjonalne do α^2 (patrz (4.23)).

4.1.4 Oznaczenia poziomów w spektroskopii atomowej

Na przykładzie atomu wodoru możemy zilustrować oznaczenia dla poziomów energetycznych, które są ogólnie przyjęte w spektroskopii atomowej. Są nieco dziwaczne, gdyż wprowadzono je w czasach gdy natura linii widmowych atomu nie była jeszcze znana. Podstawą do tej identyfikacji jest liczba kwantowa odpowiadająca orbitalnemu momentowi pędu - l. I tak stany z $l = 0$ oznaczamy literą "s" od słowa *sharp* ("linie ostre"), stany z $l = 1$ literą "p" od słowa *principal* ("linie główne"), stany z $l = 2$ literą "d" od słowa *diffusive* ("linie rozmyte"), stany z $l = 3$ literą "f" od słowa *fundamental* ("linie fundamentalne"), a dalej już zgodnie z porządkiem alfabetycznym - g, h, ... itd. Następnie główną liczbę kwantową n umieszczamy przed literą $s, p, ..$ a jako indeks dodajemy wartość całkowitwgo momentu pędu. I tak np. oznaczenie $2p_{1/2}$ oznacza stan o liczbach kwantowych $n = 2, l = 1, j = l - 1/2 = 1/2$.

Dla atomów wieloelektronowych oznaczenie poziomów jest znacznie bardziej skomplikowane. Z jednej strony układ oddziałujących ze sobą elektronów stanowi całość i powinien być opisywany liczbami kwantowymi L, S, J, które odnoszą się do momentów pędu (orbitalnego, spinowego i całkowitego) powstałych przez dodanie przyczynków pochodzących od wszystkich elektronów. Z drugiej strony z dobrym przybliżeniem jest zachowany obraz stanów pojedynczego elektronu obsadzanych kolejno przez elektrony atomu zgodnie z zakazem Pauliego. Wtedy np. symbol $1s2p\,^3P_0$ oznacza stan atomu helu, w którym $L = S = 1, J = 0$ a dwa elektrony znajdują się w stanach $1s$ i $2p$. Górny indeks "3" oznacza tzw. *krotność termu* daną przez $2S + 1$.

4.1.5 Dodawanie momentów pędu

Dla układów o symetrii sferycznej, takich jak atomy, całkowity moment pędu jest zachowywany. Składa on się z orbitalnych i spinowych momentów elektronów a także, np. do opisu struktury nadsubtelnej, należy uwzględnić spin jądra. Musimy więc umieć opisywać stany układów złożonych o różnych możliwych momentach pędu posługując się pojęciem sumy momentów pędów.

Opiszemy teraz bardzo pobieżnie sposób dodawania dwóch momentów pędu pamiętając, że kompletny opis tego zagadnienia wymagałby znajomości teorii reprezentacji grup dla grupy obrotów.

Załóżmy, że stany pierwszego układu opisane są funkcjami własnymi $\psi^{(1)}_{j_1,m_1}$ operatora momentu pędu $\hat{\mathbf{J}}^{(1)}$ a dla drugiego układu funkcjami własnymi $\psi^{(2)}_{j_2m_2}$ operatora momentu pędu $\hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ Wartości j_1, j_2 są ustalone i mogą być zarówno całkowite (moment orbitalny) jak i ułamkowe (moment orbitalny i spinowy). Odpowiedni zbiór $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ stanów układu złożonego składa się z iloczynów funkcji falowych $\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(2)}_{j_2m_2}$. Ponieważ jednak to całkowity moment pędu $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)}$ jest zachowany to jego funkcje własne należy stosować do opisu układu złożonego. Zamiast funkcji produktowych używamy ich kombinacji liniowych ψ_{jm}, które są funkcjami własnymi $\hat{\mathbf{J}}^2$ i $\hat{J}_z$ do wartości własnych $\hbar^2 j(j+1)$ i $\hbar m$, $(m = -j, -j+1, ..., j)$. Możliwe wartości

j są dane przez nierówność

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2 \tag{4.31}$$

Liczba nowych funkcji ψ_{jm} powinna być taka sama jak liczba funkcji produktowych co łatwo sprawdzić gdyż

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1). \tag{4.32}$$

Współczynniki rozwinięcia funkcji falowych ψ_{jm} w bazie funkcji produktowych $\psi^{(1)}_{j_1m_1}\psi^{(1)}_{j_2m_2}$ noszą nazwę *współczynników Clebscha-Gordona* i można je znaleźć w podręcznikach.

4.2 Tablica Mendelejewa

Jednym z największych sukcesów mechaniki kwantowej było wyjaśnienie okresowej zmienności chemicznych właściwości pierwiastków odkrytej przez Mendelejewa.

Atom o liczbie atomowej Z posiada Z elektronów przyciąganych przez potencjał kulombowski jądra i poddanych wzajemnemu odpychaniu. Znalezienie przybliżonych wartości energii stanu podstawowego atomu wielo-elektronowego wymaga bardzo zaawansowanych metod numerycznych. Jednak nawet bardzo grube przybliżenie, które tu zastosujemy, pozwoli nam przynajmniej jakościowo wyjaśnić własności chemiczne zawarte w tablicy Mendelejewa, której współczesną wersję opracował Niels Bohr.

Wyobraźmy sobie, że każdy z elektronów w atomie porusza się w pewnym uśrednionym potencjale $U(r)$ o symetrii sferycznej, który opisuje elektrostatyczne oddziaływanie z jądrem osłabione przez efekt ekranowania potencjału jądra przez ładunki pozostałych elektronów. Stan takiego elektronu (bez uwzględnienia spinu) zwany *orbitalem*, podobnie jak stan elektronu w jonie wodoropodobnym, opisują liczby kwantowe n, l, m. Jedyna różnica to taka, że energie takiego elektronu nie będą zależały wyłącznie od głównej liczby kwantowej n, gdyż jest to szczególną cechą potencjału Coulomba, ale będą także istotnie zależne od l. Oczywiście przyjmujemy też zasadę Pauliego mówiącą, że w stanie opisywanym przez liczby kwantowe (n, l, m) mogą znajdować się co najwyżej dwa elektrony- jeden ze spinem "w górę", drugi ze spinem "w dół". W ten sposób uwzględniamy nie tylko spin elektronu ale także główny efekt korelacji pomiędzy elektronami, silniejszy niż dynamiczne korelacje związane z ich elektrostatycznym odpychaniem.

Powłoką elektronową wokół danego atomu nazywa się zbiór orbitali atomowych mających tę samą główną liczbę kwantową n. Kolejnym wartościom n przypisane są kolejne powłoki. Powłoki składają się z różnej liczby podpowłok elektronowych, odpowiadających określonym rodzajom orbitali atomowych typu s, p, d, f, itd.

Poniższa tabelka zawiera kolejno: główną liczbę kwantową n, maksymalną liczbę elektronów jaka może wypełnić powłokę - $2n^2$, rodzaje podpowłok

1 , 2 , s

2 , 8 , s, p

3 , 18 , s, p, d

4 , 32 , s, p, d, f
5 , 50 , s, p, d, f, g
6 , 72 , s, p, d, f, g, h
7 , 98 , s, p, d, f, g, h, i

Stany podstawowe pierwszych 18 pierwiastków, od wodoru do argonu, można opisać obsadzając elektronami podpowłoki i powłoki zgodnie z kolejnością przedstawioną w powyższej tabelce. Regułą jest, że stany o wyższym orbitalnym momencie pędu należące do tej samej powłoki mają wyższą energię co wynika z kształtu rozkładu prawdopodobieństwa dla orbitali typu $s, p, d, ...$ Np. orbitale typu s mają kulistą symetrię i znaczną gęstość prawdopodobieństwa w pobliżu jądra co powoduje obniżenie ich energii w stosunku do orbitali typu p, dla których gęstość prawdopodobieństwa w pobliżu jądra znika, itd. Ta rosnąca wraz z l energia powoduje, że dla atomu potasu o liczbie $Z = 19$ po zapełnieniu powłok 1 i 2 oraz orbitali s i p w powłoce 3 ostatni elektron obsadza orbital s w powłoce 4 zamiast orbital d w powłoce 3, którego energia jest wyższa. Takie powtarzające się odstępstwa od kolejnego obsadzania orbitali w powłoce wynikają z tego, że przy dużych liczbach atomowych wzrasta rola oddziaływania spin-orbita w porównaniu z oddziaływaniami elektrostatycznymi.

Rozkład elektronów w powłokach i podpowłokach często pozwala jakościowo określić własności chemiczne pierwiastków. Atomy o wypełnionych powłokach takie jak hel ($Z = 2$) i neon ($Z = 10$) są szczególnie stabilne i stąd chemicznie neutralne ("gazy szlachetne"). Argon ($Z = 18$) i krypton ($Z = 36$) należą też do gazów szlachetnych chociaż ich powłoki nie są wypełnione, ale stabilność zapewnia im wypełnienie podpowłok. Z drugiej strony atomy, które mają jeden dodatkowy elektron po wypełnieniu powłok lub podpowłok są bardzo aktywne chemicznie jak np. metale alkaliczne: lit ($Z = 3$), sód ($Z = 11$), potas ($Z = 19$),... Podobnie aktywne chemicznie są pierwiastki, którym brakuje jednego elektronu do wypełnienia powłoki, czy podpowłoki jak np. wodór ($Z = 1$), fluor ($Z = 9$) czy chlor ($Z = 17$). Oznacza to, że własności chemiczne powtarzają się w sposób periodyczny po zapełnieniu kolejnych powłok i podpowłok.

Rozdział 5

Natura wiązania chemicznego i budowa cząsteczek

Innym ogromnym sukcesem mechaniki kwantowej było wyjaśnienie natury wiązań chemicznych, czyli specyficznych oddziaływań między atomami, grupami atomów, jonami i cząsteczkami. Największy wpływ na powstawanie wiązań chemicznych mają tzw. *elektrony walencyjne*, czyli te znajdujące się na ostatniej powłoce atomu (*powłoce walencyjnej*). Najprostrym przykładem jest tu *wiązanie jonowe*. Jeśli np. zbliżymy do siebie atom sodu ($Na, Z = 11$), który posiada samotny elektron na podpowłoce $3s$ i atom chloru ($Cl, Z = 17$), dla którego w podpowłoce $3p$ znajduje się nieobsadzony stan, możemy się spodziewać, że nadmiarowy elektron sodu zajmie puste miejsce w atomie chloru osiągając niższą energię. Powstałe dwa jony Na^+ i Cl^- przyciągają się elektrostatycznie tworząc cząsteczkę soli kuchennej $NaCl$. Inny typ wiązań to wiązania kowalencyjne, w których pary elektronów o przeciwnie skierowanych spinach są wspólne dla obu atomów tworzących cząsteczkę.

Ilościowym opisem wiązań chemicznych i reakcji chemicznych zajmuje się *chemia kwantowa*. Punktem wyjścia jest niezależne od czasu równanie Schrödingera dla układu jąder atomowych i elektronów z ewentualnymi poprawkami relatywistycznymi i tymi , które wynikają z kwantowej elektrodynamiki. Ponieważ są to zwykle układy bardzo złożone stosuje się różne metody przybliżone, w tym także półempiryczne.

5.1 Molekuła wodoru

Tak jak najprostszym atomem jest atom wodoru, tak możemy się spodziewać, że opis molekuły wodoru będzie najprostszym przykładem ilustrującym metody chemii kwantowej. Nie spodziewamy się tu oczywiście ścisłego analitycznego rozwiązania równania Schrödingera, a jedynie zilustrujemy metody przybliżone w najbardziej elementarnym wydaniu.

