

# Andrzej Raczyński

## Fizyka kwantowa I

### Abstract

Opracowanie niniejsze obejmuje materiał wykładu w trzecim semestrze studiów i nie wykracza w zasadzie poza ten materiał. Dłuższe obliczenia zostały przedstawione w skrócie. Opracowanie ma charakter roboczy i może służyć jako uzupełnienie notatek, nie może natomiast zastąpić lektury podręczników dającej rozszerzenie informacji przedstawionych na wykładzie.

Prezentacja nie jest zupełnie ścisła z matematycznego punktu widzenia. W szczególności nie zwraca się uwagi na fakt, że pojawiające się operatory nieograniczone określone są nie na całej przestrzeni lecz na jej gęstym podzbiorze. W sposób nieformalny rozszerzono przestrzeń funkcji całkowalnych z kwadratem przez dołączenie funkcji normowanych w sensie Diraca. Trzema gwiazdkami oznaczono formuły szczególnie ważne.

Zalecane podręczniki:

1. R.Eisberg, R.Resnick, Fizyka kwantowa, PWN, Warszawa 1983;
2. H.Haken, H.C. Wolf, Atomy i kwanty, PWN, Warszawa 1997;
3. L.Schiff, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa 1977;
4. S. Szpikowski, Podstawy mechaniki kwantowej, Wyd. UMCS, Lublin, 2006;
5. K. Zalewski, Wykłady z nierelatywistycznej mechaniki kwantowej, PWN, Warszawa, 1997;
6. R.L.Liboff, Wstęp do mechaniki kwantowej, PWN, Warszawa 1987;
7. G.K.Woodgate, Struktura atomu, PWN, Warszawa, 1974;
8. I.Białyński-Birula, M.Cieplak, J.Kamiński, Teoria kwantów, PWN, Warszawa 1979;

9. L.D.Landau, E.M.Lifszyc, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa, 1979;
10. J.Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego, PWN, Warszawa, 1979.

## 1 Wstęp i elementy historii

Fizyka kwantowa jako wykładany przedmiot ma specjalne znaczenie. Przede wszystkim dostarcza języka, a więc aparatury pojęciowej i formalizmu, które będą używane w trakcie innych wykładów. Ma także znaczenie ogólnokształcące, formacyjne, ponieważ zmusza do porzucenia światopoglądu naiwnie realistycznego, a wnioski teorii kwantowej muszą być brane pod uwagę przy tworzeniu wizji świata nawet na prywatny użytek. Historię mechaniki kwantowej uważa się też za typowy przykład powstawania nowej teorii naukowej.

Mechanika kwantowa zmusza do nowego rozumienia pojęć takich jak cząstka, jej ruch, jej struktura, układy rozseparowane, związek przyczynowy czy niezależność przedmiotu poznania od obserwatora. W pewnych warunkach nie można stosować logicznej zasady wyłączonego środka (zachodzi "a" lub "nie a").

Jakościowo nowe elementy to:

1. Opis probabilistyczny, tzn. typowa odpowiedź na pytanie, czy wielkość fizyczna dla danego układu przyjmuje wartość z przedziału  $(a, b)$ , brzmi: "tak" z prawdopodobieństwem  $p$  i "nie" z prawdopodobieństwem  $1-p$ . Prawdopodobieństwa dodają się z możliwością interferencji;
2. Komplementarność, tzn. określając pewne wielkości charakteryzujące układ musimy zrezygnować z określenia pewnych innych wielkości;
3. Kwantyzacja wielkości fizycznych jako reguła, tzn. jeśli wielkość fizyczna może przyjmować wartości  $a$  i  $b$ , to może nie być możliwe, by przyjmowała dowolną wartość rzeczywistą z przedziału  $(a, b)$ ;
4. Istnienie wielkości fizycznych nie mających klasycznego odpowiednika, np. spinu - momentu pędu nie związanego z ruchem;
5. Nierozróżnialność cząstek identycznych.

Teoria kwantowa stanowi potężne narzędzie pozwalające skutecznie przewidzieć wyniki pomiarów. W warstwie językowej nie jest natomiast teorią skończoną - brak jest zarówno pogładowego, intuicyjnego rozumienia jej pojęć i praw,

jak i pełnej zgody specjalistów co do ich interpretacji.

Skala typowych wielkości w fizyce atomowej to:

1. rozmiary atomów rzędu  $10^{-10}$  m, rozmiary jądra atomowego rzędu  $10^{-14}$  m;
2. masa elektronu  $9.11 \times 10^{-31}$  kg, masa protonu  $1.67 \times 10^{-27}$  kg;
3. czasy charakterystyczne w fizyce atomowej rzędu  $10^{-16}$  s, w fizyce jądrowej o kilka rzędów krótsze;
4. momenty pędu - wielokrotności stałej Plancka  $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$  Js;
5. prędkość elektronu na pierwszej orbicie (pojęcia nie używane w nowoczesnej teorii) - rzędu  $10^6$  m/s;
6. energia elektronu w stanie podstawowym atomu wodoru  $2.18 \times 10^{-18}$  J=13.6 eV, energia spoczynkowa elektronu 0.511 MeV, energia oscylacyjna drobiny - kilkadziesiąt meV, energia rotacji drobiny - dwa rzędy mniej.

Pierwszy etap powstawania teorii kwantowej (pierwsze ćwierćwiecze wieku) polegał na próbach ratowania fizyki klasycznej przez dołączanie sztucznych postulatów kwantowych (postulaty "ad hoc") w celu zinterpretowania poszczególnych doświadczeń. Najważniejsze problemy i wydarzenia z tego okresu to:

1. Promieniowanie ciała doskonale czarnego.

Rozważmy promieniowanie zamknięte w pudle o doskonale odbijających ściankach.

Układ jest w równowadze i jego temperatura wynosi  $T$ . Niech  $\rho(\nu)$  będzie energią przypadającą na jednostkę objętości i na jednostkę częstości  $\nu$ . Wykres  $\rho(\nu)$  tworzy charakterystyczny niesymetryczny "kapelusz". Teoria klasyczna odtwarza kształt krzywej tylko dla małych częstości. Niech sześcienną pudło rozciąga się w każdym kierunku od 0 do  $a$ . Rozważmy najpierw falę rozchodzącą się w jednym wymiarze. Natężenie pola elektrycznego wynosi  $E = A \cos(kx - \omega t)$ , gdzie liczba falowa  $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$ . Po odbiciu od ścianki (ze skokiem fazy o  $\pi$ ) powstaje fala odbita  $E = -A \cos(-kx - \omega t)$ , a w wyniku ich interferencji - fala stojąca  $E = 2A \sin kx \cos \omega t$ . Na brzegach musi być węzeł, czyli  $\sin ka = 0$ , czyli  $k = \frac{n_x \pi}{a}$ , gdzie  $n_x = 1, 2, 3, \dots$ . Fali rozchodzącej się w dowolnym kierunku można przypisać wektor falowy  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  i dla każdego z trzech kierunków można przeprowadzić podobne rozumowanie. W pudle mogą się więc rozchodzić fale takie, że  $k_x = \frac{n_x \pi}{a}$ ,  $k_y = \frac{n_y \pi}{a}$ ,  $k_z = \frac{n_z \pi}{a}$ ,  $n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$ . Na jedną dozwoloną falę przypada jedna komórka w przestrzeni wektorów falowych, o objętości  $(\frac{\pi}{a})^3$ . Ilość dozwolonych fal o końcu wektora  $\mathbf{k}$  leżącym w warstwie o promieniu  $k$  i grubości  $dk$  wynosi  $\frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{(\frac{\pi}{a})^3} = \frac{a^3 4\pi \nu^2 d\nu}{c^3} = n(\nu) d\nu$ ; (czynnik  $\frac{1}{8}$  występuje, ponieważ bierzemy taki

ułamek powierzchni kuli, dla którego wszystkie współrzędne są dodatnie). Wynik należy jeszcze pomnożyć przez 2 ze względu na 2 możliwe polaryzacje.

Obliczona klasycznie średnia energia przypadająca na jedną falę wynosi

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E \exp(-\beta E) dE}{\int_0^\infty \exp(-\beta E) dE} = \frac{1}{\beta},$$

gdzie  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ;  $k_B$  jest stałą Boltzmann. Poszukiwana gęstość energii wynosi

$$\rho(\nu) = \frac{1}{a^3} n(\nu) \bar{E} = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3}.$$

Wielkość ta rośnie nieograniczenie dla dużych częstotliwości (katastrofa ultrafioletowa). Planck w 1900 roku zauważył, że wynik zasadniczo się zmienia, jeśli sztucznie założyć skwantowanie energii, tzn.  $E = nh\nu$ , gdzie  $h$  jest stałą. Jej wartość wyznaczono potem jako  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} = 2\pi\hbar$ . Wtedy średnią energię należy liczyć inaczej

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^\infty nh\nu \exp(-\beta nh\nu)}{\sum_{n=0}^\infty \exp(-\beta nh\nu)}.$$

Wielkość ta jest równa

$$\begin{aligned} & \frac{-\frac{d}{d\beta} \sum_{n=0}^\infty \exp(-\beta nh\nu)}{\sum_{n=0}^\infty \exp(-\beta nh\nu)} = \\ & -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^\infty \exp(-\beta nh\nu) = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu)} = \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}. \end{aligned}$$

W konsekwencji

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 [\exp(\beta h\nu) - 1]} (***)$$

Rozkład energii w zależności od długości fali otrzymamy jako

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \rho\left(\frac{c}{\lambda}\right) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \rho\left(\frac{c}{\lambda}\right) \frac{c}{\lambda^2} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{\beta hc}{\lambda}\right) - 1}.$$

Gdy  $\beta h\nu \ll 1$ ,  $\exp(\beta h\nu) \approx 1 + \beta h\nu$  i otrzymamy wynik klasyczny.

Całkowaną energię na jednostkę objętości otrzymamy całkując

$$\int_0^\infty \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi^5 k_B^4 T^4}{15h^3 c^3}.$$

Jest to prawo Stefana-Boltzmana. Skorzystano z faktu, że

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Maksimum funkcji  $\tilde{\rho}(\lambda)$  można obliczyć kładąc  $\tilde{\rho}'(\lambda) = 0$ ). Otrzymuje się warunek

$$\beta hc \lambda_{max} = x_0 = 4.965,$$

gdzie  $x_0$  jest pierwiastkiem równania  $1 - \exp(-x) = \frac{x}{5}$ . W konsekwencji zachodzi relacja  $\lambda_{max} T = 0.29$  cm K. Relacja ta znana jest jako prawo przesunięć Wiena. Podobnie można znaleźć maksimum funkcji  $\rho(\nu)$ ; należy zwrócić uwagę, że  $\nu_{max} \neq \frac{c}{\lambda_{max}}$ .

Zdolność emisyjna, czyli moc emitowana przez jednostkę powierzchni w dowolnym kierunku przypadająca na jednostkę częstości, wynosi  $R(\nu) = \frac{c}{4} \rho(\nu)$ . Aby to uzasadnić, rozważmy otwór o powierzchni  $dS$  w powierzchni zamykającej ciało czarne. Oś  $z$  jest skierowana prostopadle do powierzchni, kąt  $\theta$  jest kątem nachylenia do osi  $z$ , a kąt  $\phi$  - kątem obrotu wokół osi  $z$ .

Rozpatrzmy element objętości  $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$  wewnątrz ciała czarnego. W kierunku powierzchni  $S$  połynie ułamek energii zawartej w  $dV$  stanowiący  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  całej energii, gdzie  $d\Omega = \frac{dS'}{r^2}$ , ca  $dS' = dS \cos \theta$ . Stąd energia o gęstości spektralnej  $\rho(\nu)$  jaka przepłynie przez  $dS$  ww czasie  $dt$  wynosi

$$\int_0^{cdt} r^2 dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{4\pi} dS \cos \theta \frac{1}{r^2} \rho(\nu) = dS c dt \frac{1}{4} \rho(\nu)$$

. Na jednostkę powierzchni w jednostce czasu przepłynie więc energia na jednostkę częstości  $\frac{c}{4} \rho(\nu)$

## 2. Zjawisko fotoelektryczne.

Zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne polega na wybijaniu elektronów z metalu pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Energia wybitych elektronów nie zależy od natężenia światła, zależy natomiast, i to progowo, od częstości fali. Liczba fotoelektronów jest proporcjonalna do natężenia promieniowania. Nie obserwuje się też opóźnień między początkiem naświetlania,

a obserwacją fotoelektrów. Einstein w roku 1904 wyjaśnił to zjawisko postulując, że energia fali elektromagnetycznej jest skwantowana:  $E = nh\nu$ .

Jeden kwant powoduje wybite jednego elektronu. Energia kwantu promieniowania jest zamieniona na pokonanie pracy wyjścia  $W$  i nadanie elektronowi energii kinetycznej

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2(* * *).$$

Teoria Einsteina nie pozwala określić, w jakim kierunku zostaną wybite elektrony; potrzeba do tego teorii kwantowej. Jeśli dysponuje się silnym laserem, o mocy niedostępnej dla lamp w czasach Einsteina, można obserwować elektrony uwolnione w konsekwencji zaabsorbowania wielu elektronów naraz.

3. Ciepło właściwe ciał stałych (Einstein 1907, Debye 1914).

Według teorii klasycznej ciepło właściwe ciał stałych powinno być niezależne od temperatury. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii na jeden stopień swobody cząstki swobodnej wypada energia  $\frac{1}{2}k_B T$ , dla atomu w sieci krystalicznej -  $2\frac{3}{2}k_B T$ , gdzie czynnik 2 pochodzi stąd, że dla oscylatora harmonicznego średnia energia potencjalna jest równa średniej energii kinetycznej. Tymczasem w niskich temperaturach ciepło właściwe zmierza do zera. Daje się to wyjaśnić dzięki dodatkowemu założeniu, że energia drgań atomów w kryształach jest skwantowana.

4. Widma atomowe (Ritz-Rydberg, 1908)

Zaobserwowano, że atomy emitują lub absorbują promieniowanie o ściśle określonych długościach (linie widmowe).

Typowe doświadczenie polega na rozszczepieniu promieniowania atomów za pomocą pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej, a następnie na analizie natężenia światła przez badanie kiedyś zacinienia kliszy fotograficznej, a później za pomocą fotopowielczy lub kamer CCD.

Częstości emitowanych lub absorbowanych fal dla wodoru spełniają relację

$$\nu_{nm} = Rc\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)(* * *),$$

gdzie  $m$  i  $n$  są liczbami naturalnymi, a  $R = 109677.581\text{cm}^{-1}$  nazywa się stałą Rydberga. Dowodzi to skwantowania energii atomu. Wartość dozwolonych energii atomu wodoru wynosi  $\frac{-Rhc}{n^2}$ .

Linie widmowe układają się w serie – dla emisji ciągłej linii odpowiadających przejściom z różnych poziomów  $m$  na ustalony poziom  $n$  ( $n = 1$  - seria

Lymana,  $n = 2$  - seria Balmera,  $n = 3$  - seria Paschena,...). Położenia linii w serii w funkcji częstości zagęszczają się ze wzrostem częstości.

Dla bardziej złożonych atomów relacje te dadzą się uogólnić

$$\nu_{nln'l'} = \frac{Rc}{[n - \Delta(n, l)]^2} - \frac{Rc}{[n' - \Delta(n', l')]^2},$$

gdzie liczby  $\Delta$  (tzw.defekty kwantowe) są pewnymi ułamkami zależnymi przede wszystkim od dodatkowej liczby kwantowej  $l$ .

#### 5. Model Bohra (1911)

Bohr zaproponował orbitalny model atomu. Elektron porusza się po orbicie kołowej, tak że siła kulombowska gra rolę siły dośrodkowej. Dozwolone są tylko takie orbity, dla których orbitalny moment pędu jest wielokrotnością stałej  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05459 \times 10^{-34}$  Js,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} (**),$$

$$mvr = n\hbar (**).$$

Prowadzi to do wniosku, że dozwolone są tylko orbity o promieniu  $n^2a$ , gdzie  $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ , natomiast dozwolone poziomy energii  $E_n = -\frac{e^4m}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2} (**)$ , gdzie  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Elektron na orbicie nie promieniuje (niezgodnie z zasadami fizyki klasycznej), promieniuje tylko przeskakując z orbity na orbitę. Model ten dobrze tłumaczy obserwacje Rydberga-Ritza. Model Bohra nic nie mówi o energiach dodatnich, nie nadaje się do prostego uogólnienia dla atomów wieloelektronowych.

Model kołowych orbit uogólnił Sommerfeld w latach 1915-16 dopuszczając orbity eliptyczne.

#### 6. Doświadczenie Francka-Hertza (1913).

W doświadczeniu tym mierzono natężenie prądu elektrycznego przepływającego przez bańkę z parami rtęci w zależności od napięcia przyspieszającego. Dla pewnego napięcia  $U$  (i jego wielokrotności) natężenie prądu spadało. Oznacza to, że elektrony w zderzeniach z atomami tracą energię (a więc i prędkość) dopiero, gdy przekracza ona próg  $eU$ . Energia w atomie musi być skwantowana: atom nie może zaabsorbować energii mniejszej niż  $eU$ . Elektron może w trakcie swojej drogi od katody do anody kilkakrotnie być przyspieszonym do energii większej niż  $eU$  i kilkakrotnie ją tracić w zderzeniu

z atomami. Później stwierdzono, że energia  $eU$  potrzebna jest do przejścia atomu rtęci do drugiego stanu wzbudzonego, a przejście do pierwszego stanu wzbudzonego jest mało prawdopodobne z innych względów.

#### 7. Efekt Comptona (1923).

Efekt ten polega na rozproszeniu promieniowania elektromagnetycznego na elektronie. Fala rozproszona pod kątem  $\theta$  ma długość zwiększoną o  $\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$  (\*\*\*) ( $\frac{h}{mc} = 0.0243 \times 10^{-10}$  m). Efekt ten można przewidzieć teoretycznie zakładając, że promieniowanie elektromagnetyczne składa się z fotonów o energii  $h\nu$  i pędzie  $\frac{h\nu}{c}$ . Załóżmy, że foton pada wzdłuż osi  $x$  na nieruchomy elektron. Po zderzeniu foton jest rozproszony pod kątem  $\theta$  względem osi  $x$  i ma częstość  $\nu'$ . Elektron, mający początkowo energię spoczynkową  $mc^2$  i zerowy pęd, przejmuje pęd  $p$ , ma energię  $E$  i biegnie pod kątem  $\phi$  względem osi  $x$ . Z powodu zachowania momentu pędu ruch jest płaski (w płaszczyźnie  $xy$ ). Zasady zachowania energii oraz obu składowych pędu dają

$$\begin{aligned} mc^2 + h\nu &= E + h\nu', \\ \frac{h\nu}{c} &= \frac{h\nu'}{c} \cos\theta + p \cos\phi, \\ 0 &= \frac{h\nu'}{c} \sin\theta - p \sin\phi, \\ E^2 &= p^2 c^2 + m^2 c^4. \end{aligned}$$

Rozwiązując powyższy układ równań i wprowadzając długość fali  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  otrzymujemy cytowany wyżej wzór na przyrost długości fali. Efekt jest ważny dla fal krótkich, dla których przyrost długości nie jest o wiele rzędów mniejszy niż długość.

Skuteczność takiego opisu jest kolejnym dowodem korpuskularnej natury promieniowania elektromagnetycznego oraz kwantyzacji jego energii i pędu. Zauważyć należy, że wzór powyższy przewiduje długość fali rozproszonej pod danym kątem, ale nie określa tego kąta. W istocie może nastąpić rozproszenie pod różnymi kątami, a prawdopodobieństwa ich wystąpienia pozwala obliczyć teoria kwantowa.

8. Doświadczenie Sterna-Gerlacha (1922). W doświadczeniu tym przepuszczano wiązkę atomów srebra przez niejednorodne pole magnetyczne. Wiązka rozszczepiła się na dwie wiązki składowe. Liczba tych wiązek może być wyjaśniona tylko tak, że elektrony posiadają spin, czyli wewnętrzny (nie



związany z ruchem) moment pędu. Jest to przykład wielkości fizycznej nie mającej analogii klasycznej. Problem ten będzie omówiony szerzej.

9. Hipoteza de Broglie'a (1923). De Broglie postulował, aby z każdą cząstką o pędzie  $p$  związać falę o długości  $\lambda = \frac{h}{p}$ . Był to ważny krok koncepcyjny w kierunku nowoczesnej teorii kwantowej opierającej się na pojęciu fal materii.

10. Doświadczenie Davisona-Germera (1927). W doświadczeniu tym wiązka elektronów ulegała ugięciu na sieci krystalicznej, analogicznie do promieni Röntgena. Różnica dróg elektronów (lub promieni) odbitych od dwóch warstw atomów odległych o  $d$ , i padających pod kątem  $\theta$  (mierzonym wyjątkowo od płaszczyzny kryształu, a nie od prostopadłej) wynosi  $2d \sin \theta$ . W zależności od kąta, a więc od różnicy dróg, obserwuje się prążki dyfrakcyjne. Jest to wyraźny dowód falowej natury cząstek, także tych o niezerowej masie spoczynkowej.

Okolo roku 1926 dzięki pracom Heisenberga, Schrödingera, Diraca, Pauliego, Borna, Bohra, Wignera i wielu innych stworzono nową, kompletną, spójną teorię.

## 2 Postulaty mechaniki kwantowej

Zasady mechaniki kwantowej można ująć w czterech postulatach. W końcowej partii wykładu zostaną one nieco uogólnione i uzupełnione piątym, dodatkowym. Postulatów tych nie można wyprowadzić z jakichś naturalnych założeń; należy je przyjąć jako zgodnięte i potwierdzone przez zgodność z doświadczeniem i wewnętrzną spójność.

Postulat I: Stan cząstki jest w pełni opisany funkcją falową.

Funkcja ta oznaczana  $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$  jest zespoloną funkcją rzeczywistych zmiennych: trzech współrzędnych położenia  $\mathbf{r}=(x,y,z)$  (zamiast strzałki pogrubiona litera) i czasu  $t$ . Symbol  $r$  oznacza długość wektora  $\mathbf{r}$ , tzn.  $r = |\mathbf{r}|$ .

Interpretacja probabilistyczna funkcji (Borna) mówi, że  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie  $\mathbf{r}$  w chwili  $t$ , czyli

$$\int_{V_0} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r (***)$$

jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w chwili  $t$  w objętości  $V_0$ ;

$d^3r = dx dy dz$ . W związku z tym funkcja powinna być unormowana, tzn.

$$\int_{V=R^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 (***)$$

(jest to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek, czyli pewność). Dalej  $V$  będzie oznaczać  $R^3$ .

Jeśli funkcja  $\psi$  nie jest unormowana, lecz jest normowalna, tzn.

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = M < \infty,$$

to można ją unormować, czyli przejść do funkcji  $\phi = M^{-\frac{1}{2}}\psi$ , która jest już unormowana.

Dla modeli jednowymiarowych zmienną  $\mathbf{r}$  zastępuje po prostu  $x$ , a całka normalizacyjna jest jednowymiarowa (od  $-\infty$  do  $\infty$ ).

Funkcja falowa określona jest z dokładnością do czynnika fazowego, tzn. funkcje  $\psi$  i  $\exp[i\alpha]\psi$ , gdzie  $\alpha$  jest dowolną stałą rzeczywistą, opisują ten sam stan.