5.1.1 Jon H_2^+

Najprostszą molekułą nie jest molekuła wodoru H_2 ale jej jon H_2^+, czyli układ złożony z dwóch protonów i jednego elektronu. Aby pokazać istnienie takiego jonu należy udowodnić istnienie stanu związanego tych trzech cząstek, którego energia jest niższa niż energia neutralnego atomu wodoru i oddalonego od niego na nieskończoną odległość protonu. W tym celu zastosujemy metodę wariacyjną dokonując szeregu przybliżeń.

Ponieważ proton ma masę prawie dwa tysiące razy większą niż elektron możemy najpierw potraktować oba protony jako nieruchome centra odległe o R i wytwarzające potencjał będący sumą odpowiednich potencjałów Coulomba działających na elektron. Obliczamy teraz w ramach określonego przybliżenia energię stanu podstawowego elektronu znajdującego się w takim potencjale i przedstawiamy ją jako funkcję odległości między jądrami oznaczoną przez $E_e(R)$. Gdy $R \to \infty$ powinniśmy otrzymać dwa zdegenerowane stany podstawowe : jeden odpowiadający elektronowi w stanie podstawowym atomu wodoru związanym z pierwszym protonem, a drugi z drugim protonem.
Stąd

$$\lim_{R\to\infty} E_e(R) = E_0 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \tag{5.1}$$

gdzie E_0 to energia stanu podstawowego atomu wodoru a a_0 promień Bohra (4.20). Dodając do $E(R)$ elektrostatyczną energię potencjalną dwóch odpychających się protonów otrzymujemy zależną od R całkowitą energię układu

$$E(R) = E_e(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{R}. \tag{5.2}$$

Następnie szukamy minimalnej wartości $E(R)$. Jeśli minimum osiągane jest dla pewnej odległości R_0 i jest niższe niż $E(\infty) = E_0$ to utworzy się stabilny jon H_2^+, w którym protony znajdą się w odległości R_0 od siebie.

Zastosujemy teraz metodę wariacyjną dla znalezienia przybliżonej energii układu $E(R)$. Ogólnie należałoby wybrać odpowiednią rodzinę funkcji próbnych dla elektronu zależną od pewnej liczby parametrów, w tym R . Najprostszy wybór to symetryczna superpozycja stanów podstawowych atomu wodoru skoncentrowanych wokół protonów, a więc zależna jedynie od odległości między protonami funkcja falowa postaci

$$\psi_R(\mathbf{r}) = A\Big[\psi_0(\mathbf{r}) + \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}\Big], \tag{5.3}$$

gdzie

$$\psi_0(\mathbf{r}) \equiv \psi_{000}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\{-r/a_0\} \tag{5.4}$$

jest stanem podstawowym elektronu w atomie wodoru (4.26), $\mathbf{R}$ to wektor łączący pierwszy proton umieszczony w środku układu współrzędnych z drugim protonem, $A > 0$ jest czynnikiem normującym.

Oznaczając stan podstawowy wokół pierwszego protonu przez $\psi_0(1)$ a wokół drugiego przez $\psi_0(2)$ możemy wyznaczyć czynnik A z równości

$$1 = A^2\Big[\langle\psi_0(1)|\psi_0(1)\rangle + \langle\psi_0(2)|\psi_0(2)\rangle + 2\langle\psi_0(1)|\psi_0(2)\rangle\Big] = A^2\Big[2 + 2\langle\psi_0(1)|\psi_0(2)\rangle\Big]. \tag{5.5}$$

Ponieważ iloczyn skalarny $\langle\psi_0(1)|\psi_0(2)\rangle$ jest całką rzeczywistej funkcji gaussowskiej możemy go łatwo obliczyć otrzymując

$$A^2 = \Big[2 + 2e^{-R/a_0}\Big(1 + (R/a_0) + \frac{1}{3}(R/a_0)^3\Big)\Big], \tag{5.6}$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że stan podstawowy opisany jest rzeczywista funkcją falową.

W następnym kroku obliczamy średnią energię elektronu w stanie opisanym funkcją próbną. Hamiltonian elektronu zapisujemy w postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2. \tag{5.7}$$

Pamiętając, że

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}_1)\psi_0(1) = E_0\psi_0(1), \quad (\hat{H}_0 + \hat{V}_2)\psi_0(2) = E_0\psi_0(2) \tag{5.8}$$

otrzymujemy

$$\hat{H}\psi_R = E_0\psi_R + A(\hat{V}_1\psi_0(2) + \hat{V}_2\psi_0(1)). \tag{5.9}$$

Wykorzystując rzeczywisty charakter funkcji stanu podstawowego i symetrię zagadnienia oraz wzór (5.9) przedstawiamy średnią energię elektronu w stanie ψ_R w postaci

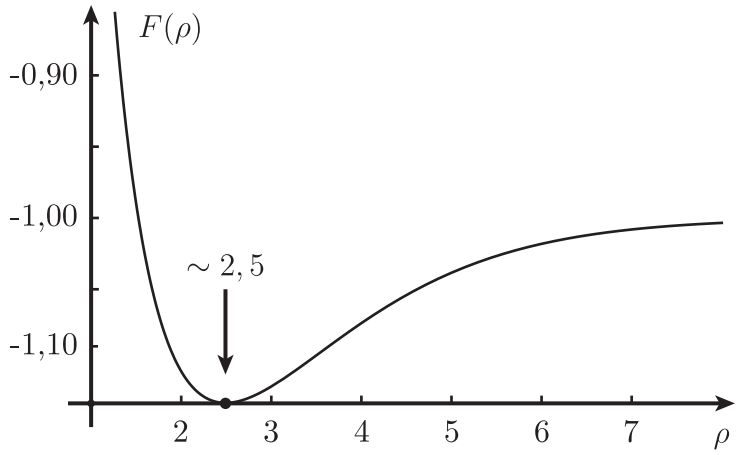
$$\langle\psi_R|\hat{H}\psi_R\rangle = E_0 + 2A^2\Big(\langle\psi_0(1)|\hat{V}_2\psi_0(1)\rangle + \langle\psi_0(1)|\hat{V}_1\psi_0(2)\rangle\Big). \tag{5.10}$$

Obie całki $\langle\psi_0(1)|\hat{V}_2\psi_0(1)\rangle$ i $\langle\psi_0(1)|\hat{V}_1\psi_0(2)\rangle$ dają się wyrazić przez całki gaussowskie i dlatego można je ściśle obliczyć. Po dodaniu potencjału kulombowskiego między protonami dostajemy całkowitą energię układu dla wybranego stanu próbnego. Możemy ją wyrazić w jednostkach atomowych ($-E_0 = e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$) otrzymując następującą funkcją bezwymiarowego parametru $\rho = R/a_0$

$$F(\rho) = -1 + \frac{2}{\rho}\Big[\frac{\Big(1 - \frac{2}{3}\rho^2\Big)e^{-\rho} + \Big(1+\rho\Big)e^{-2\rho}}{1 + \Big(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\Big)e^{-\rho}}\Big]. \tag{5.11}$$

Z jej postaci wynika, że dla $\rho >> 1$ wyrażenie w kwadratowym nawiasie jest zdominowane przez ujemny człon $-\frac{2}{3}\rho^2 e^{-\rho}$ co oznacza, ze energia układu schodzi poniżej energii izolowanego atomu wodoru i protonu. Z tego wynika, że istnieje stabilna konfiguracja jonu H_2^+. Rysunek 5.1 przedstawia dokładny wykres $F(\rho)$, który pokazuje, że minimum energii jest osiągane dla $R_0 \simeq 2,5\, a_0 = 1,33 \cdot 10^{-10} m$.

Energia wiązania czyli różnica między $E_0 \simeq -13,6eV$ a oszacowaną z wykresu minimalną energią H_2^+ wynosi około $1,77eV$. Dla porównania mierzona energia wiązania wynosi $2,8eV$ a



Rysunek 5.1: Wykres funkcji $F(\rho)$

odległość między protonami $1,6 \cdot 10^{-10}m$. Widzimy więc, że przy tak niewyszukanym wyborze funkcji próbnej dokładność przybliżenia nie jest imponująca, ale ponieważ metoda wariacyjna daje ograniczenie z góry na energię układu nawet to proste przybliżenie zapewnia nas o istnieniu stabilnego jonu H_2^+.

5.1.2 Molekuła H_2

Przedstawione powyżej wyniki dla jonu H_2^+ pozwalają też jakościowo wyjaśnić tworzenie się molekuły H_2. Energię wiązania dla H_2^+ możemy zapisać jako

$$E_w^+ = E_0 - E_e(R_0) - U_{pp}(R_0) \tag{5.12}$$

gdzie $E_e(R_0) < 0$ odpowiada energii elektronu a $U_{pp}(R) = e^2/4\pi\epsilon_0 R$ to energia potencjalna dwóch protonów. Gdyby pominąć oddziaływanie między elektronami to do jonu H_2^+ można dołożyć dodatkowy elektron w stanie ψ_{R_0} o przeciwnym rzucie spinu. Można teraz oszacować energię wiązania E_w^0 dla molekuły H_2, pamiętając, że porównujemy energię molekuły z energią dwóch izolowanych atomów wodoru

$$E_w^0 = 2E_0 - 2E_e(R_0) - U_{pp}(R_0) - U_{ee}(R_0). \tag{5.13}$$

W powyższym wzorze uwzględniliśmy też energię elektrostatycznego odpychania pomiędzy elektronami $U_{ee}(R_0)$. Przyjmujemy, że $U_{pp}(R_0) \simeq U_{ee}(R_0)$ co prowadzi do podwojenia energii wiązania, tzn. $E_w^0 \simeq 2E_w^+$.

Należy się jednak spodziewać, że odległość między protonami powinna ulec zmniejszeniu wskutek ekranowania ich ładunków przez dodatkowy elektron a stąd do wzrostu U_{pp} i U_{ee} i zmniejszenia E_w^0. Zgadza to się przynajmniej jakościowo z dokładnymi obliczeniami, z których otrzymujemy odległość między protonami - $0,74 \cdot 10^{-10}m$ i energię wiązania H_2 równą $4,5eV$.

5.2 Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Przybliżenie Borna-Oppenheimera zwane też *przybliżeniem adiabatycznym* jest powszechnie używane w chemii kwantowej do opisu cząsteczek. Jego podstawowe elementy pojawiły się już przy analizie stanu podstawowego jonu H_2^+ w poprzednim paragrafie.

Ponieważ stosunek masy jąder atomowych do masy elektronu waha się od kilku do kilkuset tysięcy, ruch jąder możemy traktować jako powolny w stosunku do ruchu elektronów. Dlatego też w pierwszym przybliżeniu rozwiązujemy zagadnienie własne dla antysymetrycznej funkcji falowej wszystkich N elektronów cząsteczki $\psi(\mathbf{r}_1, s_z^{(1)}; \mathbf{r}_2, s_z^{(2)}; ...; \mathbf{r}_N, s_z^{(N)})$ przy ustalonych położeniach jąder $R = (\mathbf{R}_1, .., \mathbf{R}_M)$. Odpowiednie niezależne od czasu równanie Schrödingera ma postać

$$\hat{H}_R \psi = E\psi, \tag{5.14}$$

gdzie "R" oznacza symbolicznie parametryczną zależność Hamiltonianu elektronowego od położeń jąder. Hamiltonian $\hat{H}_R$ ma postać

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{j=1}^{N}\Delta_j + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j>k=1}^{N}\frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\sum_{K=1}^{M}\frac{Z_K}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_K|}, \tag{5.15}$$

i uwzględniamy w nim energię kinetyczną elektronów o masie m, elektrostatyczne odpychanie pomiędzy elektronami i przyciąganie elektronów przez jądra o liczbach atomowych Z_K.