Prawdopodobieństwa otrzymania poszczególnych wyników pomiarów wielkości fizycznych innych niż położenie określi postulat III.

Funkcje można mnożyć przez liczby zespolone i dodawać. Zbiór funkcji falowych tworzy przestrzeń wektorową ze względu na te operacje. Obowiązuje zasada superpozycji, która mówi, że jeśli stan może być opisany funkcjami  $\psi$  i  $\phi$ , to może być też opisany funkcją  $\psi = c_1\psi + c_2\phi$ , gdzie  $c_{1,2}$  są liczbami zespolonymi.

Funkcje można mnożyć skalarnie. Iloczyn skalarny dwóch funkcji  $\psi$  oraz  $\phi$  jest liczbą

$$(\psi, \phi) = \int_V d^3r \psi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) (***)$$

gdzie  $*$  oznacza sprzężenie zespolone. Normalizacja oznacza więc, że  $(\psi, \psi) = 1$ . Długość wektora  $\psi$  jest to  $\sqrt{(\psi, \psi)}$ . Funkcje, których iloczyn skalarny wynosi 0, nazywamy ortogonalnymi.

Funkcje można rozwijać w bazach. Najwygodniej, gdy baza  $\{\psi_n\}$  jest ortonormalna, tzn.  $(\psi_n, \psi_s) = \delta_{ns}$ , gdzie  $\delta_{ns} = 1$  dla  $n = s$  i  $\delta_{ns} = 0$  dla  $n \neq s$  ( $\delta$  Kroneckera). Jeśli wektory bazowe  $\psi_n$ ,  $n=1,2,\dots$  nie są ortogonalne, to można je zortogonalizować metodą Schmidta. Polega ona na zbudowaniu

nowej, ortogonalnej bazy  $\{\phi_s\}$

$$\phi_1 = \psi_1,$$

$$\phi_n = \psi_n - \sum_{j=1}^{n-1} a_{nj} \phi_j,$$

gdzie  $a_{nj} = (\phi_j, \psi_n) / (\phi_j, \phi_j)$ . Konstrukcja polega na tym, że każdy następny wektor jest ortogonalny do skonstruowanych poprzednio.

Rozwinięcie oznacza, że

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n (**).$$

Dla bazy ortogonalnej oznacza to, że  $c_n$  są rzutami wektora  $\psi$  na kierunki  $\psi_n$ , czyli  $c_n = (\psi_n, \psi) (**)$ .

Przykładami baz ortogonalnych (w jednym wymiarze) są funkcje

$$\psi_n(x) = (2l)^{-\frac{1}{2}} \exp[i \frac{n\pi x}{l}], n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

(baza Fourierowska na odcinku  $(-l, l)$ ),

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

(wielomiany Legendre'a na odcinku  $(-1, 1)$ ).

Pojęcie ortonormalnych baz można uogólnić dla przypadku układów funkcji nieprzeliczalnych (numerowanych liczbami rzeczywistymi). Sumy należy wtedy zastąpić całkami, a deltę-Kroneckera - deltą Diraca. Ta ostatnia jest uogólnioną funkcją, taką że (\*\*\*)

$$\delta(x) = 0, \text{ dla } x \neq 0$$

$$\delta(0) = \infty,$$

$$\text{ale } \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Oznacza to, że

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0) (**).$$

Powyższa własność przysługuje całce po dowolnym przedziale zawierającym zero, tzn.

$$\int_a^b f(x)\delta(x)dx = f(0),$$

gdy  $a < 0 < b$ . Badając zachowanie się delty Diraca pod całką z dowolną regularną funkcją  $f$  można pokazać, że

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a),$$

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|}\delta(x)$$

,

$$\delta(F(x)) = \sum_j \frac{1}{|F'(x_j)|}\delta(x-x_j), \quad \text{gdzie } F(x_j) = 0.$$

Jeśli funkcje  $\psi_k$  stanowią bazę nieprzeliczalną unormowaną do delty Diraca, to rozwinięcie w bazie ma postać

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} dk c_k \psi_k(\mathbf{r}),$$

gdzie

$$c_k = \int_V d^3r \psi_k^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Przykładem bazy nieprzeliczalnej (w jednym wymiarze) jest zbiór funkcji

$$\phi_k(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(ikx),$$

tzn.

$$(\phi_{k'}, \phi_k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(k-k')x]dx = \delta(k-k').$$

Rozwinięcie w tej bazie nazywa się transformacją Fouriera

$$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) \exp(ikx) (**),$$

gdzie

$$g(k) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ikx)\psi(x) (**).$$

Postulat II: Wielkości fizyczne są w mechanice kwantowej reprezentowane

przez pewne operatory (hermitowskie, posiadające bazowe układy funkcji własnych).

Operator  $A$  jest to "przepis" pozwalający każdej funkcji przyporządkować pewną funkcję, tzn. dla każdej funkcji  $\psi$  istnieje dokładnie jedna funkcja  $\phi = A(\psi) \equiv A\psi$ ; (w pewnych sytuacjach wystarczy, że określone jest działanie operatora nie na wszystkie funkcje, lecz na funkcje z pewnego zbioru gęstego).

Współzrędnym  $(x, y, z)$  położenia odpowiadają operatory  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  mnożenia przez odpowiednią współzrędną, tzn.

$$\hat{x}\psi = x\psi, \quad itd. (***)$$

Składowym pędu  $(p_x, p_y, p_z)$  odpowiadają operatory różniczkowe  $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$

$$\hat{p}_x\psi = -i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad itd. (***)$$

Zachowane są klasyczne związki między wielkościami, np.

- operator momentu pędu  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ , czyli  $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y (***)$ , (można przestawić cyklicznie indeksy);

- operator kwadratu momentu pędu  $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 (***)$ ;

- operator energii kinetycznej  $\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 (***)$ ;

- operator energii potencjalnej  $\hat{V} = V(\hat{\mathbf{r}})$ , czyli mnożenie przez funkcję  $V (***)$ ;

-operator energii całkowitej (operator Hamiltona, hamiltonian)  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V (***)$ .

(dalej "daszek" będzie czasem opuszczany).

Wszystkie te operatory są liniowe, tzn. dla dowolnych funkcji  $\psi$  i  $\phi$  oraz dla dowolnych liczb zespolonych  $\lambda$  i  $\mu$

$$A(\lambda\psi + \mu\phi) = \lambda A\psi + \mu A\phi.$$

Operatory można dodawać, mnożyć przez liczbę oraz mnożyć przez siebie (składać), z czego zrobiono już użytek konstruując powyższe przykłady. Ogólnie można napisać dla dowolnych  $\psi$  i dowolnych liczb zespolonych  $\lambda$

$$C = A + B, \quad tzn. C\psi = A\psi + B\psi$$

$$C = \lambda A, \quad tzn. C\psi = \lambda(A\psi)$$

$$C = AB, \quad tzn. C\psi = A(B\psi)$$

Na ogół wynik działania iloczynu zależy od kolejności, tzn.  $AB \neq BA$ . Wprowadza się obiekt zwany komutatorem

$$[A, B] \equiv AB - BA.$$

Zachodzą relacje

$$\begin{aligned} [A, B + C] &= [A, B] + [A, C], \\ [A, BC] &= B[AS, C] + [A, B]C. \end{aligned}$$

Mówi się, że operatory komutują, jeśli ich komutator jest równy zeru. Przez bezpośrednie obliczenia można pokazać, że

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{y}] &= 0 \text{ i analogicznie dla innych współrzędnych,} \\ [\hat{p}_x, \hat{p}_y] &= 0 \text{ i analogicznie dla innych składowych pędu,} \\ [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar(***) \\ [\hat{x}, \hat{p}_y] &= 0 \text{ i analogicznie dla innych składowych,} \\ [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar\hat{L}_z \text{ (można przestawić cyklicznie indeksy),} \\ [\hat{L}_z, \hat{L}^2] &= 0 \text{ i analogicznie dla innych składowych,} \\ [\hat{p}_x, \hat{T}] &= 0, [\hat{L}_x, \hat{T}] = 0, [\hat{L}^2, \hat{T}] = 0, [\hat{x}, \hat{V}] = 0 \text{ i analogicznie dla innych} \\ &\text{składowych,} \\ [\hat{L}_x, \hat{V}] &= [\hat{L}^2, \hat{V}] = 0 \text{ dla } V=V(r) \text{ (potencjały sferycznie symetryczne).} \end{aligned}$$

Wprowadza się operację hermitowskiego sprzężenia operatorów:  $A^\dagger$  jest operatorem hermitowsko sprzężonym do  $A$ , jeśli dla dowolnych  $\psi$  i  $\phi$   $(\psi, A\phi) = (A^\dagger\psi, \phi)$ , tzn.

$$\int_V d^3r \psi^* A\phi = \int_V d^3r (A^\dagger\psi)^* \phi.$$

Można pokazać korzystając z definicji, że

$$(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger, (\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger, (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger.$$

Jeśli  $A = A^\dagger$ , to operator nazywamy hermitowskim lub samosprzężonym. Wymienione wyżej operatory wielkości fizycznych są samosprzężone. Samosprzężoność dla pędu pokazuje się wykonując całkowanie przez części i korzystając ze faktu, że normowalna funkcja musi zmierzać do zera, gdy któraś ze współrzędnych zmierza do  $\pm\infty$ .

Równanie własne operatora jest to równanie

$$A\psi_n = \alpha_n\psi_n(***)$$

Liczbę  $\alpha_n$  nazywamy wartością własną operatora  $A$ , funkcję  $\psi_n$  - należącą do niej funkcją własną. Jeśli istnieją różne funkcje własne (tzn. różniące

się więcej niż o stały czynnik) to taką wartość własną nazywamy zdegenerowaną, a ilość niezależnych funkcji własnych do tej samej wartości własnej - krotnością degeneracji. Opłaca się wtedy zmienić notację

$$A\psi_{ns} = \alpha_n\psi_{ns}(***),$$

gdzie pierwszy wskaźnik numeruje wartości własne, a drugi funkcje własne należące do tej samej wartości własnej.

Jeśli wartości własne tworzą zbiór nieprzeliczalny, to funkcje własne są normowalne do delty Diraca i trzeba je indeksować liczbami rzeczywistymi  $\alpha$

$$A\psi_\alpha = \alpha\psi_\alpha.$$

Można dowieść, że wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste, a funkcje własne należące do różnych wartości własnych są ortogonalne. Weźmy

$$(\psi_n, A\psi_s) = \alpha_s(\psi_n, \psi_s)$$

równocześnie powyższe wyrażenie jest równe

$$(A\psi_n, \psi_s) = (\alpha_n\psi_n, \psi_s) = \alpha_n^*(\psi_n, \psi_s).$$

A więc  $(\alpha_n^* - \alpha_s)(\psi_n, \psi_s) = 0$ .

Wstawiając kolejno  $n = s$  i  $n \neq s$  otrzymujemy dowód obu części twierdzenia. Dla funkcji własnych należących do tej samej wartości własnej ortogonalność nie musi zachodzić; można je tak wybrać (stosując metodę Schmidta), aby tworzyły bazę ortonormalną.

Postulat III: Dozwołonymi wynikami pomiarów wielkości fizycznej  $A$  mogą być tylko wartości własne reprezentującego ją operatora. Niech układ fizyczny (cząstka) opisany jest aktualnie pewną funkcją  $\psi$ . Funkcję tę można rozłożyć w bazie funkcji własnych operatora  $A$ , tzn.  $\psi = \sum_n c_n\psi_n$ , gdzie  $A\psi_n = \alpha_n\psi_n$ . Liczby  $|c_n|^2$  są prawdopodobieństwami otrzymania w wyniku pomiaru poszczególnych wartości  $\alpha_n(***)$ .

Jest to kluczowy postulat wiążący formalizm z doświadczeniem. Jego treścią jest powszechne prawo kwantyzacji i powszechna probabilistyczna interpretacja teorii kwantowej.