W praktyce stosujemy przybliżone metody rozwiązywania równania (5.14) zwykle oparte na metodzie wariacyjnej, które pozwalają wyznaczyć zależne parametrycznie od R elektronowe funkcje falowe $\psi_n^{(R)}$ i wartości własne $E_n(R)$. Indeks "n" symbolizuje zbiór liczb kwantowych charakteryzujący elektronowe funkcje własne. Następnie, do energii $E_n(R)$ dodajemy elektrostatyczną energię odpychania jąder otrzymując

$$U^{(n)}(R) = E_n(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{K>L=1}^{M}\frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}. \tag{5.16}$$

Zależną od położeń jąder funkcję energii $U^{(n)}(R)$ traktujemy teraz jako *efektywny potencjał* w którym poruszają się jądra. Aby znaleźć funkcje falowe stanów własnych układu jąder rozwiązujemy równanie Schröedingera

$$\hat{H}_M \Phi = E\Phi, \tag{5.17}$$

dla $\Phi(\mathbf{R}_1, .., \mathbf{R}_M)$ i hamiltonianu

$$\hat{H}_M^{(n)} = -\sum_{K=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2m_K}\Delta_K + U^{(n)}(\mathbf{R}_1, .., \mathbf{R}_M), \tag{5.18}$$

zawierającego energię kinetyczną jąder o masach m_K i efektywny potencjał, który zależy od względnych położeń jąder i stanu elektronowego.

Aby istniała stabilna molekuła musi istnieć konfiguracja jąder opisywana przez zbiór ich położeń $R_0^{(n)}$, która minimalizuje potencjał $U^{(n)}$. Położenia te zależą od stanu elektronowego i

dla pewnych stanów minimum może być osiągane przy rozpadzie układu na części. Ze względu na niezmienniczość potencjału $U^{(n)}(\mathbf{R}_1, .., \mathbf{R}_M)$ względem translacji i obrotów całego układu taka równowagowa konfiguracja może być jednoznacznie określona w odpowiednim układzie odniesienia sztywno związanym z molekułą.

Należy teraz uwzględnić oscylacje jąder wokół położeń równowagi. Opisujemy je zwykle używając przybliżenia *małych drgań* omawianego szczegółowo na wykładzie z mechaniki klasycznej. Dla M jąder, po wyeliminowaniu ruchu translacyjnego środka masy i obrotów, oscylacje opisane są przez f stopni swobody [1], które odpowiadają drganiom normalnym o częstościach $\omega_s^{(n)}, s = 1, 2, ..., f$. Na końcu uwzględniamy też ruch obrotowy całej molekuły opisany za pomącą kątów Eulera.

Można oszacować wkład poszczególnych typów energii, z czego wynika, że energia rotacyjna jest rzędu 0,01 energii drgań jąder, a energia elektronów jest także o kilka rzędów wyższa od energii oscylacji. Wszystkie rodzaje ruchów są także dobrze rozdzielone w sensie skali czasowej. Pozwala to z dobrym przybliżeniem przyjąć, że energie stanów własnych molekuły można przedstawić jako sumę poszczególnych typów energii

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} + E_{tr} \tag{5.19}$$

gdzie:

a) Energia elektronów $E_{el} = E_n(R_0)$ to energia stanów własnych elektronów otrzymana z rozwiązania zagadnienia własnego (5.14) przy równowagowej konfiguracji jąder.

b) Energia oscylacji jąder E_{osc} otrzymana wykorzystując przybliżenie małych drgań wokół konfiguracji równowagowej, dana przez sumę energii oscylatorów normalnych

$$E_{osc} = \hbar \sum_{s=1}^{f} \omega_s^{(n)} \Big(n_s + \frac{1}{2} \Big), \tag{5.20}$$

gdzie $\omega_s^{(n)}$ to częstości drgań normalnych zależne od stanu elektronowego a n_s odpowiednie liczby obsadzeń.

c) Energia rotacji molekuły jest skwantowana a dokładne formuły są zależne od jej kształtu i symetrii. Należy wziąć pod uwagę sprzężenie wewnętrznego momentu pędu molekuły pochodzącego od ruchu elektronów i drgań jąder. W najprostszym przypadku dwuatomowej molekuły klasyczne wyrażenie na energię ruchu obrotowego $E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$ zamieniamy na kwantowe

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad l = 1, 1, 2..., \tag{5.21}$$

gdzie I jest momentem bezwładności molekuły względem osi prostopadłej do osi łączącej atomy.

[1] Dla molekuły dwuatomowej $f = 1$, a dla $M > 2$ jąder nie leżących wzdłuż jednej prostej $f = 3M - 6$.

d) Energia ruchu translacyjnego środka masy molekuły nie jest skwantowana i równa się

$$E_{tr} = \frac{1}{2} M_c \mathbf{V}^2, \tag{5.22}$$

gdzie $\mathbf{V}$ jest prędkością środka masy molekuły a M_c jej całkowitą masą.

5.3 Elementarna teoria wiązań chemicznych

Możemy teraz wykorzystać wyniki dotyczące budowy atomu i struktury cząsteczek aby jakościowo wyjaśnić pojęcia używane w chemii do opisu wiązań chemicznych.

5.3.1 Typy wiązań chemicznych

Omówimy teraz pokrótce dwa podstawowe typ wiązań chemicznych: jonowe (elektrowalencyjne) i atomowe (kowalencyjne) a także ich pewne własności. Należy pamietać, że bardzo często wiązanie chemiczne ma charakter pośredni między jonowym i atomowym.

Wiązania jonowe

W języku chemii mówimy, że wiązania jonowe występują w układach złożonych z atomów skrajnie różniących się *elektroujemnością*. Z kolei elektroujemność to miara tendencji do przyciągania elektronów przez atomy danego pierwiastka, gdy tworzy on związek chemiczny z atomami innego pierwiastka.

Model atomu oparty na równaniu Schrödingera wiąże mechanizm elektroujemności z przebudową powłok elektronowych atomów wchodzących w związek chemiczny. Elektron, lub kilka elektronów przechodzi do innego atomu tworząc jon posiadający stabilną konfigurację elektronową, taką jak atomy gazów szlachetnych, a więc z zapełnioną podpowłoką walencyjną. Powstałe w ten sposób jony przyciągają się dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym tworząc nie tylko pojedyncze cząsteczki ale zwykle sieć krystaliczną rozmieszczonych periodycznie w przestrzeni jonów.

Innym ważnym pojęciem w chemii jest *wartościowość*. *Wartościowość dodatnia* atomu w cząsteczce z wiązaniami jonowymi to liczba elektronów, które ten atom oddaje innym atomom cząsteczki, a *wartościowość ujemna* to liczba elektronów, które przyjmuje.

Wiązania atomowe (kowalencyjne)

Przeważająca część reakcji chemicznych prowadzących do powstania cząsteczek nie da się wyjaśnić za pomocą modelu wiązania jonowego. Świadczy o tym istnienie trwałych cząsteczek składających się z dwóch identycznych atomów takich jak H_2, O_2 , N_2 i innych. Ze względu na symetrię nie ma tu mowy o przeniesieniu elektronów z jednego atomu do drugiego. Mechanizm powstawania wiązania w tym przypadku poznaliśmy na przykładzie molekuły H_2 i jej jonu H_2^+.

Polega on na "uwspólnieniu" elektronów walencyjnych tak aby stanowiły one stabilny układ jak np. dwa elektrony o przeciwnych spinach opisane tą samą przestrzenną funkcją falową.

Ogólnie wartościowość atomu w takim wiązaniu jest związana z liczbą "niesparowanych" elektronów walencyjnych. Model ten wyjaśnia jakościowo zjawisko nasycania się wiązań chemicznych, które następuje po "sparowaniu" wszystkich elektronów w atomie.

5.3.2 Struktura chemiczna

Ważną cechą wiązań atomowych jest ich kierunkowość, która prowadzi do określonego rozkładu przestrzennego atomów w cząsteczce (struktura chemiczna). Przykładem może tu być cząsteczka amoniaku NH_3. Azot o liczbie atomowej $Z = 7$ posiada 4 sparowane elektrony na podpowłokach $1s$ i $2s$ oraz 3 elektrony na podpowłoce $2p$. Te trzy elektrony mogą obsadzić trzy ortogonalne stany o liczbach kwantowych $l = 1, m = -1, 0, 1$. Ich kątowy rozkład prawdopodobieństwa można znaleźć używając funkcji kulistych

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi} \tag{5.23}$$

a dokładniej, ich kombinacji liniowych prowadzących do przestrzennie zlokalizowanych orbitali

$$p_x(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11} + Y_{1-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta\cos\phi \tag{5.24}$$

$$p_y(\theta,\phi) = -i\frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{11} - Y_{1-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta\sin\phi \tag{5.25}$$

$$p_z(\theta,\phi) = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta. \tag{5.26}$$

Jak łatwo zauważyć kierunki, w których mamy maksimum gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali p_x, p_y, p_z pokrywają się z osiami x, y, z. Oznacza to że 3 elektrony azotu mogą wzdłuż tych kierunków łączyć się w pary z elektronami wodoru tworząc regularny czworościan. W rzeczywistości cząsteczka NH_2 ma budowę czworościenną ale kąty między kierunkami NH wynoszą 107 stopni a nie 90, co można tłumaczyć wzajemnym odpychaniem atomów wodoru.

Rozdział 6

Elementy kwantowej teorii ciała stałego

Zajmiemy się teraz kwantowo-mechanicznym opisem ciał stałych o strukturze krystalicznej. Podobnie jak w przypadku opisu cząsteczek stosujemy przybliżenie adiabatyczne zaczynając od opisu ruchu elektronów w polu wytwarzanym przez jądra zajmujące położenia równowagi i wyznaczające strukturę sieci krystalicznej. Dalej analogicznie jak w przypadku atomów wielo-elektronowych przyjmiemy przybliżenie niezależnych elektronów, z których każdy porusza się w wypadkowym periodycznym potencjale wytwarzanym przez jądra i pozostałe elektrony. W ten sposób opis ruchu elektronów redukuje się do zagadnienia jednego elektronu poruszającego się w periodycznym potencjale. Tak otrzymane stany własne jedno-elektronowego efektywnego hamiltonianu są obsadzane przez wszystkie elektrony zgodnie z zasadą Pauliego. Prowadzi to do pasmowej teorii ciała stałego i podziału na metale, dielektryki i półprzewodniki. Następnie opisujemy ruch jąder wokół ich położeń równowagi w przybliżeniu małych drgań co po skwantowaniu układu normalnych oscylatorów prowadzi do teorii fononów.

6.1 Teoria pasmowa ciał stałych

6.1.1 Ruch elektronu w 1D- potencjale periodycznym

Będziemy używać jednowymiarowego równania Schrödingera na odcinku $[0, L]$, $L = Na$, gdzie L to długość "kryształu" o stałej sieci a

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\psi(x) = E\psi(x). \tag{6.1}$$

z warunkami periodyczności dla funkcji falowej

$$\psi(L) = \psi(0). \tag{6.2}$$

i periodycznym potencjałem

$$U(x + a) = U(x). \tag{6.3}$$

z wygodnym warunkiem

$$\int_0^a U(x)\,dx = 0. \tag{6.4}$$

Dla przedstawienia teorii pasmowej wykorzystamy przybliżenie prawie swobodnych elektronów i rachunek zaburzeń. Alternatywne podejście oparte na przybliżeniu ciasnego wiązania daje jakościowo podobne wyniki.