Jeśli wartościami własnymi są wszystkie liczby rzeczywiste z całej prostej rzeczywistej (lub jej części), to wielkość fizyczna nie jest skwantowana. Wtedy postulat należy nieco zmodyfikować. Rozkład w bazie ma postać

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha c_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) (**),$$

a  $|c_{\alpha}|^2$  jest gęstością prawdopodobieństwa dla wyników pomiaru, tzn.

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha |c_{\alpha}|^2$$

jest prawdopodobieństwem, że wynik pomiaru znajdzie się w przedziale  $(\alpha_1, \alpha_2)$  (\*\*).

W wyniku pomiaru, gdy realizuje się jedna z wielu potencjalnych możliwości i otrzymujemy w wyniku liczbę np.  $\alpha_1$ , układ przechodzi natychmiast do odpowiedniego stanu własnego  $\psi_1$ . Wynik następnego pomiaru wykonanego natychmiast po poprzednim jest już przesądzony i wynosi  $\alpha_1$ .

Znajomość rozkładu prawdopodobieństwa jest ideałem, ale często charakteryzuje się go częściowo podając wartość średnią i wariancję. Wartości średnie dla przypadków dyskretnego i ciągłego wynoszą

$$\bar{A} = \sum_n \alpha_n |c_n|^2 (**)$$

lub

$$\bar{A} = \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha |c_{\alpha}|^2 \alpha (**).$$

W obu przypadkach można napisać

$$\bar{A} = \int_V d^3r \psi^* A \psi (**).$$

Równoważność obu powyższych wzorów można wykazać podstawiając do drugiego rozwinięcia funkcji  $\psi$  w bazie i korzystając z równania własnego i ortonormalności funkcji własnych.

Wariancja rozkładu jest to z definicji

$$W(A) = \overline{(A - \bar{A})^2} (**).$$



Średnie odchylenie kwadratowe jest pierwiastkiem z wariancji

$$\Delta A = \sqrt{W(A)}.$$

Zerowa wariancja oznacza brak rozrzutu, czyli pewność otrzymania określonego wyniku pomiaru

$$W(A) = (\psi, [A - \bar{A}]^2 \psi) = ([A - \bar{A}]\psi, [A - \bar{A}]\psi).$$

Jest to kwadrat długości wektora  $[A - \bar{A}]\psi$ . Jest ona równa zero wtedy i tylko wtedy, gdy wektor ten jest zerowy, tzn.  $A\psi = \bar{A}\psi$ . Innymi słowami oznacza to, że w rozwinięciu na funkcje własne tylko jeden wyraz jest niezerowy ( $c_m = 1$ ), a inne  $c_n$  się zerują (dla  $n \neq m$ ).

Ważnym przykładem jest paczka (funkcja) gaussowska

$$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \sigma^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{4\sigma^2} + ikx\right].$$

Wartość średnia położenia wynosi

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-1} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right] x dx = a,$$

a wariancja

$$W(x) = \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-1} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right] (x-a)^2 dx = \sigma^2.$$

Można także obliczyć analitycznie rozkład pędów. Funkcje własne pędu  $\psi_p(x)$  spełniają równanie

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_p(x) = p \psi_p(x).$$

Równanie to daje się rozwiązać przez rozdzielanie zmiennych i funkcja po unormowaniu do delty Diraca ma postać

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) (**).$$

Amplituda rozkładu pędów ma postać

$$g(p) = \int_{-\infty}^{\infty} dx (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-ipx}{\hbar}\right) \psi(x).$$

Jest to z dokładnością do wyboru jednostek transformata Fouriera

Dla paczki gaussowskiej po obliczeniu całki (na podstawie tablic) otrzymuje się

$$|g(p)|^2 = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar}{2\sigma}\right)^{-1} \exp\left[\frac{-(p - \hbar k)^2}{2\left(\frac{\hbar}{2\sigma}\right)^2}\right],$$

czyli otrzymujemy rozkład Gaussa z centrum w  $\hbar k$  i o szerokości  $\frac{\hbar}{2\sigma}$ . W sposób konieczny precyzyjnej znajomości położenia (mała wartość  $\sigma$ ) odpowiada nieprecyzyjna znajomość pędu (duża wartość  $\frac{\hbar}{2\sigma}$ ) i odwrotnie.

Na możliwość równoczesnego pomiaru dwu wielkości fizycznych A i B istnieje ograniczenie: zasada nieoznaczoności (nieokreśloności, niepewności) Heisenberga. Mówi ona, że

$$W(A)W(B) \geq \frac{1}{4} |(\psi, [A, B]\psi)|^2 (***)$$

Dowód opiera się na nierówności Schwarz'a

$$(\phi, \phi)(\chi, \chi) \geq |(\phi, \chi)|^2$$

Nierówność tę otrzymuje się korzystając z tego, że  $(\phi + \lambda\chi, \phi + \lambda\chi) \geq 0$  dla dowolnych funkcji  $\phi$  i  $\chi$  oraz liczby  $\lambda = -(\chi, \phi)/(\chi, \chi)$ . W nierówności tej należy podstawić  $\phi = (A - \bar{A})\psi$  oraz  $\chi = (B - \bar{B})\psi$ .

$$\begin{aligned} W(A)W(B) &= (\psi, [A - \bar{A}]^2\psi)(\psi, [B - \bar{B}]^2\psi) = \\ &= ([A - \bar{A}]\psi, [A - \bar{A}]\psi) ([B - \bar{B}]\psi, [B - \bar{B}]\psi) \geq |([A - \bar{A}]\psi, [B - \bar{B}]\psi)|^2 = \\ &= |(\psi, [A - \bar{A}][B - \bar{B}]\psi)|^2 = \\ &= \frac{1}{4} |(\psi, \{[A - \bar{A}][B - \bar{B}] + [B - \bar{B}][A - \bar{A}]\}\psi) + (\psi, \{[A - \bar{A}][B - \bar{B}] - [B - \bar{B}][A - \bar{A}]\}\psi)|^2 \geq \\ &= \frac{1}{4} |(\psi, [A, B]\psi)|^2, \end{aligned}$$

gdzie skorzystano z faktu, że pierwszy z iloczynów skalarnych wewnątrz wartości bezwzględnej jest liczbą rzeczywistą, drugi - urojoną, że wartość bezwzględna z liczby zespolonej jest nie mniejsza od wartości bezwzględnej jej części urojonej oraz że operator w drugim iloczynie skalarnym jest po prostu komutatorem.

Dla położenia i pędu otrzymujemy w szczególności  $[x, p_x] = i\hbar$  i dalej  $W(x)W(p) \geq \frac{\hbar^2}{4}$ , albo, po wzięciu pierwiastka,  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ . Widać, że dla funkcji Gaussowskiej realizuje się równość.

Jeśli  $[A, B] = 0$ , to nie ma ograniczeń na dokładność jednoczesnego pomiaru, tzn. można tak przygotować układ, że wynik pomiaru obu wielkości będzie przesądzony. Inaczej można powiedzieć, że komutujące operatory mają wspólny bazowy układ funkcji własnych.

Istnieje także zasada nieoznaczoności dla czasu i energii

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar.$$

Nie może ona jednak być uważana za szczególny przykład relacji przytoczonej wyżej, gdyż czas nie jest tu wielkością fizyczną: nie ma operatora czasu. Sens tej zasady jest taki, że przy dwu kolejnych pomiarach energii wykonanych w bardzo krótkim odstępie czasu  $\Delta t$  można dostać wyniki różniące się o  $\Delta E$ . Przy energii spoczynkowej elektronu  $mc^2 = 0.511$  MeV oznacza to możliwość pojawiania się par elektron-pozytron żyjących krócej niż  $10^{-21}$  s.

Postulat IV: Ewolucja układu kwantowego (cząstki), gdy nie dokonuje się pomiaru, jest opisana równaniem Schrödingera zależnym od czasu:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi(* **),$$

gdzie  $H$  jest operatorem energii. Jest to fundamentalne równanie mechaniki kwantowej. Dla cząstki o masie  $m$  w polu o potencjale  $V(\mathbf{r})$  ma więc postać

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

Można pokazać, że przy sensownych założeniach dotyczących potencjału  $V$ , równanie posiada jednoznaczne rozwiązanie dla określonych warunków początkowych  $\psi(\mathbf{r}, t = 0) = f(\mathbf{r})$ .

Ważną klasę rozwiązań tworzą rozwiązania stacjonarne, istniejące, gdy potencjał  $V = V(\mathbf{r})$ , tzn. nie zależy od czasu. Wtedy rozwiązania można szukać w postaci iloczynu funkcji zależnej tylko od zmiennych przestrzennych i funkcji zależnej tylko od czasu

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})\chi(t).$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera otrzymuje się

$$i\hbar\phi(\mathbf{r})\frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t)H\phi(\mathbf{r}),$$

czyli

$$i\hbar\frac{1}{\chi(t)}\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(\mathbf{r})}H\phi(\mathbf{r}).$$

Lewa strona powyższego równania zależy tylko od czasu, prawa tylko od zmiennych przestrzennych (tu korzysta się z założenia o niezależności hamiltonianu od czasu). Oznacza to, że obie strony muszą być równa stałej  $E_n$ . Rozwiązanie równania dla  $\chi$  daje

$$\chi(t) = \chi_n(t) = \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right),$$

natomiast  $\phi = \phi_n$  musi spełniać równanie własne dla  $H$ , zwane równaniem Schrödingera niezależnym od czasu

$$H\phi_n = E_n\phi_n,$$

gdzie wprowadzono indeks  $n$  numerujący rozwiązania własne. Dla ciągłego widma wartości własnych energii należy ten indeks zastąpić ciągłym indeksem  $E$ .

Rozwiązania stacjonarne opisują układy nie zmieniające się w czasie, tzn. takie że wyniki wszystkich możliwych pomiarów nie zależą od czasu. Rzeczywiście, stały czynnik fazowy  $\chi(t)$ , przy czym  $|\chi(t)| = 1$ , nie zmienia wartości bezwzględnych współczynników rozwinięcia w żadnej bazie. Układ włożony w stan stacjonarny "żyje" w nim dowolnie długo i zawsze "wygląda" tak samo.

Rozwiązania niestacjonarne  $\psi(\mathbf{r}, t)$  mogą zawsze być przedstawione jako superpozycje (paczki) rozwiązań stacjonarnych, tzn.

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right),$$

lub, dla widma ciągłego

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int dE c_E \phi_E(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right),$$

gdzie zachodzi  $H\phi_n = E_n\phi_n$  lub  $H\phi_E = E\phi_E$ .

Z równania Schrödingera można otrzymać tzw. równanie ciągłości. Jeśli wprowadzić gęstość prawdopodobieństwa  $\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)$ , obliczyć pochodną tego iloczynu względem czasu i skorzystać z równania Schrödingera dla funkcji  $\psi$  oraz z równania sprzężonego do niego dla funkcji  $\psi^*$  otrzymuje się

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0,$$

gdzie  $\mathbf{j}$  jest wektorem gęstości prądu

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m}[\psi^*\nabla\psi - (\nabla\psi^*)\psi].$$

Jeśli równanie to scałkować po dowolnej objętości  $V_0$  i zamienić całkę objętościową z  $\nabla \mathbf{j}$  na całkę powierzchniową z  $\mathbf{j}$  po powierzchni zamkniętej  $\Sigma_0$  otaczającej obszar  $V_0$ , otrzymuje się

$$\frac{d}{dt} \int_{V_0} \rho d^3r = - \oint_{\Sigma_0} \mathbf{j} d\boldsymbol{\sigma}.$$

Sens tej równości jest taki, że zmiana prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w objętości  $V_0$  może nastąpić tylko w wyniku przepływu cząstki przez powierzchnię. Wektor gęstości prądu wyznacza więc prawdopodobieństwo przepływu cząstki przez jednostkę powierzchni na jednostkę czasu, prostopadle do powierzchni.

Ważne jest także wyznaczenie, jak zmienia się w czasie wartość średnia dowolnej wielkości fizycznej  $A$ , tzn. obliczenie

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \overline{A} &= \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = \left( \frac{d\psi}{dt}, A\psi \right) + \left( \psi, A \frac{d\psi}{dt} \right) = \\ &= \left( \frac{1}{i\hbar} H\psi, A\psi \right) + \left( \psi, A \frac{1}{i\hbar} H\psi \right) = \frac{1}{i\hbar} (\psi, [A, H]\psi). \end{aligned}$$

To czy wielkość fizyczna jest zachowana, zależy więc od tego, czy jej operator komutuje z hamiltonianem.

W szczególności dla  $A = \hat{x}$  i  $A = \hat{p}_x$  mamy relacje komutacji  $[\hat{x}, H] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x$  oraz  $[\hat{p}_x, V] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$  i w konsekwencji

$$\frac{d}{dt} \overline{x} = \frac{1}{m} \overline{p_x}$$

$$\frac{d}{dt}\overline{p_x} = -\frac{\partial \overline{V}}{\partial x}.$$

Relacje powyższe stanowią treść twierdzenia Ehrenfesta, które mówi, że równania kwantowe dla średnich są analogonami równań klasycznych. Rzeczywiście, pierwsze z nich przypomina związek między pędem i prędkością, a drugie - równanie Newtona ruchu:  $\frac{d}{dt}p_x = F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$ .

Równanie ciągłości i twierdzenie Ehrenfesta uprawomocniają interpretację cząstki jako rozmytej struktury, w pewnym sensie "chmury", gęstej tam, gdzie jest duże prawdopodobieństwo znalezienia cząstki, a rozrzedzonej tam, gdzie to prawdopodobieństwo jest małe. Środek chmury porusza się ruchem analogicznym do ruchu cząstki klasycznej. Analogia nie jest pełna, gdyż w ogólności  $\frac{\partial V(x)}{\partial x} \neq \frac{\partial V(\bar{x})}{\partial \bar{x}}$ ; tak jest np. dla cząstki swobodnej i dla oscylatora harmonicznego. Analogia psuje się też dla cząstki słabo zlokalizowanej, gdy na przykład chmura składa się z dwu części: wtedy środek chmury (średnie położenie) może wypadać zupełnie gdzie indziej niż jej najgęstsze miejsce (najbardziej prawdopodobne miejsce znalezienia cząstki). Sama chmura zmienia w czasie kształt, zachowując się podobnie do klasycznego płynu. Pomiar powoduje natychmiastową zmianę kształtu chmury.

### 3 Cząstka swobodna

Dla cząstki swobodnej w jednym wymiarze hamiltonian ma prostą postać

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Hamiltonian ten komutuje z operatorem pędu  $-i\hbar \frac{d}{dx}$ . Funkcje własne pędu do wartości własnej  $p$  mają postać

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

i są także funkcjami własnymi energii do wartości własnej  $E_p = \frac{p^2}{2m}$ . Stany stacjonarne opisane są więc funkcjami falowymi

$$(2\pi\hbar)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iE_p t}{\hbar}\right).$$

Funkcje te, normowalne do delty Diraca, opisują sytuację idealną, gdy znamy dokładnie pęd cząstki  $p$  (i jej energię  $E_p$ ) i nie posiadamy żadnej informacji o jej położeniu. W praktyce mamy zawsze do czynienia z paczkami falowymi

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(p)\psi_p(x) \exp\left(-\frac{iE_p t}{\hbar}\right) dp .$$

Jeśli  $g(p)$  znika poza przedziałem  $(p_0 - \Delta p, p_0 + \Delta p)$  i jest na tym odcinku funkcją stałą oraz dodatkowo zrobi się przybliżenie

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \approx E_{p_0} + \left. \frac{dE_p}{dp} \right|_{p=p_0} (p - p_0) = \frac{1}{2m} [p_0^2 + 2p_0(p - p_0)],$$

można całkę wykonać analitycznie. Kwadrat wartości bezwzględnej funkcji jest z dokładnością do stałego czynnika równy

$$\frac{\sin^2 \frac{(x-v_g t)\Delta p}{\hbar}}{\frac{(x-v_g t)^2}{\hbar^2}},$$

gdzie  $v_g \equiv \left. \frac{dE_p}{dp} \right|_{p=p_0} = \frac{p_0}{m}$ . Maksimum paczki porusza się więc ruchem jednostajnym z prędkością  $v_g$  zwaną prędkością grupową, sama paczka nie zmienia kształtu.

Ścisły rachunek, możliwy na przykład dla paczki gaussowskiej, pokazuje, że również kształt paczki się zmienia.

Niech funkcja w chwili  $t=0$  ma postać

$$\psi(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \sigma_0^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{4\sigma_0^2} + ikx\right].$$

Można ją rozłożyć na funkcje własne pędu

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(p)\psi_p(x)$$

(por. przykład w dyskusji Postulatu III). Wtedy w dowolnej chwili czasu

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dp g(p)\psi_p(x) \exp\left(\frac{-iE_p t}{\hbar}\right).$$

Po wykonaniu obliczeń (za pomocą tablic) otrzymujemy gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w postaci również funkcji gaussowskiej

$$|\psi(x, t)|^2 = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \sigma(t)^{-1} \exp\left[-\frac{\left(x - a - \frac{\hbar k t}{m}\right)^2}{2\sigma(t)^2}\right],$$

gdzie  $\sigma(t)^2 = \sigma_0^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \sigma_0^2}$ . Maksimum przesuwa się więc ruchem jednostajnym z prędkością  $\frac{\hbar k}{m}$ , a szerokość paczki  $\sigma(t)$  wzrasta.

W przypadku trójwymiarowym uogólnienie jest następujące. Operator energii kinetycznej (i całkowitej) ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2.$$

Operator ten komutuje z wszystkimi trzema składowymi pędu. Wspólne funkcje własne tych czterech operatorów mają postać

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) &= \psi_{p_x}(x) \psi_{p_y}(y) \psi_{p_z}(z) = \\ &= (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right] = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}\right). \end{aligned}$$

Rozwiązania stacjonarne mają postać

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t\right),$$

gdzie  $E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ .

Paczka falowa ma postać

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3 p g(\mathbf{p}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t\right).$$

## 4 Prostokątne studnie i bariery potencjału

Rozważmy jednowymiarowy problem, w którym energia potencjalna jest funkcją odcinkami stałą

$$V(x) = V_1, \quad \text{dla } x < 0,$$

$$V(x) = V_2, \quad \text{dla } 0 \leq x \leq a,$$

$$V(x) = V_3, \quad \text{dla } x > a.$$

Oznacza to, że klasyczna siła  $F = -\frac{dV}{dx}$  jest równa zero we wszystkich punktach z wyjątkiem  $x = 0$  i  $x = a$ . W tych dwóch punktach siła jest nieskończona, ale ponieważ działa tylko w punkcie (albo inaczej przez nieskończenie



krótki czas), może spowodować skończony przekaz pędu. Cząstka w tych punktach doznaje nieskończonego silnego i nieskończonego krótkiego pchnięcia. Jeśli pchnięcie jest w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu, to z klasycznego punktu widzenia albo jest ono dość silne, aby cząstkę zawrócić (i wtedy mamy z pewnością odbicie) albo nie jest dość silne (i wtedy cząstka z pewnością kontynuuje ruch ze zmniejszoną prędkością).

W podejściu kwantowym należy rozwiązać równanie Schrödingera

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

Niech indeksy 1, 2, 3 odnoszą się odpowiednio do obszarów 1 ( $x < 0$ ), 2 ( $0 \leq x \leq a$ ) i 3 ( $x > a$ ). W każdym obszarze funkcja falowa spełnia równanie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_j(x) + V_j \psi_j(x) = E\psi_j(x),$$

gdzie  $j = 1, 2, 3$ . Ogólne rozwiązanie ma postać

$$\psi_j = A_j \exp(ik_j x) + B_j \exp(-ik_j x),$$

gdzie  $k_j = [\frac{2m(E-V_j)}{\hbar^2}]^{\frac{1}{2}}$ . Stałe  $A_j$  i  $B_j$  należy określić dopasowując rozwiązania do warunków brzegowych. Funkcja i jej pierwsza pochodna powinny być ciągłe (dla nieskończonego skoku potencjału można wymusić tylko ciągłość funkcji). Dla punktów zszycia funkcji, tzn.  $x = 0$  i  $x = a$  otrzymuje się

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2,$$

$$ik_1(A_1 - B_1) = ik_2(A_2 - B_2),$$

$$A_2 \exp(ik_2 a) + B_2 \exp(-ik_2 a) = A_3 \exp(ik_3 a) + B_3 \exp(-ik_3 a),$$

$$ik_2 A_2 \exp(ik_2 a) - ik_2 B_2 \exp(-ik_2 a) = ik_3 A_3 \exp(ik_3 a) - ik_3 B_3 \exp(-ik_3 a).$$

Studnią nazywa się układ taki, że  $V_2 < V_1$ ,  $V_2 < V_3$ . Cząstka jest wewnątrz studni, gdy  $E < V_1$ ,  $E < V_3$ ,  $E > V_2$ . Wtedy  $k_1 = iq_1$  oraz  $k_3 = iq_3$  są liczbami urojonymi. W funkcji  $\psi_1$  pojawia się wyraz  $A_1 \exp(-q_1 x)$ , którego wartość bezwzględna zmierza do  $\infty$  dla  $x \rightarrow -\infty$ . Podobnie dla  $\psi_3$  wartość bezwzględna wyrazu  $B_3 \exp(q_3 x)$  zmierza do  $\infty$  dla  $x \rightarrow \infty$ . Funkcja może opisywać cząstkę, tzn. być normowalna w sensie Kroneckera lub Diraca, tylko gdy te dwa wyrazy usuniemy biorąc  $A_1 = B_3 = 0$ . Zostaje

nam układ czterech równań liniowych, jednorodnych. Ma on rozwiązania niezerowe wtedy i tylko wtedy, gdy zeruje się wyznacznik układu.

$$\begin{aligned} B_1 &= A_2 + B_2, \\ -ik_1 B_1 &= ik_2(A_2 - B_2), \\ A_2 \exp(ik_2 a) + B_2 \exp(-ik_2 a) &= A_3 \exp(ik_3 a), \\ ik_2 A_2 \exp(ik_2 a) - ik_2 B_2 \exp(-ik_2 a) &= ik_3 A_3 \exp(ik_3 a). \end{aligned}$$

Jest to właściwie skomplikowane równanie na energię  $E$ , od której zależą  $k_{1,2,3}$ . Rozwiązania równania Schrödingera istnieją więc tylko dla pewnych energii: jest kwantyzacja energii. W skończonych studniach istnieje skończona ilość rozwiązań, a więc i dozwolonych poziomów energii. Może się zdarzyć, że dozwolonych poziomów w ogóle brak. Dla studni symetrycznej (tzn. gdy  $V_1 = V_3$ ) zawsze istnieje przynajmniej jeden poziom. Funkcja falowa jest różna od zera w obszarach 1 i 3 - maleje tam wykładniczo przy oddalaniu się od studni. Istnieje skończone prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w tych obszarach, niedostępnych klasycznie (energia całkowita byłaby większa od potencjalnej).