Zakładamy, że atom (lub atomy) znajdujące się w komórce elementarnej oddają część elektronów (elektrony walencyjne) do "wspólnego użytkowania" tak, jak to dzieje się w cząsteczkach z wiązaniami atomowymi. Takie elektrony możemy traktować jako słabo oddziałujące z uśrednionym periodycznym potencjałem.

Operator energii kinetycznej elektronu

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{6.5}$$

traktujemy jako hamiltonian niezaburzony. Jego funkcje własne indeksowane przez wektor falowy k mają postać

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}, \quad k = \frac{2\pi\hbar}{L}M, \quad M = 0, \pm1, \pm2, ..., \tag{6.6}$$

a wartości własne są dane wzorem

$$E^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{6.7}$$

Traktując potencjał $U(x)$ jako małe zaburzenie możemy obliczyć dwie pierwsze poprawki do energii używając (3.72) i warunku (6.4)

$$E^{(1)}(k) = \langle\phi_k|\hat{U}\phi_k\rangle = \frac{1}{L}\int_0^L U(x)\,dx = \frac{1}{a}\int_0^a U(x)\,dx = 0. \tag{6.8}$$

$$E^{(2)}(k) = \sum_{k'\neq k}\frac{|\langle\phi_{k'}|\hat{U}\phi_k\rangle|^2}{E^{(0)}(k') - E^{(0)}(k)}. \tag{6.9}$$

Ze względu na periodyczność $U(x)$ element macierzowy

$$V(k-k') \equiv \langle\phi_{k'}|\hat{U}\phi_k\rangle = \frac{1}{L}\int_0^L e^{i(k-k')x}U(x)\,dx, \tag{6.10}$$

jest różny od zera w granicy $L \to \infty$ tylko wtedy gdy oscylująca funkcja $e^{i(k-k')x}$ ma taki sam okres jak potencjał $U(x)$. Oznacza to, że musi być spełniony warunek

$$k - k' = g \equiv \frac{2\pi}{a}m, \quad m = 0, \pm1, \pm2, ... \tag{6.11}$$

dający niezerowe wyrażenia

$$V(g) = \frac{1}{a}\int_0^a e^{igx}U(x)\,dx. \tag{6.12}$$

Energie elektronu w najniższym nieznikającym rzędzie rachunku zaburzeń mają teraz postać

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{\{g\}} \frac{|V(g)|^2}{E^{(0)}(k-g) - E^{(0)}(k)}. \tag{6.13}$$

Zauważmy, że największa poprawka do energii elektronu pojawi się dla stanów ϕ_k w pobliżu punktów degeneracji

$$E^{(0)}(k-g) = E^{(0)}(k), \tag{6.14}$$

a w samych punktach degeneracji będzie nieskończona. Warunek (6.14) jest równoważny następującemu warunkowi dla wektora falowego

$$k = \frac{g}{2} = \frac{\pi}{a} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{6.15}$$

Stąd wniosek, że degeneracji (6.14) odpowiadają dwa stany

$$\phi_{g/2}, \quad \phi_{-g/2}. \tag{6.16}$$

Rozważmy dokładniej sam punkt degeneracji, w którym nie możemy stosować rachunku zaburzeń w postaci (6.9). Zamiast tego dokonujemy diagonalizacji macierzy złożonej z odpowiednich elementów macierzowych hamiltonianu (patrz (3.74)-(3.77)), która w naszym przypadku ma następującą postać

$$[H_{rs}] = \begin{pmatrix} \langle \phi_{g/2} | \hat{H} \phi_{g/2} \rangle & \langle \phi_{g/2} | \hat{H} \phi_{-g/2} \rangle \\ \langle \phi_{-g/2} | \hat{H} \phi_{g/2} \rangle & \langle \phi_{g/2} | \hat{H} \phi_{g/2} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E^{(0)}(g/2) & V(g) \\ \bar{V}(g) & E^{(0)}(g/2) \end{pmatrix} \tag{6.17}$$

Jak łatwo sprawdzić bezpośrednim rachunkiem otrzymujemy nowe stany własne

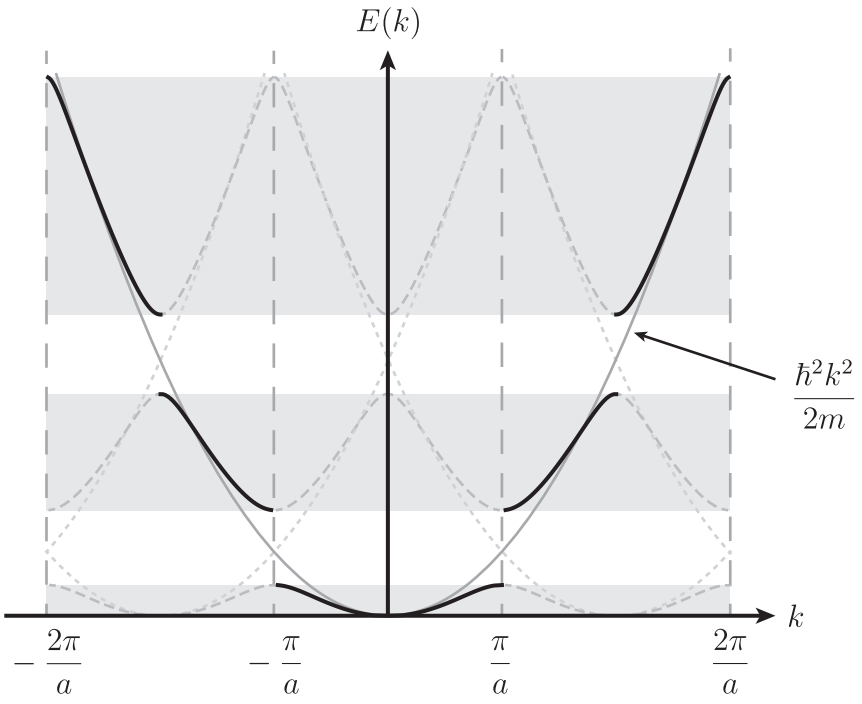
$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{g/2} + \phi_{-g/2}], \quad \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{g/2} - \phi_{-g/2}] \tag{6.18}$$

i niezdegenerowane energie własne

$$E_+ = E^{(0)}(g/2) + |V(g)|, \quad E_- = E^{(0)}(g/2) - |V(g)|. \tag{6.19}$$

Obserwujemy rozszczepienie quasi-ciągłego niezaburzonego widma energii (6.7) w pobliżu "rezonansowych" wartości wektora falowego $k = g/2 = m\pi/a$ i pojawienie się przerw energetycznych. Prowadzi to do widma jedno-elektronowego, które składa się z quasi-ciągłych pasm energetycznych rozdzielonych pasmami wzbronionymi (patrz rys. 6.1).

Intuicyjnie, powstawanie pasm zabronionych można wyjaśnić interferencją fali elektronowej rozpraszanej przez periodyczną strukturę scharakteryzowaną przez stałą sieci a. Interferencja jest silna dla długości fali spełniającej warunek $n\lambda/2 = a$, $n = 1, 2, ...$ Silna interferencja zmienia postać funkcji falowej a stąd i energie własne elektronu.



Rysunek 6.1: Struktura pasmowa ciała stałego. Wektory falowe spełniające warunek $|k| \leqslant \frac{\pi}{a}$ należą do tzw. pierwszej strefy Brillouina. Linie przerywane w tej strefie pokazują jak wartości energii dla wektorów falowych z dalszych stref można przenieść do pierwszej strefy Brillouina.

6.1.2 Elektron w sieci trójwymiarowej

Wyniki uzyskane dla modelu jednowymiarowego można uogólnić na przypadek trójwymiarowy. Wtedy sieć wyznaczoną przez równowagowe położenia jąder atomów można opisać przez zbiór wektorów sieci postaci

$$\mathbf{n} = n_1\,\mathbf{a}_1 + n_2\,\mathbf{a}_2 + n_3\,\mathbf{a}_3, \tag{6.20}$$

gdzie n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi a wektory bazowe $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ określają komórkę elementarną. Fale płaskie opisujące swobodne elektrony w objętości $\mathcal{V}$ dane wzorem

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.21}$$

są charakteryzowane przez wektory falowe $\mathbf{k}$. Wygodnie jest wprowadzić *sieć odwrotną* dla wektorów falowych składającą się z elementów oznaczanych przez $\mathbf{g}$ i spełniających relację

$$\mathbf{n}\cdot\mathbf{g} = 2\pi r_n, \tag{6.22}$$

gdzie r_n jest liczbą całkowitą dla dowolnego wektora sieci $\mathbf{n}$.
Potencjał $U(\mathbf{r})$ ma teraz symetrię translacyjną co można zapisać w postaci równości

$$U(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = U(\mathbf{r}), \tag{6.23}$$

dla dowolnego $\mathbf{r}$ i dowolnego wektora sieci $\mathbf{n}$. Podobnie jak dla przypadku jednowymiarowego element macierzowy periodycznego potencjału (w granicy $\mathcal{V} \to \infty$)

$$V(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \equiv \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{U} \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \lim_{\mathcal{V}\to\infty} \frac{1}{\mathcal{V}} \iiint_{\mathcal{V}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r})\, d^3\mathbf{r} = \sum_{\{\mathbf{g}\}} V(\mathbf{g}) \delta_{\mathbf{g}(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}, \tag{6.24}$$

czyli znika, o ile $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ nie jest wektorem sieci odwrotnej.

Energie elektronu w najniższym nieznikającym rzędzie rachunku zaburzeń mają teraz postać (porównaj z (6.13))

$$E(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) + \sum_{\{\mathbf{g}\}} \frac{|V(\mathbf{g})|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{g}) - E^{(0)}(\mathbf{k})}. \tag{6.25}$$

gdzie

$$E^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \tag{6.26}$$

Stąd tak jak poprzednio, pojawiają się przerwy w widmie energii elektronu $E(\mathbf{k})$ dla takich $\mathbf{k}$, dla których spełniony jest warunek

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k}-\mathbf{g})^2, \text{ czyli } \mathbf{k}\cdot\mathbf{g} = \frac{1}{2}\mathbf{g}^2. \tag{6.27}$$

Warunek (6.27) stanowi postać *warunków Bragga* dla dyfrakcji fal na strukturze periodycznej kryształu.

Rozważany przypadek oparty na przybliżeniu prawie swobodnych elektronów ilustruje ogólną cechę układów o periodycznej energii potencjalnej - pojawianie się *struktury pasmowej*. W przypadku elektronów w krysztale widać, że jeśli warunek (6.27) jest spełniony dla pewnego $\mathbf{k}$ to jest spełniony także dla $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$. Można więc przestrzeń wektorów falowych podzielić na odpowiednie klasy równoważności tzw. *strefy Brillouina*. Pozwala to zapisać ogólnie stan własny elektronu w sieci w postaci

$$\phi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, u_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) \tag{6.28}$$

gdzie

$$u_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) \tag{6.29}$$

jest ściśle periodyczną funkcją a $\mathbf{k}$ należy do pierwszej strefy Brillouina czyli pierwszej komórki sieci odwrotnej (porównaj z przypadkiem jednowymiarowym, Rys.6.1). Symbol λ oznacza pozostałe liczby kwantowe: numer pasma energetycznego i rzut spinu. Wielkość wektorową $\hbar\mathbf{k}$ nazywamy quasi-pędem ("quasi", gdyż funkcja falowa (6.28) nie jest funkcją własną operatora pędu).

Policzymy teraz ile stanów znajduje się w danym pasmie co jest równoważne liczbie wektorów falowych w pierwszej strefie Brillouina pomnożonej przez dwa aby uwzględnić rzut spinu. Dla uproszczenia rozważamy sześcienny kawałek kryształu o boku L i prostej komórce elementarnej o stałej sieci a. Ze względu na warunki periodyczności funkcji falowej każdy wektor falowy $\mathbf{k}$

ma postać

$$\mathbf{k} = \Big(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L}\Big), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{6.30}$$

a stąd można mu przyporządkować "komórkę" w postaci sześcianu o boku $2\pi/L$. Z drugiej strony pierwsza strefa Brillouina, w rozważanym przypadku, to sześcian o boku $2\pi/a$ a więc liczba stanów z uwzględnieniem spinu jakie znajdują się w pierwszej strefie Brillouina jest równa

$$2\frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = 2\frac{L^3}{a^3} = 2N \tag{6.31}$$

gdzie N jest liczbą elementarnych komórek w krysztale. Widzimy więc, że każda komórka elementarna dostarcza 2 stanów do każdego pasma energetycznego.

Zgodnie z zasadą Pauliego, w temperaturze zera bezwzględnego elektrony ciała stałego wypełniają najniższe poziomy energetyczne (uwzględniając spin). Jeśli więc w komórce znajduje się atom z jednym elektronem walencyjnym to pasmo jest do połowy wypełnione. Jeśli atom wprowadza do pasma dwa elektrony to pasmo jest całkowicie zapełnione. Podobnie dwa atomy w komórce posiadające po jednym elektronie walencyjnym prowadzą do całkowitego wypełnienia pasma.

6.1.3 Metale, dielektryki i półprzewodniki

Przedstawiona powyżej teoria pasmowa, mimo wielu uproszczeń pozwala przynajmniej jakościowo wyjaśnić podstawowy podział ciał stałych na metale, dielektryki i półprzewodniki. Głównym obiektem, który analizujemy jest zależność jedno-elektronowej energii $E(\mathbf{k})$ od quasi-pędu $\hbar\mathbf{k}$, która zastępuje związek między energią i pędem - $E^{(0)}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ dla cząstki swobodnej. Funkcja $E(\mathbf{k})$ jest wieloznaczną funkcją quasi-pędu z pierwszej strefy Brillouina, dla której każda gałąź odpowiada pasmu energii dozwolonych. Pasma te mogą być oddzielone pasmami zabronionymi, mogą też częściowo się nakrywać.

Jak już wspominaliśmy, w temperaturze zera bezwzględnego elektrony ciała stałego wypełniają najniższe poziomy energetyczne (uwzględniając spin) aż do pewnej granicznej wartości E_F nazywanej *energią Fermiego*. W przestrzeni quasi-pędów równanie $E(\mathbf{k}) = E_F$ wyznacza powierzchnię, zwaną *powierzchnią Fermiego*, pod którą wszystkie stany są zapełnione.

Metale

Jeżeli poziom Fermiego leży wewnątrz pasma energii dozwolonych to po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego elektrony mogą stopniowo zwiększać swoją energię obsadzając dozwolone wolne stany tuż powyżej poziomu Fermiego. Ze stanów tych powstają pakiety falowe przenoszące ładunek elektryczny, co oznacza, że ciało przewodzi prąd. Takie częściowo wypełnione pasma nazywamy *pasmami przewodnictwa* a ciało stałe metalem. Nietrudno zrozumieć, że do metali należą wszystkie ciała stałe z nieparzystą liczbą elektronów w komórce elementarnej. Z analizy przedstawionej powyżej wynika, że niesparowane elektrony wypełniają tylko połowę

stanów w górnym pasmie. Do kategorii tej należą wszystkie metale alkaliczne, miedź, srebro, złoto, aluminium. Zdarza się, że pasma walencyjne i przewodnictwa nakrywają się częściowo. Wtedy, jeśli E_F znajduje się w obszarze nakrywania, nawet ciała składające się z atomów o parzystej liczbie elektronów walencyjnych mogą być metalami. Przykładami są tu ołów, cyna, arsen, antymon, bizmut.

Dielektryki

Typowymi dielektrykami są ciała zbudowane z atomów oddających parzystą liczbę elektronów walencyjnych, których pasma nie nakładają się oraz pomiędzy całkowicie zapełnionym pasmem a następnym istnieje przerwa energetyczna. Wtedy elektrony z całkowicie zapełnionego pasma nie mogą stopniowo zwiększać swojej energii pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego i prąd nie płynie.

Obraz ten jest prawdziwy w temperaturze zera bezwzględnego. Dla dodatnich temperatur elektrony z zapełnionego pasma mogą być termicznie wzbudzane do pustego pasma pozostawiając "dziury" w pasmie wypełnionym. W tej sytuacji wzbudzone elektrony i dziury stają się nośnikami prądu elektrycznego. Liczba nośników rośnie wraz z temperaturą i silnie zależy od wielkości przerwy energetycznej E_g poprzez czynnik Boltzmanna e^{-E_g/k_BT}. I tak np. w diamencie E_g wynosi $6-7eV$, w krzemie $1,11eV$, w germanie $0,72eV$ a w szarej cynie $0,1eV$. Dla porównania $1eV$ odpowiada temperaturze $T \simeq 11.000K$, co oznacza , że np. diament jest bardzo dobrym izolatorem w temperaturze pokojowej.

Półprzewodniki

Ciała stałe, które nie przewodzą prądu w temperaturze zera bezwzględnego lecz ich przewodnictwo znacząco wzrasta wraz z temperaturą nazywamy *półprzewodnikami*. Mogą to być dielektryki ze stosunkowo mała przerwą energetyczną i wtedy mamy do czynienia z *przewodnictwem samoistnym* wywołanym wyłącznie wzbudzeniami termicznymi. Znacznie ważniejsze w praktyce są półprzewodniki domieszkowe. Jeśli do czystego kryształu, np. krzemu, dodamy atomy, np. arsenu, które łatwo tracą elektron w temperaturze pokojowej, zwiększymy znacznie liczbę elektronów w pasmie przewodnictwa. Przewodnictwo rośnie wraz z koncentracją dodanych atomów i temperaturą. Ogólnie atomy domieszek, które oddają elektrony do pasma przewodnictwa kryształu nazywamy *donorami* a otrzymane półprzewodniki *półprzewodnikami typu n*. Istnieją domieszki wychwytujące elektrony, np. atom boru w krysztale krzemu, zwiększające liczbę dziur w pasmie walencyjnym co prowadzi do powstania *półprzewodników typu n*.

6.2 Fonony

Podobnie jak w przypadku molekuł opisywanych w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera ostatnim etapem analizy stanów własnych hamiltonianu jest uwzględnienie drgań jąder wokół położeń równowagi w uśrednionym po stanach elektronów potencjale. Ruch ten będziemy traktować używając przybliżenia małych drgań, co prowadzi do obrazu niezależnych oscylatorów

normalnych (modów). Okazuję się, że nawet dla jednego oscylatora wygodnie jest wprowadzić nowy formalizm *reprezentacji liczby obsadzeń* i odpowiednich *operatorów anihilacji i kreacji*. Formalizm ten nazywany jest też *drugą kwantyzacją* i pozwala interpretować zbiór oscylatorów jako idealny gaz składający się z quasi-cząstek zwanych fononami. Dokładnie takiego samego formalizmu będzie można użyć do opisu kwantowej natury światła w języku fotonów.

6.2.1 Oscylator harmoniczny. Operatory kreacji i anihilacji

Przeanalizujemy ponownie kwantowy opis oscylatora harmonicznego używając nieco ogólniejszej notacji q i p dla zmiennych kanonicznych, które często nie są położeniem i pędem określonej cząstki ale reprezentują pewne kolektywne zmienne układu wielu cząstek czy np. amplitudy pól elektrycznych i magnetycznych.

Hamiltonian kwantowy takiego ogólnego oscylatora harmonicznego o częstości ω można zawsze zapisać w postaci (kładziemy "masę" $m = 1$)

$$\hat{H}_{osc} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{\omega^2}{2}\hat{q}^2 \tag{6.32}$$

gdzie operatory $\hat{q}$ i $\hat{p}$ spełniają relację komutacji

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar. \tag{6.33}$$

Możemy teraz wprowadzić operator anihilacji

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\hat{q} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega}}\hat{p} \tag{6.34}$$

i sprzężony operator kreacji

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\hat{q} - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega}}\hat{p} \tag{6.35}$$

spełniające relację komutacji

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \tag{6.36}$$

Pozwala to zapisać hamiltonian oscylatora jako

$$\hat{H}_{osc} = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}) \tag{6.37}$$

Zauważmy, że operatory $\hat{a}$ i $\hat{a}^+$ różnią się jedynie o stały czynnik $\frac{1}{\sqrt{2}}$ od operatorów $\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)$ i $\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)$ używanych poprzednio. Dlatego też dalsze rozważania są powtórzeniem tych z rozdziału 2.10.

Wykorzystując (6.36) nietrudno pokazać, że hermitowski *operator liczby fononów* $\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}$ posiada niezdegenerowane wartości własne i odpowiednie wektory własne

$$\hat{n}\phi_n = n\phi_n \ , \ n = 0, 1, 2, ... \tag{6.38}$$

Działanie operatorów $\hat{a}, \hat{a}^+$ opisują formuły

$$\hat{a}\phi_n = \sqrt{n}\phi_{n-1} \ , \ \hat{a}^+\phi_n = \sqrt{n+1}\phi_{n+1} \ , \ n = 0, 1, 2, ... \tag{6.39}$$

co uzasadnia nazwę *operator anihilacji* i *operator kreacji*.

Stany własne operatora liczby fononów pozwalają na interpretację oscylatora harmonicznego jako układu o zmiennej liczbie cząstek - fononów. Dla pojedynczego oscylatora fonon nie posiada żadnej struktury, np. przestrzennej, znajduje się on zawsze w jednym ustalonym stanie, zmienia się tylko liczba fononów. Inaczej będzie w przypadku dużej liczby oscylatorów czyli modów. Mody te możemy traktować jako bazę definiującą przestrzeń Hilberta pojedynczego fononu. Później, podobną konstrukcję zastosujemy do opisu kwantowego pola elektromagnetycznego i fotonów. Można powiedzieć, że kwantowy oscylator harmoniczny jest najprostszym modelem ilustrującym podstawowe idee kwantowej teorii pola.

6.2.2 Stany koherentne oscylatora harmonicznego

Używając terminologii właściwej dla kwantowej teorii pola można powiedzieć, że jeśli stany ϕ_n oscylatora harmonicznego reprezentowały jego "korpuskularne" aspekty opisane w języku fononów to *stany koherentne* odpowiadają jego ciągłej, "polowej" strukturze.
Definiujemy je jako unormowane wektory w przestrzeni Hilberta zależne od zespolonego parametru

$$z = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}Q + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}P \tag{6.40}$$

gdzie Q i P są tu liczbami rzeczywistymi. Są one określone przez nastepującą nieskończoną superpozycję wektorów bazy $\{\phi_n\}$

$$\psi[z] = \exp\{-|z|^2/2\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} \phi_n \ . \tag{6.41}$$

Wykorzystując (6.41) i (6.39) pokazujemy, że stan koherentny jest wektorem własnym (nie samosprzężonego) operatora anihilacji, t.j.

$$\hat{a}\psi[z] = z\psi[z] \tag{6.42}$$

a stąd na mocy $\langle \psi[z], \hat{a}\psi[z] \rangle = z$ i po podstawieniu wyrażeń (6.34), (6.40) średnia wartość położenia i pędu jest równa odpowiednio Q i P.