Barierą potencjału jest zasadniczo układ, w którym  $V_1 < V_2$ ,  $V_3 < V_2$ . Energia cząstki  $E > V_1$ ,  $E > V_3$ . Rozważa się zarówno przypadek  $E < V_2$  (bariera klasycznie nieprzepuszczalna) jak i  $E > V_2$  (klasycznie przepuszczalna). Ten ostatni przypadek obejmuje również sytuację, gdy występuje układ potencjałów typowy dla studni, lecz cząstka jest nad nią. Funkcje w obszarach 1 i 3 są teraz oscylujące, nie ma powodu odrzucać jakichkolwiek wyrazów ze względu na normalizację funkcji. Należy natomiast zinterpretować poszczególne wyrazy. Łatwo obliczyć, że z falą postaci  $C \exp(ikx)$  wiąże się gęstość prądu

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

Jeśli źródło cząstek znajduje się z lewej strony bariery czyli w obszarze 1, to fali  $A_1 \exp(ik_1 x)$  odpowiada gęstość prądu  $j_{A_1} = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2$ ; jest to wartość dodatnia (cząstki poruszają się w dodatnim kierunku osi  $x$ ) i falę można nazwać padającą. Fali  $B_1 \exp(-ik_1 x)$  odpowiada ujemna gęstość prądu  $j_{B_1} = -\frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2$  - jest to fala odbita. Fala  $A_3 \exp(ik_3 x)$  o dodatniej gęstości prądu  $j_{A_3} = \frac{\hbar k_3}{m} |A_3|^2$  jest falą przepuszczoną. Fala  $B_3 \exp(-ik_3 x)$

jest falą biegnącą ku barierze z lewej strony; tam nie ma źródła, a fala nie miała się od czego odbić: nie powinno jej być, czyli  $B_3 = 0$ . Do rozwiązania pozostają więc cztery równania liniowe jednorodne z pięcioma niewiadomymi. Mają one zawsze rozwiązania niezerowe, nie ma więc kwantyzacji. Istnieje jednoparametrowa rodzina rozwiązań, za parametr można przyjąć jedną z niewiadomych, np.  $A_1$ , którą można wyznaczyć normalizując całą funkcję do delty Diraca.

Liczba

$$R = \left| \frac{j_{B_1}}{j_{A_1}} \right|$$

jest prawdopodobieństwem odbicia, natomiast

$$T = \left| \frac{j_{A_3}}{j_{A_1}} \right|$$

jest prawdopodobieństwem przepuszczenia.

Teoria gwarantuje zachowanie prawdopodobieństwa, tzn.  $R + T = 1$ . Na ogół  $0 < R, T < 1$ , a więc mamy niezerowe prawdopodobieństwo przejścia w sytuacji, gdy klasycznie jest to niemożliwe (efekt tunelowy), oraz niezerowe prawdopodobieństwo odbicia, gdy klasycznie z pewnością nastąpiłoby przejście.

## 5 Oscylator harmoniczny

Jednowymiarowy oscylator harmoniczny jest to cząstka w polu o energii potencjalnej  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , gdzie  $k$  jest stałą sprężystości. Klasycznie jest opisany przez równanie Newtona

$$m \frac{d^2x}{dx^2} = -\frac{dV}{dx} = -kx,$$

którego rozwiązaniem ogólnym jest funkcja  $x(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ , gdzie  $\omega^2 = \frac{k}{m}$ , natomiast  $A$  oraz  $\phi$  są stałymi wyznaczanymi z warunków początkowych.

W świecie kwantowym oscylatorem ze względu na ruch jąder jest na przykład drobina dwuatomowa. Bardziej skomplikowane drobinę lub drgającą sieć kryształu można uważać za zespół oscylatorów harmonicznych

(przybliżenie małych drgań). Kwantowy oscylator harmoniczny jest opisany równaniem Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) (**).$$

Po przejściu do jednostek bezwymiarowych  $x = \alpha y$ , gdzie  $\alpha^2 = \hbar(km)^{-\frac{1}{2}}$  otrzymuje się

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} \phi(y) + \frac{1}{2} y^2 \phi(y) = \epsilon \phi(y),$$

gdzie  $\epsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$ ,  $\phi(y) = \psi(\alpha x)$ . Równanie to można rozwiązać metodą wielomianów. Można sprawdzić, że dla dużych  $|y|$  "prawie" dobrym rozwiązaniem jest funkcja  $\exp(-\frac{1}{2}y^2)$ . Szukamy ścisłego rozwiązania w postaci  $f(y) \exp(-\frac{1}{2}y^2)$ , a funkcję  $f(y)$  przedstawiamy w postaci szeregu  $f(y) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j y^{j+s}$ , przy czym  $s$  jest takie, że  $a_0 \neq 0$ . Po podstawieniu do równania otrzymujemy równość tożsamościową szeregów, co może zachodzić tylko wtedy, gdy zachodzi równość współczynników przy wszystkich potęgach zmiennej  $y$ . Otrzymuje się wtedy

$$s(s-1)a_0 = 0,$$

a więc  $s = 0$  lub  $s = 1$ ,

$$(s+1)sa_1 = 0,$$

$$(j+s+2)(j+s+1)a_{j+2} = [2(j+s) - 2\epsilon + 1]a_j.$$

Z ostatniego wzoru wynika, że dla dużych  $j$  stosunek  $\frac{a_{j+2}}{a_j} \sim \frac{2}{j}$ . To jest zachowanie jak dla funkcji  $\exp(y^2)$  i takie rozwiązania należy odrzucić. Jedyną możliwością jest urwanie szeregu, tzn. dla pewnego  $j^*$  musi zachodzić  $2(j^* + s) - 2\epsilon + 1 = 0$ . W ten sposób przerwiemy podszereg o parzystych  $j$ . Podszereg o nieparzystych  $j$  musimy zlikwidować przyjmując  $a_1 = 0$ ; znikają wtedy wszystkie jego wyrazy. Wprowadzając liczbę kwantową  $n = j^* + s$  możemy zauważyć, że  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ , a energia jest skwantowana, tzn.  $\epsilon = n + \frac{1}{2}$ , a

$$E = E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) (**).$$

Odstępy między sąsiednimi poziomami energii są więc równe i wynoszą  $\hbar\omega$ . Energia poziomu podstawowego wynosi  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ , nie jest więc równa zero.

Funkcja falowa  $f(y)$  jest więc wielomianem. Pokazuje się, że po unormowaniu funkcje falowe mają postać

$$\phi(y) = \phi_n(y) = \pi^{-\frac{1}{4}}(2^n n!)^{-\frac{1}{2}} H_n(y) \exp(-\frac{1}{2}y^2),$$

gdzie  $H_n(y)$  są wielomianami Hermite'a

$$H_n(y) = (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n}{dy^n} \exp(-y^2).$$

Unormowana funkcja  $\psi_n(x) = \alpha^{-\frac{1}{2}} \phi_n(\frac{x}{\alpha})$ .

Wielomian o indeksie  $n$  jest stopnia  $n$ . Wielomiany stopnia parzystego są funkcjami parzystymi, a stopnia nieparzystego - nieparzystymi. Mają one rzeczywiste pierwiastki. Wielomiany te mają szereg specyficznych własności zebranych w tablicach funkcji specjalnych.

Można zaobserwować, że dla małych  $n$  otrzymamy największe prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w pobliżu minimum potencjału ( $x = 0$ ), a dla dużych  $n$  - w pobliżu klasycznych punktów zwrotu (tzn. takich w których cała energia kinetyczna została zamieniona na potencjalną). Według klasycznych praw ruchu cząstka przebywa najdłużej w okolicy punktów zwrotu, bo tam ma najmniejszą prędkość. Mamy tu przykład zasady korespondencji, która stwierdza, że dla dużych wartości liczb kwantowych zachowania układów kwantowych przypominają zachowania ich klasycznych analogonów.

Oscylator harmoniczny można inaczej opisać używając operatorów anihilacji  $a$  i kreacji  $a^\dagger$ , gdzie

$$a = 2^{-\frac{1}{2}}(y + \frac{d}{dy}),$$

$$a^\dagger = 2^{-\frac{1}{2}}(y - \frac{d}{dy}).$$

Komutator tych operatorów wynosi  $[a, a^\dagger] = 1$ . Hamiltonian daje się zapisać jako

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}).$$

Niech  $\phi_\nu$  będą funkcjami własnymi operatora  $a^\dagger a$ .

$$a^\dagger a \phi_\nu = \nu \phi_\nu.$$

Rozpatrując wyrażenia  $a^\dagger a a \phi_\nu$  oraz  $a^\dagger a a^\dagger \phi_\nu$  i korzystając z relacji komutacji dochodzi się do wniosku, że  $a \phi_\nu$  jest funkcją własną operatora  $a^\dagger a$  do wartości własnej  $\nu - 1$ , a  $a^\dagger \phi_\nu$  - do wartości własnej  $\nu + 1$ . Z normalizacji funkcji  $\phi_\nu$  otrzymuje się

$$\begin{aligned} a \phi_\nu &= \sqrt{\nu} \phi_{\nu-1}, \\ a^\dagger \phi_\nu &= \sqrt{\nu + 1} \phi_{\nu+1}. \end{aligned}$$

Stosując wielokrotnie operator  $a$  można by skonstruować stan o dowolnie małej energii - nie istniałby więc stan podstawowy, co jest sprzeczne z doświadczeniem. To rekurencyjne postępowanie może być przerwane, jeśli założyć, że dla stanu podstawowego  $a \phi_0 = 0$  (wtedy nie da się utworzyć  $\phi_{-1}$ ). Wartości własne operatora  $a^\dagger a$  są więc równe  $\nu = n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Równanie

$$a \phi_0 = 2^{-\frac{1}{2}} \left( y + \frac{d}{dy} \right) \phi_0 = 0$$

daje rozwiązanie unormowane

$$\phi_0(y) = \pi^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}y^2\right).$$

Funkcje wyższych stanów można otrzymać przez wielokrotne zastosowanie operatora  $a^\dagger$

$$\phi_{n+1} = \frac{1}{(n+1)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} \left( y + \frac{d}{dy} \right) \phi_n.$$

To prowadzi do funkcji opisanych wyżej.

## 6 Teoria momentu pędu

Moment pędu  $\mathbf{L}$  jest trójką operatorów  $(L_x, L_y, L_z)$  spełniających reguły komutacji  $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$  (i relacje otrzymane przez cykliczne przestawienie indeksów). Również  $[L_{x,y,z}, L^2] = 0$ . Można więc tak przygotować układ (cząstkę), aby wynik pomiaru  $L_z$  i  $L^2$  był przewidywalny z pewnością, tzn. istnieją wspólne funkcje własne tych operatorów

$$L^2 \psi_{\lambda\mu} = \hbar^2 \lambda^2 \psi_{\lambda\mu},$$

$$L_z \psi_{\lambda\mu} = \hbar \mu \psi_{\lambda\mu}.$$

Rolę pojedynczego indeksu  $n$  w ogólnych wzorach gra para  $\lambda, \mu$ .