Jawną postać operatorów położenia i pędu w reprezentacji położeniowej ($\hat{q} = q\cdot$, $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dq}$) pozwala otrzymać funkcję falową stanu koherentnego w tej reprezentacji a stąd i rozkład prawdopodobieństwa dla położenia

$$p(q) = |\psi[z](q)|^2 = \sqrt{\frac{\pi m\omega}{\hbar}} \exp\Big(-\frac{m\omega(q-Q)^2}{\hbar}\Big) \ . \tag{6.43}$$

Podobnie, używając reprezentacji pędowej otrzymujemy rozkład prawdopodobieństwa dla pę-

dów

$$\tilde{p}(q) = |\psi[z](p)|^2 = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar m\omega}} \exp\Big(-\frac{(p-P)^2}{m\omega\hbar}\Big) \ . \tag{6.44}$$

Oba te rozkłady są gaussowskie (normalne) i iloczyn ich odchyleń standardowych wynosi $\Delta q \cdot \Delta p = \hbar/2$, co daje równość w relacji Heisenberga (porównaj z rozdziałem 2.5).
Natomiast rozkład prawdopodobieństwa dla liczby fononów

$$p(n) = |\langle\psi[z]|\phi_n\rangle|^2 = e^{-|z|^2} \frac{|z|^{2n}}{n!} \tag{6.45}$$

jest rozkładem Poissona z wartością średnią $\mu = |z|^2$.

Stan koherentny można traktować jako optymalny model stanu kwantowego odpowiadający klasycznemu układowi zlokalizowanemu w punkcie (Q, P) przestrzeni fazowej. Co więcej, ewolucja kwantowego oscylatora zachowuje postać stanu koherentnego $\psi[z]$ przesuwając go wzdłuż klasycznej trajektorii : $\psi[z] \mapsto \psi[e^{-i\omega t}z]$. Można to łatwo sprawdzić podstawiając zależny od czasu stan koherentny $\psi[e^{-i\omega t}z]$, zapisany w postaci (6.41) do równania Schrödingera dla oscylatora.
Fakt, że ewolucję kwantową układu można otrzymać rozwiązując klasyczne równania ruchu jest cechą charakterystyczną układów liniowych, czyli takich dla których hamiltonian jest kwadratową formą współrzędnych i pędów uogólnionych.

6.2.3 Drgania atomów w krysztale

Rozważmy sieć krystaliczną zawierającą jeden atom w prostej komórce elementarnej. Liczba stopni swobody takiego układu atomów równa się $3N$ gdzie N to liczba atomów i jednocześnie komórek w krysztale. Taka sama jest też liczba współrzędnych normalnych otrzymanych używając teorii małych drgań. Wykorzystując symetrię translacyjną kryształu można się spodziewać, że mody normalne będą miały strukturę fal podobną do funkcji falowych elektronu w krysztale opisanych równaniem (6.28). Mod normalny opisujemy (zespoloną) falą płaską, która ma charakter fali akustycznej postaci

$$\delta\mathbf{r}(\mathbf{n}, t) = A\mathbf{e}_{\mathbf{k}\nu}\, e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{n} - \omega(\mathbf{k},\nu)t]}, \tag{6.46}$$

gdzie $\delta\mathbf{r}(\mathbf{n}, t)$ to odchylenie od stanu równowagi dla atomu w komórce opisanej wektorem sieci $\mathbf{n}$, jednostkowe ortogonalne wektory $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\nu}$ opisująca trzy stany polaryzacji takiej fali (dwie poprzeczne i jedna podłużna), a wektory falowe $\{\mathbf{k}\}$ należą do pierwszej strefy Brillouina. Częstość oscylacji modu oznaczamy przez $\omega(\mathbf{k}, \nu)$. Jak pokazaliśmy liczba wektorów falowych z pierwszej strefy Brillouina wynosi N co znowu daje właściwą liczbę modów normalnych równą $3N$.

Gdy w komórce elementarnej znajduje się większa liczba atomów zwiększa się też liczba stopni swobody co uwzględniamy przyjmując, że indeks ν oprócz 3 polaryzacji opisuje także inne typy modów. W szczególności pojawiają się mody, w których ładunki elektryczne w komórce elementarnej ulegają przesunięciu. Odpowiednie fonony nazywamy *fononami optycznymi*, gdyż drgania tego typu oddziałują z falą świetlną. Fonony akustyczne różnią się od fononów optycz-

nych prawem dyspersji: dla tych pierwszych w obszarze małych $|\mathbf{k}|$

$$\omega(\mathbf{k},\nu) \simeq c_a|\mathbf{k}|, \tag{6.47}$$

gdzie c_a to prędkość dźwięku, a dla drugich

$$\lim_{\mathbf{k}\to 0}\omega(\mathbf{k},\nu) = \omega_\nu^0 > 0. \tag{6.48}$$

Formalizm II-kwantyzacji dla fononów

Nazwa *druga kwantyzacja* bywa nieco myląca. Oznacza ona taki opis układów kwantowych, w którym wzbudzenia układu traktujemy jako cząstki (quasi-cząstki), zaś matematyczny formalizm wykorzystuje operatory anihilacji i kreacji.

Możemy teraz przyporządkować każdemu z modów $(\mathbf{k},\nu)$ operatory anihilacji i kreacji spełniające reguły komutacji

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\nu}, \hat{a}^+_{\mathbf{k}'\nu'}] = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}\delta_{\nu\nu'}, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}\nu}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'}] = [\hat{a}^+_{\mathbf{k}\nu}, \hat{a}^+_{\mathbf{k}'\nu'}] = 0. \tag{6.49}$$

Odpowiedni hamiltonian jest sumą hamiltonianów dla poszczególnych modów (pomijamy energie drgań zerowych)

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\nu}\hbar\omega(\mathbf{k},\nu)\,\hat{a}^+_{\mathbf{k}\nu}\hat{a}_{\mathbf{k}\nu} \equiv \sum_{\mathbf{k},\nu}\hbar\omega(\mathbf{k},\nu)\,\hat{n}_{\mathbf{k}\nu}, \tag{6.50}$$

gdzie $\hat{n}_{\mathbf{k}\nu}$ jest operatorem liczby fononów o quasi-pędzie $\hbar\mathbf{k}$ i polaryzacji μ.
Baza wspólnych wektorów własnych dla komutujących operatorów $\hat{n}_{\mathbf{k}\nu}$ będzie symbolicznie oznaczana przez

$$\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...], \quad \hat{n}_{\mathbf{k}\nu}\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...] = n_{\mathbf{k}\nu}\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...]. \tag{6.51}$$

W szczególności stan

$$\Phi_0 \equiv \phi[0,..,0,...] \tag{6.52}$$

nazywamy *stanem próżni* a każdy wektor $\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...]$ możemy otrzymać ze stanu próżni działając odpowiednią liczbą operatorów kreacji $\hat{a}^+_{\mathbf{k}\nu}$.

Baza (6.51) jest oczywiście także bazą wektorów własnych hamiltonianu

$$\hat{H}\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...] = \Big(\sum_{\mathbf{k},\nu}\hbar\omega(\mathbf{k},\nu)n_{\mathbf{k}\nu}\Big)\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\nu},...]. \tag{6.53}$$

opisującego układ nieoddziałujących ze sobą fononów. Zauważmy, że fonony traktowane są jako cząstki nierozróżnialne, gdyż stany własne (6.51) opisują tylko liczbę fononów okupujących dany stan (mod) i nie identyfikują poszczególnych fononów w żaden sposób.

Oddziaływania fononów

Traktowanie fononu okupującego stan (mod) o liczbach kwantowych $(\mathbf{k},\nu)$ jako cząstki o pędzie $\hbar\mathbf{k}$ i energii $\hbar\omega(\mathbf{k},\nu)$ pozwala w sposób obrazowy opisać szereg procesów z udziałem fononów.

Przybliżenie małych drgań pomija efekty anharmoniczne, które można opisać dodając do hamiltonianu (6.50) kombinacje liniowe wyrażeń wyższych rzędów np.

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_1\nu_1}\hat{a}_{\mathbf{k}_2\nu_2}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}_3\nu_3} + \hat{a}_{\mathbf{k}_3\nu_3}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}_1\nu_1}\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}_2\nu_2}. \tag{6.54}$$

Operatory (6.54) opisują proces anihilacji dwóch fononów i powstania trzeciego o wyższej częstości, a także proces odwrotny, gdy fonon rozpada się na dwa fonony o niższych częstościach. Obowiązują w tych procesach zasady zachowania quasi-pędu i energii

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3, \quad \hbar\omega(\mathbf{k}_1,\nu_1) + \hbar\omega(\mathbf{k}_2,\nu_2) = \hbar\omega(\mathbf{k}_3,\nu_3). \tag{6.55}$$

Oddziaływania między fononami prowadzą do zjawiska przewodnictwa cieplnego w ciałach stałych podobnie jak zderzenia atomów w przypadku przewodnictwa w gazie.

Przybliżenie adiabatyczne zakłada niezależność ruchu atomów sieci od ruchu quasi-swobodnych elektronów. W rzeczywistości istnieje resztkowe oddziaływanie między elektronami i fononami, które jest odpowiedzialne za powstawanie oporu elektrycznego. Głównym mechanizmem oporu elektrycznego są zderzenia elektronów z fononami, dla których obowiązuje także zasada zachowania quasi-pędu i energii. To samo oddziaływanie w niektórych metalach i stopach oraz niskich temperaturach wywołuje efekt przyciągania się elektronów i tworzenia tzw. *par Coopera*. Mechanizm przyciągania polega na wymianie fononów między dwoma elektronami, podobnie jak wymiana fotonów między naładowanymi cząstkami prowadzi do oddziaływania Coulomba. Istnienie par Coopera jest podstawą dla wyjaśnienia *nadprzewodnictwa*, czyli zaniku oporu elektrycznego poniżej temperatury krytycznej.

Rozdział 7

Oddziaływanie fotonów z materią

Oddziaływanie pola elektromagnetycznego z materią, w tym emisja i absorpcja fotonów przez atomy i cząsteczki może być ilościowo opisana wyłącznie w języku teorii kwantowej. O ile do opisu materii wystarcza nierelatywistyczna mechanika kwantowa to dla pola elektromagnetycznego należy użyć elementarnych pojęć kwantowej teorii pola.

7.1 Kwantowy opis pola elektromagnetycznego

Aby uniknąć problemów związanych z pojawieniem sie widma ciągłego dla operatora Hamiltona zaczniemy rozważania od pola elektromagnetycznego zamkniętego we sześciennej wnęce o boku L. Wybieramy do opisu pola w próżni cechowanie Coulomba co umożliwia użycie wyłącznie potencjału wektorowego $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ przy nałożonych warunkach

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r},t) = 0, \quad \Phi(\mathbf{r},t) = 0. \tag{7.1}$$

Przeprowadzimy teraz rozumowanie analogiczne do tego z wykładu elektrodynamiki. Zamiast idealnie przewodzących ścianek zakładamy periodyczne warunki brzegowe co modyfikuje nieco formuły. Dowolne pole elektromagnetyczne spełniające periodyczne warunki brzegowe można zapisać w postaci superpozycji zespolonych fal płaskich

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \omega_{\mathbf{k}}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^{2} \Big(a_{\mathbf{k}\lambda}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} + \bar{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \Big), \tag{7.2}$$

gdzie zamiast rzeczywistych amplitud $q_{\mathbf{k},\lambda}(t)$ używamy wygodniejszych zespolonych $a_{\mathbf{k}\lambda}(t)$, a dla fal w próżni

$$\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|. \tag{7.3}$$

Sumowanie wykonane jest po dyskretnym zbiorze wektorów falowych $\mathbf{k} = [k_x, k_y, k_z]$, które pozwalają spełnić warunki periodyczności. Wektory te mają postać

$$\mathbf{k} = \Big[\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L}\Big], \quad n_x,\, n_y,\, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ... \tag{7.4}$$

Dwa kierunki polaryzacji prostopadłe do wektora $\mathbf{k}$ wyznaczone są przez unormowane do jedynki i prostopadłe do siebie wektory $\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}$ i $\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}$.

Podstawiając teraz wyrażenie (7.2) do równania falowego

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0. \tag{7.5}$$

otrzymujemy następujące równania dla zależnych od czasu amplitud $a_{\mathbf{k},\lambda}(t)$

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\lambda} = -\omega_{\mathbf{k}}^2\, a_{\mathbf{k}\lambda}, \quad a_{\mathbf{k},\lambda}(t) = e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} a_{\mathbf{k},\lambda}(0). \tag{7.6}$$

Jeśli potraktujemy zespolone amplitudy jako kombinacje "położeń"' i "pędów"'

$$a_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}}\, q_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}}\, p_{\mathbf{k},\lambda} \tag{7.7}$$

to równania ruchu (7.6) są równoważne układowi równań Newtona dla zbioru niezależnych oscylatorów harmonicznych numerowanych indeksem $(\mathbf{k}, \lambda)$.

Wykorzystując wzór na energię promieniowania elektromagnetycznego

$$H = \frac{\epsilon_0}{2} \iiint_{L^3} \left(\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2\right) d^3\mathbf{r} = \frac{\epsilon_0}{2} \iiint_{L^3} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\right)^2 + c^2 \left(\nabla \times \mathbf{A}\right)^2\right] d^3\mathbf{r}. \tag{7.8}$$

możemy wyrazić energię pola za pomocą amplitud $a_{\mathbf{k}\lambda}$ lub "położeń" $q_{\mathbf{k},\lambda}$ i "pędów" $p_{\mathbf{k},\lambda}$

$$H = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\bar{a}_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}\right) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left(p_{\mathbf{k},\lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2\, q_{\mathbf{k},\lambda}^2\right). \tag{7.9}$$

otrzymując znowu funkcję Hamiltona układu niezależnych oscylatorów harmonicznych. Wykorzystujemy tu ortogonalność fal płaskich we wnęce a także pomijamy człony oscylujące z częstościami $2\omega_{\mathbf{k}}$.

Kwantowanie pola elektromagnetycznego jest podobne do kwantowania małych drgań w ciele stałym. Podstawowa różnica to nieskończona liczba modów dla pola elektromagnetycznego. Dla każdego z modów $(\mathbf{k}, \lambda)$ zastępujemy zespolone amplitudy $a_{\mathbf{k}\lambda}$, $\bar{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ operatorami anihilacji $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ i kreacji $\hat{a}^+_{\mathbf{k}\lambda}$ spełniającymi reguły komutacji (porównaj z (6.49))

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}^+_{\mathbf{k}'\lambda'}] = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = [\hat{a}^+_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{a}^+_{\mathbf{k}'\lambda'}] = 0. \tag{7.10}$$

Kwantowy hamiltonian pola elektromagnetycznego jest sumą hamiltonianów dla poszczególnych modów

$$\hat{H}_{em} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\,\omega_{\mathbf{k}}\, \hat{a}^+_{\mathbf{k}\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \equiv \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\,\omega_{\mathbf{k}}\, \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda}, \tag{7.11}$$

gdzie $\hat{n}_{\mathbf{k}\nu}$ jest operatorem liczby fotonów o pędzie $\hbar\mathbf{k}$, energii $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ i polaryzacji λ.

Baza wspólnych wektorów własnych dla komutujących operatorów $\hat{n}_{\mathbf{k}\nu}$ będzie symbolicznie

oznaczana podobnie jak dla fononów

$$\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...], \quad \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda}\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...] = n_{\mathbf{k}\lambda}\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...], \tag{7.12}$$

wraz ze stanem próżni

$$\Phi_0 \equiv \phi[0,..,0,...]. \tag{7.13}$$

Operatory anihilacji i kreacji działają na wektory (6.51) podobnie jak dla pojedynczego oscylatora (patrz (6.39))

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...] = \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}}\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda}-1,...], \tag{7.14}$$

$$\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\lambda}\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...] = \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}+1}\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda}+1,...]. \tag{7.15}$$

Wektory (6.51) są oczywiście także bazą wektorów własnych hamiltonianu

$$\hat{H}\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...] = \Big(\sum_{\mathbf{k},\lambda}\hbar\omega_{\mathbf{k}}\,n_{\mathbf{k}\lambda}\Big)\,\phi[..,n_{\mathbf{k}\lambda},...] \tag{7.16}$$

opisującego układ nierozróżnialnych, nieoddziałujących ze sobą fotonów.

Wielkościom polowym, takim jak potencjał wektorowy, natężenie pola elektrycznego czy indukcja magnetyczna odpowiadają niezależne od czasu *operatory pola* otrzymane z formuły (7.2) po zastąpieniu zespolonych amplitud operatorami anihilacji i kreacji i przyjęciu $t = 0$. W ten sposób otrzymujemy hermitowskie operatory potencjału wektorowego i natężenia pola elektrycznego w punkcie $\mathbf{r}$

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\,\omega_{\mathbf{k}}\,L^3}}\sum_{\mathbf{k},\lambda}\Big(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\lambda}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\Big) \tag{7.17}$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = i\sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0\,L^3}}\sum_{\mathbf{k},\lambda}\Big(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} - \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\lambda}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\Big), \tag{7.18}$$

gdzie w (7.18) wykorzystaliśmy cechowanie Coulomba (7.1) oraz wynikający z niego wzór $\mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}$ (patrz wykład z elektrodynamiki).

7.2 Oddziaływanie atomu z polem elektromagnetycznym

Przypomnimy, wyprowadzoną na wykładzie z mechaniki klasycznej, postać funkcji Hamiltona dla nierelatywistycznej naładowanej cząstki o ładunku elektrycznym e oddziałującej z zewnętrznym polem elektromagnetycznym danym przez potencjał wektorowy $\mathbf{A}$ i skalarny Φ

$$H = \frac{1}{2m}\Big(\mathbf{P} - e\mathbf{A}\Big)^2 + e\Phi. \tag{7.19}$$

gdzie $\mathbf{P}$ oznacza pęd kanoniczny cząstki.

Wyrażenie to zastosujemy do elektronu walencyjnego w atomie (pomijamy spin) oddziałującego z kwantowym polem promieniowania.

7.2.1 Hamiltonian kwantowy dla atomu i pola

Następujące *reguły kwantyzacji* prowadzą do kwantowego hamiltonianu opisującego związany w atomie elektron oddziałujący z kwantowym polem elektromagnetycznym :

a) Przyjmujemy, że w reprezentacji położeniowej klasyczny pęd *kanoniczny* zastępujemy wektorowym operatorem hermitowskim

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{7.20}$$

b) Równanie Schrödingera dla elektronu w *klasycznym* polu elektromagnetycznym przyjmujemy w postaci wynikającej z równania (7.19)

$$\hat{H}_a = \frac{1}{2m}\Big(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A}\Big)^2 + U(\mathbf{r}) \tag{7.21}$$

gdzie dla pola elektromagnetycznego używamy cechowania Coulomba a oddziaływania elektrostatyczne zawarte są w wypadkowym potencjale $U(\mathbf{r})$.

c) Zastępujemy klasyczny potencjał wektorowy kwantowym, danym przez (7.17) i dodajemy swobodny hamiltonian kwantowego pola elektromagnetycznego (7.11) otrzymując pełny Hamiltonian układu

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\Big(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}})\Big)^2 + U(\hat{\mathbf{r}}) + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\,\omega_{\mathbf{k}}\,\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\lambda}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}. \tag{7.22}$$

Hamiltonian (7.22) nie jest ściśle rozwiązywalny a nawet obecnie jego analizą zajmują się fizycy matematyczni. Potrafimy jednak stosując różnego typu przybliżenia opisać ilościowo podstawowe procesy absorpcji i emisji światła przez układy atomowe.

7.2.2 Przybliżenie dipolowe

Zamiast dokonywać serii przybliżeń dla hamiltonianu kwantowego (7.22) "pójdziemy na skróty" i wykorzystamy klasyczną formułę na energię potencjalną dipola w polu elektrostatycznym wyprowadzoną na wykładzie z elektrodynamiki

$$U_{dip}(\mathbf{r}) == -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}). \tag{7.23}$$

Ładunek elektronu walencyjnego związanego w atomie tworzy wraz z pozostałym ładunkiem jądra i wewnętrznych elektronów dipol elektryczny, któremu można przyporządkować wektorowy operator momentu dipolowego

$$\hat{\mathbf{d}} \equiv -e\,\hat{\mathbf{r}}, \tag{7.24}$$

gdzie $\hat{\mathbf{r}}$ jest operatorem położenia elektronu mierzonego od środka atomu. Ponieważ liniowe rozmiary atomu są znacznie mniejsze niż długość fali emitowanego lub pochłanianego pro-

mieniowania można przyjąć, że atomowy dipol oddziałuje z kwantowym polem elektrycznym określonym w punkcie $\mathbf{r} = 0$. Pozwala to zapisać hamiltonian oddziaływania atomu z polem w postaci operatora

$$\hat{V}_d = ie\sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0\,L^3}}\sum_{\mathbf{k},\lambda}\hat{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\Big(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}-\hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\lambda}\Big). \tag{7.25}$$

Do analizy procesów opisanych hamiltonianem oddziaływania, takim jak np. (7.25) konieczna jest znajomość elementów macierzowych postaci

$$\langle\Psi_k|\hat{V}_d\Psi_p\rangle, \tag{7.26}$$

gdzie Ψ_p opisuje początkowy a Ψ_k końcowy stan układu atom + pole elektromagnetyczne. Zauważmy, że niezerowe elementy macierzowe mogą pojawić się wyłącznie wtedy gdy w stanie końcowym pola mamy o jeden foton więcej lub mniej w pewnym modzie, a w pozostałych modach liczba fotonów jest taka sama. Te istotne elementy macierzowe możemy obliczyć wykorzystując (7.25) i (7.14), (7.15)

$$\langle\Psi_k|\hat{V}_d\Psi_p\rangle = \langle\psi_k\phi[...,n_{\mathbf{k}\lambda}+1,...]|\hat{V}_d\,\phi[...,n_{\mathbf{k}\lambda},...]\psi_p\rangle = ie\sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0\,L^3}}\langle\psi_k|\hat{\mathbf{r}}\psi_p\rangle\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}+1}, \tag{7.27}$$

$$\langle\Psi_k|\hat{V}_d\Psi_p\rangle = \langle\psi_k\phi[...,n_{\mathbf{k}\lambda}-1,...]|\hat{V}_d\,\phi[...,n_{\mathbf{k}\lambda},...]\psi_p\rangle = ie\sqrt{\frac{\hbar\,\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0\,L^3}}\langle\psi_k|\hat{\mathbf{r}}\psi_p\rangle\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}}, \tag{7.28}$$

gdzie ψ_p i ψ_k to początkowy i końcowy stan elektronu w atomie. W dalszych rozważaniach istotne będą czynniki $\sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}+1}$ i $\sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}}$ wpływające na intensywność procesów emisji i absorpcji fotonów.

7.2.3 Emisja spontaniczna

Interesuje nas prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu $P_{es}(p\to k)$ ze stanu atomowego ψ_p o energii E_p do stanu ψ_k o niższej energii połączonego z emisją fotonu o energii $\hbar\omega$ w sytuacji, gdy w chwili początkowej w układzie nie było innych fotonów. Z zasady zachowania energii wynika równość

$$\hbar\omega = E_p - E_k. \tag{7.29}$$

W języku fizyki klasycznej odpowiada temu promieniowanie dipola o momencie dipolowym

$$\mathbf{d} = e\langle\psi_k|\hat{\mathbf{r}}\psi_p\rangle \tag{7.30}$$

oscylującego z częstością ω.