Wprowadza się operatory  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ ; zachodzi  $L_{\pm}^{\dagger} = L_{\mp}$ . Łatwo pokazać, że spełniają one relacje komutacji  $[L_{\pm}, L^2] = 0$  oraz  $[L_{\pm}, L_z] = \mp \hbar L_{\pm}$ .  
Badanie elementów macierzowych

$$(\psi_{\lambda'\mu'}, [L_{\pm}, L^2]\psi_{\lambda\mu})$$

oraz

$$(\psi_{\lambda'\mu'}, [L_{\pm}, L_z]\psi_{\lambda\mu})$$

prowadzi do relacji

$$(\psi_{\lambda'\mu'}, L_{\pm}\psi_{\lambda\mu})(\lambda'^2 - \lambda^2) = 0$$

oraz

$$(\psi_{\lambda'\mu'}, L_{\pm}\psi_{\lambda\mu})(\mu' - \mu \mp 1) = 0.$$

Oznacza to, że element macierzowy  $(\psi_{\lambda'\mu'}, L_{\pm}\psi_{\lambda\mu})$  zeruje się, jeśli  $\lambda \neq \lambda'$  lub  $\mu' \neq \mu \pm 1$ . Funkcję  $L_{\pm}\psi_{\lambda\mu}$  można rozwinąć w bazie

$$L_{\pm}\psi_{\lambda\mu} = \sum_{\lambda'\mu'} \psi_{\lambda'\mu'} (\psi_{\lambda'\mu'}, L_{\pm}\psi_{\lambda\mu}),$$

ale z powodu zerowania się elementów macierzowych każda z tych sum redukuje się do pojedynczego wyrazu.

$$L_{\pm}\psi_{\lambda\mu} = C_{\lambda\mu}^{\pm} \psi_{\lambda\mu\pm 1},$$

gdzie

$$C_{\lambda\mu}^{\pm} = (\psi_{\lambda\mu\pm 1}, L_{\pm}\psi_{\lambda\mu}).$$

Stałe  $C_{\lambda\mu}^{\pm}$  można wyznaczyć badając element macierzowy

$$(\psi_{\lambda\mu}, L_{\pm}L_{\mp}\psi_{\lambda\mu}).$$

Z jednej strony jest on równy  $|C_{\lambda\mu}^{\mp}|^2$ , a z drugiej, ponieważ

$$L_{\pm}L_{\mp} = L_x^2 + L_y^2 \pm \hbar L_z = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z,$$

jest on równy

$$\hbar^2(\lambda^2 - \mu^2 \pm \mu).$$

Ostatecznie

$$L_{\pm}\psi_{\lambda\mu} = \hbar\sqrt{\lambda^2 - \mu(\mu \pm 1)}\psi_{\lambda\mu\pm 1}.$$

Wydaje się, że stosując wielokrotnie operatory  $L_{\pm}$  można zbudować stany odpowiadające momentowi pędu o określonej długości i dowolnie dużym lub dowolnie małym rzucie. Tej absurdalnej możliwości można uniknąć tylko wtedy, gdy rekurencja zostanie przerwana, tzn. istnieją  $\mu_1 = \mu_{min}$ , oraz  $\mu_2 = \mu_{max}$ , takie że

$$\lambda^2 - \mu_1(\mu_1 - 1) = 0,$$

$$\lambda^2 - \mu_2(\mu_2 + 1) = 0;$$

dotąd od wartości minimalnej do wartości maksymalnej można przejść  $k$  skokami o 1, tzn.  $\mu_2 = \mu_1 + k$ ,  $k=0,1,2,3,\dots$ . Stąd

$$\lambda^2 = \mu_1(\mu_1 - 1) = (\mu_1 + k)(\mu_1 + k + 1),$$

a stąd  $\mu_1 = -\frac{k}{2}$  oraz  $\mu_2 = \frac{k}{2}$ . Oznaczamy  $l = \frac{k}{2}$ , oraz zmieniamy indeksację  $(\lambda\mu)$  na  $lm$ .

Ostatecznie można napisać

$$L^2\psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{lm}(* * *),$$

$$L_z\psi_{lm} = \hbar m\psi_{lm}(* * *),$$

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots (* * *),$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1, l(* * *).$$

Dla określonej wartości liczby  $l$  mamy więc  $2l+1$  dozwolonych wartości liczby  $m$ . Są to relacje słuszne dla każdego momentu pędu (orbitalny moment pędu jednej cząstki, wypadkowy orbitalny moment pędu wielu cząstek, wewnętrzne momenty pędu (spiny), całkowity moment pędu). Korzystano jedynie z reguł komutacji i samosprzężoności operatorów. Dalej okaże się, że dla momentów pędu posiadających odpowiednik klasyczny (ruch czegoś wokół czegoś) realizują się tylko całkowite wartości liczby  $l$ ; wartości połówkowe odpowiadają nieklasycznym momentom pędu: spinom.

Poglądowy obraz kwantowego momentu pędu musi z natury rzeczy być ułomny. Pewne cechy oddaje właściwie model wektora wykonującego ruch precesyjny dookoła osi  $z$ . Długość wektora wynosi  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ , a jego rzut  $\hbar m$ . Tworząca jest nachylona do osi  $z$  pod skwantowanym kątem  $\alpha$ , takim że  $\cos \alpha = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$ . Składowe  $L_x$  i  $L_y$  nie są określone w modelu klasycznym, bo się zmieniają w czasie, a w modelu kwantowym z powodów zasadniczych.



Te ogólne relacje można zastosować w szczególności dla orbitalnego momentu pędu jednej cząstki  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ . W tym celu operatory momentu pędu należy przedstawić we współrzędnych sferycznych

$$x = r \sin \theta \cos \phi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi,$$

$$z = r \cos \theta.$$

Relacje odwrotne mają postać

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}},$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x}.$$

Wyrażając pochodne kartezjańskie przez pochodne względem współrzędnych sferycznych wg. zasady

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

itd., a następnie podstawiając do definicji momentu pędu otrzymuje się

$$L_x = -i\hbar \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_y = -i\hbar \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi},$$

$$L_+ = -i\hbar \exp(i\phi) \left( i \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_- = -i\hbar \exp(-i\phi) \left( -i \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Przy okazji otrzymać można ważne relacje

$$L^2 = -\hbar^2 \Lambda^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right],$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda^2}{r^2}.$$

Funkcje własne operatorów  $L^2$  i  $L_z$  są funkcjami kątów  $\theta, \phi$ . Można spróbować każdą z nich przedstawić jako iloczyn części zależnej od  $\theta$  i części zależnej od  $\phi$

$$\psi_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi);$$

(taka zależność od indeksów zostanie potwierdzona dalej). Podstawienie takiej funkcji do równania własnego dla  $L_z$  prowadzi do równania na funkcję  $\Phi$

$$-i\hbar \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) = \hbar m \Phi,$$

gdzie skorzystano, że  $L_z$  nie działa na funkcję  $\Theta_{lm}(\theta)$  i przez tę ostatnią podzielono obie strony. Rozwiązaniem tego równania jest funkcja

$$\Phi(\phi) = \exp(im\phi).$$

Ponieważ po obrocie o  $2\pi$  funkcja przestrzenna nie powinna zmienić wartości, tzn.  $\exp[im(\phi + 2\pi)] = \exp(im\phi)$ ,  $m$  musi być liczbą całkowitą:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Tak samo liczba  $l$  musi być całkowita ( $m$  zmienia się od  $-l$  do  $l$ ). Całkowitość liczb kwantowych  $l$  i  $m$  musi zachodzić dla każdego orbitalnego (tzn. związanego z ruchem) momentu pędu; połówkowe liczby  $l$  i  $m$  przysługują pewnym momentom pędu nie mającym klasycznego odpowiednika (spinom).

Najłatwiej wyznaczyć funkcje  $\Theta(\theta)$  dla minimalnej wartości  $m = -l$ . Wtedy

$$L_- \Theta_{l-l} \exp(-il\phi) = 0,$$

czyli

$$-\left(i \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \Theta_{l-l} \exp(-il\phi) = 0$$

i dalej

$$\frac{d\Theta_{l-l}}{d\theta} = l \operatorname{ctg} \theta \Theta_{l-l}.$$

Łatwo zgadnąć rozwiązanie ostatniego równania

$$\Theta(\theta) = C \sin^l \theta,$$

gdzie  $C$  jest stałą normalizacyjną ( $2\pi C^2 \int_0^\pi \sin^{2l+1} \theta d\theta = 4\pi C^2 \frac{(2l)!!}{(2l+1)!!} = 1$ ).  
Funkcje dla większych  $m$  można otrzymać działając wielokrotnie operatorem  $L_+$

$$\psi_{lm+1} = \frac{1}{\hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}} L_+ \psi_{lm} = \frac{-i}{\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}} \exp(i\phi) \left( i \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \psi_{lm},$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1.$$

Wszystkie te funkcje mają postać wielomianu od zmiennej  $\cos \theta$  pomnożonego przez  $\sin \theta$  w jakiejś potęgce i przez czynnik  $\exp(im\phi)$ . Funkcje  $\psi_{lm}(\theta, \phi)$  po unormowaniu są standardowo oznaczane symbolem  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  i nazywają się funkcjami sferycznymi lub kulistymi. Ogólna ich postać jest

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \epsilon \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi),$$

gdzie  $P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$ , nazywają się stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a;  $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$  są wielomianami Legendre'a, a  $\epsilon = 1$  dla  $m < 0$  i  $\epsilon = (-1)^m$  dla  $m \geq 0$ . Przy inwersji układu współrzędnych, tzn. zamianie  $\mathbf{r}$  na  $-\mathbf{r}$ , następuje zamiana  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  i  $\phi \rightarrow \phi + \pi$ . Funkcje  $Y_{lm}$  o parzystej liczbie  $l$  nie zmieniają się, natomiast te o nieparzystej liczbie  $l$  zmieniają znak. Parzystość wynosi więc  $(-1)^l$ .

## 7 Atom wodoru

Najprostszy model atomu wodoru uwzględnia punktowe jądro umieszczone w początku układu i elektron jako kwantową cząstkę o współrzędnej  $\mathbf{r}$  poruszającą się w przestrzeni. Oddziaływanie między elektronem i jądrem jest kulombowskie. Niech ładunek jądra wynosi  $Ze$ , tzn. rozważamy też przy okazji jednoelektronowe jony dodatnie. Masa elektronu wynosi  $m = 9.109 \times 10^{-31}$  kg, a ładunek  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  C. Hamiltonian układu ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} (**),$$

gdzie jak zwykle  $r = |\mathbf{r}|$ , a potencjał kulombowski napisano w jednostkach międzynarodowych.

Uproszczenia modelu polegają na:

1. nieuwzględnieniu ruchu jądra - poniższe wyniki można poprawić zamieniając masę jądra na tzw. masę zredukowaną  $\mu = \frac{mm_j}{m+m_j}$ , gdzie  $m_j$  jest masą jądra;
2. nieuwzględnienie oddziaływań magnetycznych związanych z istnieniem wewnętrznych momentów magnetycznych elektronu i jądra;
3. nieuwzględnienie relatywistycznego przyrostu masy;
4. nieuwzględnienie kwantowej istoty oddziaływań elektromagnetycznych, jaką jest ustawiczna emisja i absorpcja wirtualnych fotonów oraz modyfikacja pola kulombowskiego w wyniku polaryzacji próżni.

O roli tych efektów będzie jeszcze mowa dalej.

Hamiltonian komutuje ze wszystkimi składowymi momentu pędu i z jego kwadratem (operator energii kinetycznej zawsze komutuje z momentem pędu, operator energii potencjalnej - dzięki jego sferycznej symetrii). Można więc zmierzyć równocześnie energię, kwadrat momentu pędu i jego rzut na oś  $z$ , czyli znaleźć wspólne funkcje własne tych trzech operatorów.

We współrzędnych sferycznych hamiltonian ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda^2}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Operator  $-\hbar^2\Lambda^2$  jest operatorem kwadratu momentu pędu. Widać jeszcze raz spełnienie reguł komutacji: część hamiltonianu zależna od kątów stanowi  $L^2$ , który komutuje z sobą i z  $L_z$ . Wspólnych funkcji własnych można szukać w postaci

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi);$$

dalej okaże się, że funkcja  $R$  powinna mieć właśnie te indeksy. Funkcję tę należy wstawić do równania, podzielić operatorem  $L^2$  na funkcję kulistą, a potem przez tę funkcję skrócić. Dodatkowo należy podstawić  $R_{nl} = \frac{f(r)}{r}$  (to ostatecznie podstawienie ma charakter pomocniczy i indeksy funkcji będą chwilowo opuszczone). Po tych operacjach otrzymuje się

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} f - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} f = E f.$$

Można przejść do współrzędnych bezwymiarowych  $r = a\rho$ , gdzie  $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10}$  m jest promieniem pierwszej dozwolonej orbity w modelu Bohra. Równanie w nowej zmiennej ma postać (podstawiono  $F(\rho) \equiv f(a\rho)$ ,  $\epsilon = E \frac{ma^2}{\hbar^2}$ )

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 F}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{2\rho^2} F - \frac{Z}{\rho} F = \epsilon F.$$

Dla dużych  $\rho$  rozwiązanie równania powinno się zachowywać jak rozwiązanie równania

$$F'' - \kappa^2 F = 0,$$

gdzie  $\epsilon = -\frac{\kappa^2}{2}$ . Oznacza to, że dla energii ujemnych  $\kappa > 0$  i funkcja  $F$  zachowuje się dla dużych  $\rho$  jak  $\exp(-\kappa r)$ .