Na wykładzie z elektrodynamiki wyprowadziliśmy wzór na średnią moc promieniowania takiego dipola

$$\bar{P} = \frac{4\pi}{3}\mu_0\,c^{-1}\,\mathbf{d}^2\,\omega^4. \tag{7.31}$$

W języku kwantowym moc promieniowania wysyłanego przez atom dla rozważanego przejścia

wyraża się wzorem

$$\bar{P} = \hbar\omega\, P_{es}(p \to k), \tag{7.32}$$

co pozwala obliczyć prawdopodobieństwo emisji spontanicznej na jednostkę czasu

$$P_{es}(p \to k) = \frac{4\pi}{3\hbar c}\mu_0\, \mathbf{d}^2\, \omega^3 = \frac{4\pi}{3\hbar c}\mu_0\, e^2 |\langle \psi_k | \hat{\mathbf{r}} \psi_p \rangle|^2\, \omega^3. \tag{7.33}$$

Identyczne wyrażenie otrzymuje się używając bardziej wyrafinowanych, chociaż matematycznie też niezbyt ścisłych, metod wykorzystujących rachunek zaburzeń. Fakt, że rozumowanie oparte na klasycznej elektrodynamice, przy odpowiedniej interpretacji momentu dipolowego, daje poprawny wynik wynika z tego, że dla układów liniowych takich jak zbiór oscylatorów harmonicznych podejście *semiklasyczne* wykorzystujące rozwiązania klasycznych równań ruchu daje ścisłe rezultaty.

7.2.4 Emisja wymuszona i absorpcja

Emisja spontaniczna odpowiada kwantowemu procesowi, w którym stan pola elektromagnetycznego w chwili początkowej jest stanem próżni a w chwili końcowej stanem z jednym fotonem o energii $\hbar\omega = E_p - E_k$. Możemy jednak sobie wyobrazić, że w stanie początkowej było $n_{\mathbf{l}\lambda}$ fotonów w każdym modzie $(\mathbf{l}\lambda)$ a stan końcowy zawierał $n_{\mathbf{k}\lambda} + 1$ fotonów w pewnym modzie $(\mathbf{k}\lambda)$, takim, że $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = \omega$. Ponieważ prawdopodobieństwo emisji fotonu jest proporcjonalne do $|\langle \Psi_k | \hat{V}_d \Psi_p \rangle|^2$, to teraz na mocy wzoru (7.26) prawdopodobieństwo rozważanego procesu będzie pomnożone przez czynnik $n_{\mathbf{k}\lambda} + 1$. Dodatkowy przyczynek do prawdopodobieństwa emisji proporcjonalny do $n_{\mathbf{k}\lambda}$, a więc wynikający z obecności fotonów w początkowym stanie, nazywamy *emisją wymuszoną*. Ważną cechą procesu emisji wymuszonej jest to, że emitowany foton posiada taki sam pęd $\hbar\mathbf{k}$ i polaryzację jak foton "wymuszający".

Prawdopodobieństwo emisji wymuszonej na jednostkę czasu w przypadku izotropowego rozkładu promieniowania wynosi

$$P_{ew}(p \to k) = P_{es}(p \to k)\, n(\omega), \tag{7.34}$$

gdzie $n(\omega)$ jest liczbą fotonów przypadającą na każdy mod o częstości ω. Ze wzoru Plancka (1.2) można wydedukować, że w przypadku promieniowania termicznego o temperaturze T

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \tag{7.35}$$

Emisja wymuszona jest zjawiskiem stojącym u podstaw funkcjonowania laserów i została po raz pierwszy wprowadzona do teoretycznego opisu oddziaływania światła z materią przez Einsteina.

Proces absorpcji fotonu można potraktować jako proces odwrotny do procesu emisji wymuszonej. W stanie początkowym pola jest o jeden foton więcej niż w stanie końcowym co wykorzystując (7.27) daje następujący wzór dla prawdopodobieństwa absorpcji na jednostkę

czasu

$$P_{ab}(k \to p) = P_{ew}(p \to k) = P_{es}(p \to k)\, n(\omega). \tag{7.36}$$

7.2.5 Reguły wyboru i promieniowanie multipolowe

Formuły opisujące prawdopodobieństwa emisji i absorpcji promieniowania dla atomu pokazują, ze nie wszystkie przejścia między dowolną parą poziomów są dozwolone. Reguły określające, które przejścia są dozwolone noszą nazwę *reguł wyboru*. Dla przybliżenia dipolowego sprowadzają się one do warunku

$$\langle \psi_k | \hat{\mathbf{r}} \psi_p \rangle \neq 0. \tag{7.37}$$

Za spełnienie tego warunku odpowiadają kątowe zależności funkcji falowych dla początkowego i końcowego stanu elektronu w atomie. Wykorzystując własności harmonik sferycznych można pokazać, że reguły wyboru w tym przypadku mają postać warunków dla liczb kwantowych (l, m) stanu początkowego i końcowego

$$l_k = l_p \pm 1, \quad m_k = m_p \pm 1 \text{ lub } m_k = m_p. \tag{7.38}$$

Znikanie dipolowego momentu przejścia $\langle \psi_k | \hat{\mathbf{r}} \psi_p \rangle$ nie oznacza na ogół, że przejście to jest niemożliwe a jedynie, że jest ono znacznie mniej prawdopodobne od typowego przejścia dipolowego. Przejścia takie, zwane *przejściami wzbronionymi* mogą być obserwowane w szczególnych warunkach, np. w przestrzeni kosmicznej. Odpowiadają za nie wyrazy "wyższych rzędów", które występują w hamiltonianie (7.22) ale zostały pominięte w ramach przybliżenia dipolowego. Możemy je uwzględnić stosując rozwinięcie multipolowe podobne do tych używanych w elektrostatyce i magnetostatyce. Wiodący wyraz w takim rozwinięciu nadaje nazwę przejściu np. elektryczne dipolowe, elektryczne kwadrupolowe, magnetyczne dipolowe, itd.

Rozdział 8

Dodatki matematyczne

8.1 Delta Diraca

"Funkcja" $\delta(x)$, wprowadzona przez Diraca i podejrzliwie przyjęta przez matematyków, nie jest tak naprawdę funkcją ale można ją traktować jako granicę ciągu funkcji. Zacznijmy od prostego przykładu takiego ciągu:

$$\delta_n(x) = \begin{cases} \frac{n}{2}, & |x| < \frac{1}{n} \\ 0, & |x| \geqslant \frac{1}{n}. \end{cases} \tag{8.1}$$

Oczywiście $\lim_{n\to\infty} \delta_n(x) = 0$ dla każdego $x \neq 0$ a dla $x = 0$ dąży do nieskończoności, a więc granica taka nie jest dobrze określoną funkcją. Z drugiej strony zachodzi równość

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta_n(x-a)dx = \lim_{n\to\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_n(x-a)dx = 1, \tag{8.2}$$

a dla każdej ciągłej funkcji $f(x)$ mamy

$$\lim_{n\to\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_n(x-a)f(x)dx = f(a). \tag{8.3}$$

Oznacza to, że granica takiego ciągu oznaczana przez $\delta(x)$ ma sens pod znakiem całki. Takie wyrażenie całkowe nazywane jest w matematyce funkcjonałem liniowym i stąd delta Diraca jest przykładem funkcjonału określonego na odpowiednim zbiorze funkcji $f(x)$ zwanego *dystrybucją*. Teoria dystrybucji jest obecnie ważnym działem matematyki o licznych zastosowaniach.

Inne użyteczne modele delty Diraca to np.

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon\sqrt{\pi}} e^{-x^2/\epsilon^2}, \tag{8.4}$$

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\pi} \frac{1}{x^2+\epsilon^2}. \tag{8.5}$$

Równość

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)f(x)dx = f(a). \tag{8.6}$$

można traktować jako uogólnienie na przypadek "ciągły" następującego wyrażenia zawierającego *deltę Kroneckera*

$$\sum_k f_k \, \delta_{kj} = f_j. \tag{8.7}$$

Taki też był cel Diraca - uogólnienie delty Kroneckera występującej w relacjach ortonormalności dla baz wektorów własnych obserwabli kwantowych o widmie dyskretnym na przypadek widma ciągłego, gdy wektory własne są nieunormowane i nie należą do przestrzeni Hilberta układu. I tak np. ciągły zbiór fal płaskich $\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$ będących nieunormowanymi wektorami własnymi operatora pędu w nieskończonej przestrzeni jednowymiarowej spełnia uogólnioną relację ortonormalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}_p(x)\psi_{p'}(x)dx = \delta(p - p'). \tag{8.8}$$

8.2 Szeregi Fouriera

Rozważmy ciągłą funkcję $f(x)$ określoną na przedziale $[-\pi, \pi]$. Funkcję taką można przedstawić w postaci *szeregu Fouriera*

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \Big(a_n \cos nx + b_n \sin nx \Big). \tag{8.9}$$

Używając funkcji eksponencjalnych zamiast trygonometrycznych otrzymujemy równoważną postać

$$f(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \, e^{ikx}. \tag{8.10}$$

Współczynniki rozwinięć dane są wzorami

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx \, dx, \quad n = 0, 1, 2, ... \tag{8.11}$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx \, dx, \quad n = 1, 2, ... \tag{8.12}$$

$$c_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-ikx} \, dx, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{8.13}$$

Rozwinięcia w szeregi (8.9), (8.10) mają sens dla funkcji nieciągłych a nawet dla dystrybucji. W szczególności dla funkcji całkowalnych z kwadratem można je interpretować jako rozwinięcia w bazie ortonormalnej na przestrzeni Hilberta $L^2[-\pi, \pi]$. Mamy tu do czynienie z bazą funkcji trygonometrycznych

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin nx, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx, \quad n = 1, 2, ... \right\} \tag{8.14}$$

lub bazą

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, ... \right\}. \tag{8.15}$$

Interpretacja ta prowadzi do użytecznych wzorów

$$\int_{-\pi}^{\pi} |f(x)|^2\,dx = 2\pi \sum_{k=-\infty}^{\infty} |c_k|^2 = \pi\Big[\frac{a_0^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\big(a_n^2 + b_n^2\big)\Big]. \tag{8.16}$$

8.3 Transformata Fouriera

Transformatę Fouriera można traktować jako rozszerzenie idei szeregu Fouriera na funkcje (dystrybucje) określone na całej prostej. Definiujemy ją wzorem

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx}\,dx, \tag{8.17}$$

a transforrmata odwrotna dana jest jako

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx}\,dk. \tag{8.18}$$

Zachodzi tożsamość

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(k)|^2\,dk. \tag{8.19}$$

Transformata Fouriera delty Diraca $\delta(x)$ ma sens, gdy użyjemy jej odpowiednio pod całką. Zapisujemy to za pomocą formalnych relacji

$$\tilde{\delta}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) e^{-ikx}\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \tag{8.20}$$

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')}\,dk. \tag{8.21}$$

Transformata Fouriera n-tej pochodnej $f^{(n)}(x)$ funkcji $f(x)$ jest dana wzorem

$$\tilde{f^{(n)}}(k) = (ik)^n \tilde{f}(k), \tag{8.22}$$

dzięki któremu liniowe równania różniczkowe można sprowadzać do równań algebraicznych.

Literatura

I. Białynicki-Birula, M. Cieplak, J. Kamiński , *Teoria kwantów. Mechanika falowa*, PWN, Warszawa 2001

A.S. Dawydow, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1967

L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Krótki kurs fizyki teoretycznej. Tom2. Mechanika Kwantowa*, PWN, Warszawa 1980

F.W. Byron, R.W. Fuller, *Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej* Tom 1 i 2, PWN, Warszawa 1975