Dla  $\rho \rightarrow 0$  i  $l \neq 0$  rozwiązania zachowują się jak rozwiązania równania

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 F}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{2\rho^2} F = 0.$$

Rozwiązania ostatniego równania mają postać  $F = \rho^{l+1}$  lub  $\rho^{-l}$ , przy czym te ostatnie odrzucamy, bo prowadzą do nienormalnych rozwiązań.

Dla  $l = 0$  otrzymujemy w przybliżeniu równanie

$$-\frac{1}{2} F'' - \frac{Z}{\rho} F = 0,$$

którego rozwiązaniem w przybliżeniu jest  $F \approx \rho$ . Ostatecznie spróbujemy poszukać ścisłego rozwiązania w postaci

$$F(\rho) = \rho^{l+1} \exp(-\kappa\rho) \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j,$$

przy czym  $a_0 \neq 0$ . Podstawienie takiej postaci rozwiązania do równania, uporządkowanie i porównanie współczynników przy tych samych potęgach zmiennej  $\rho$  prowadzi to relacji

$$a_{j+1} = \frac{2\kappa(j+l+1) - 2Z}{(j+l+2)(j+l+1) - l(l+1)} a_j.$$

Dla dużych  $j$  oznacza to, że

$$\frac{a_{j+1}}{a_j} \sim \frac{2\kappa}{j}.$$

Jest to zachowanie typowe dla funkcji  $\exp(2\kappa\rho)$ , tzn. nasze rozwiązanie zmierza do nieskończoności dla dużych  $\rho$ , nawet po uwzględnieniu czynnika  $\exp(-\kappa\rho)$ . Szereg powyższy musi więc się urywać, tzn. dla pewnego  $j^*$

$$2\kappa(j^* + l + 1) = 2Z,$$

$j^* = 0, 1, 2, \dots$  Wprowadźmy oznaczenie  $n = j^* + l + 1$ , czyli  $n = l + 1, l + 2, \dots$ . Wtedy  $\kappa = \frac{Z}{n}$ , czyli  $\epsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}$  i otrzymujemy kwantyzację energii

$$E = E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{2n^2} (**).$$

Jest to ten sam wynik, jak dla energii w modelu Bohra.

Biorąc liczbę  $n$  za zmieniającą się niezależnie można napisać, że  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Wtedy liczba  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Liczba  $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ . Dla ustalonego  $n$  liczba stanów o energii  $E_n$  czyli krotność degeneracji, wynosi  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$ .

Po wykonaniu obliczeń i unormowaniu funkcje radialne  $R_{nl}$  mają postać

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left[ \frac{2Zr}{na} \right]^l \exp\left[ -\frac{Zr}{na} \right] L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na} \right),$$

gdzie

$$L_s^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_s(x),$$

nazywają się stowarzyszonymi wielomianami Laguerre'a,  $L_s(x) = \exp(x) \frac{d^s}{dx^s} x^s \exp(-x)$  są wielomianami Laguerre'a, a

$$N_{nl} = -\left( \frac{2Z}{na} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!^3} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Funkcja radialna  $R_{nl}$  jest więc iloczynem wielomianu i funkcji wykładniczo malejącej. Ma  $n - l - 1$  węzłów, czyli miejsc zerowych (nie licząc początku układu). Maksima radialnej funkcji rozkładu prawdopodobieństwa  $r^2 R_{nl}^2$  dla  $l = n - 1$  wypadają w  $r = n^2 \frac{a}{Z}$ , czyli tam, gdzie półklasyczne orbity Bohra. Dla mniejszych  $l$  jest więcej maksimów i nie wypadają dokładnie tam, gdzie orbity Bohra. Zależność rozkładu gęstości chmury elektronowej od kierunków tkwi w funkcjach kulistych. Ponieważ  $|Y_{lm}(\theta, \phi)|$  nie zależy od  $\phi$ , chmura ma symetrię cylindryczną (obrotową) wokół osi  $z$ . Dla  $l = 0$  funkcja nie zależy

od kąta  $\theta$  i chmura ma symetrię kulistą (izotropowy rozkład gęstości). Dla  $l = 1$  i  $m = \pm 1$  funkcja  $Y_{1\pm 1}$  jest proporcjonalna do  $\sin \theta$  - największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest w okolicy  $\theta = 0$  ("równik" kuli); analogicznie dla  $l = 1$  i  $m = 0$   $Y_{10}$  jest proporcjonalna do  $\cos \theta$  i maksymalne prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest w okolicy "biegunów" kuli ( $\theta = 0$  i  $\theta = \pi$ ). Ze wzrostem  $l$  kształt chmury staje się coraz bardziej skomplikowany.

Dla energii dodatnich nie ma konieczności przzerwania szeregu:  $\kappa$  jest wtedy wielkością urojoną i funkcja  $\exp(\kappa\rho)$  jest funkcją oscylującą. Nie ma więc kwantyzacji. Funkcje falowe, normowalne do delty Diraca, opisują elektron po jonizacji atomu (fala padająca i rozproszona).

Funkcje stanów stacjonarnych opisują chmury elektronowe o kształcie niezależnym od czasu. Można rozważać paczki falowe, czyli superpozycje stanów stacjonarnych. W szczególności od niedawna istnieją techniczne możliwości wprowadzenia atomu wodoru w stan, którego funkcja falowa jest superpozycją stanów o dużych  $n$  (rzędu kilkudziesięciu). Ruch takiej paczki może przypominać ruch klasycznego elektronu w modelu Bohra; centrum chmury wykonuje ruch orbitalny, a sama chmura na zmianę rozmywa się i z powrotem zbiera.

## 8 Uogólnienie dla wielu cząstek

Przedstawiony wyżej formalizm daje się łatwo uogólnić dla  $N$  cząstek. Funkcja falowa musi zależeć od wszystkich współrzędnych wszystkich cząstek, czyli

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t),$$

przy czym  $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ . Jest więc funkcją  $3N$  zmiennych przestrzennych oraz czasu. Interpretacja probabilistyczna jest teraz taka, że

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$$

jest gęstością rozkładu położenia w przestrzeni  $3N$  wymiarowej, tzn.

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

jest prawdopodobieństwem że:

pierwsza współrzędna pierwszej cząstki leży w przedziale  $(x_1, x_1 + dx_1)$ ,

druga współrzędna pierwszej cząstki leży w przedziale  $(y_1, y_1 + dy_1)$ ,  
trzecia współrzędna pierwszej cząstki leży w przedziale  $(z_1, z_1 + dz_1)$ ,  
pierwsza współrzędna drugiej cząstki leży w przedziale  $(x_2, x_2 + dx_2)$ ,  
druga współrzędna drugiej cząstki leży w przedziale  $(y_2, y_2 + dy_2)$ ,  
.....  
trzecia współrzędna  $N$ -tej cząstki leży w przedziale  $(z_N, z_N + dz_N)$ .

Warunek normalizacji wymaga całkowania po wszystkich współrzędnych wszystkich cząstek po całym zakresie zmienności (we współrzędnych kartezjańskich od  $-\infty$  do  $\infty$ ), czyli po przestrzeni  $V^N = R^{3N}$ .

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

Iloczyn skalarny dwóch funkcji  $\psi$  i  $\phi$  jest też zdefiniowany jako całka po całej przestrzeni  $3N$ -wymiarowej

$$(\psi, \phi) = \int_{V^N} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Zasady konstrukcji operatorów są również podobne, z tym że trzeba rozróżniać indeksami współrzędne poszczególnych cząstek i zaznaczać względem współrzędnych której cząstki różniczkujemy, tzn. energia kinetyczna  $j$ -tej cząstki jest reprezentowana przez operator  $\frac{-\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2$ , gdzie  $\nabla_j = (\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j})$ . Na przykład Hamiltonian atomu helu, przy pominięciu ruchu jądra i oddziaływań relatywistycznych, ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

gdzie  $\mathbf{r}_1$  i  $\mathbf{r}_2$  są wektorami położenia obu elektronów względem jądra położonego w początku układu.

Operatory odnoszące się do różnych cząstek komutują, w szczególności  $[\hat{x}_j, \hat{p}_{x_k}] = i\hbar\delta_{jk}$ .

Wszystkie zasadnicze twierdzenia przedstawione dla jednej cząstki pozostają w mocy, jeśli posłużyć się zmodyfikowanymi iloczynami skalarnymi.



## 9 Formalizm macierzowy

Jeśli znamy funkcję  $\psi$  opisującą układ i wybierzemy dowolną ortonormalną bazę  $\psi_n$ , to możemy rozwinąć funkcję  $\psi$  w tej bazie

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n.$$

Można powiedzieć, że znajomość funkcji  $\psi$  jest równoważna znajomości ciągu liczb zespolonych  $c_n$  i że stan układu jest jednoznacznie wyznaczony przez liczby  $c_n$ , które ustawiamy w wektor (skończenie lub nieskończenie wymiarowy)

$$c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Dodawanie wektorów i ich mnożenie przez liczbę zespoloną  $\lambda$  przenosi się na dodawanie współrzędnych wektorów i ich mnożenie przez  $\lambda$ . Niech  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ ,  $\phi = \sum_n b_n \psi_n$ . Niech  $\chi = \psi + \phi$ . Wtedy  $\chi = \sum_n (c_n + b_n) \psi_n$  i funkcja  $\chi = \sum_n a_n \psi_n$  jest reprezentowana przez wektor  $a$ , taki że  $a_n = c_n + b_n$ . Podobnie funkcja  $\lambda\psi$  jest reprezentowana przez wektor o współrzędnych  $\lambda c_n$ . Iloczyn skalarny  $(\psi, \phi)$  przyjmuje postać

$$(\psi, \phi) = \left( \sum_n c_n \psi_n, \sum_k b_k \psi_k \right) = \sum_{n,k} c_n^* b_k (\psi_n, \psi_k) = \sum_n c_n^* b_n$$

dzięki ortonormalności bazy. Sumę iloczynów "po składowych" można zapisać macierzowo

$$(\psi, \phi) = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Wektor sprzężony do kolumny jest wierszem (czyli jest transponowany) i jest dodatkowo sprzężony w sposób zespolony.

Operatory są reprezentowane przez macierze kwadratowe (skończenie lub nieskończenie wymiarowe). Niech funkcje  $\psi$  i  $\phi$  są związane relacją  $\psi = A\phi$ , tzn.

$$\sum_n c_n \psi_n = A \sum_k b_k \psi_k.$$

Jeśli wziąć iloczyn skalarny obu stron tej równości z funkcją  $\psi_s$  otrzymujemy

$$(\psi_s, \sum_n c_n \psi_n) = (\psi_s, A \sum_k b_k \psi_k)$$

i dalej

$$c_s = \sum_k (\psi_s, A\psi_k) b_k = \sum_k A_{sk} b_k.$$

Macierz reprezentująca operator  $A$  jest więc tablicą liczb zespolonych  $A_{sk} = (\psi_s, A\psi_k)$ . Ostatnią relację można napisać macierzowo

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Iloczyn operatorów jest reprezentowany przez iloczyn macierzy. Rozważmy  $(AB)_{ns} = (\psi_n, AB\psi_s)$ . Rozłóżmy wektor  $B\psi_s$  w bazie  $\{\psi_j\}$ . Otrzymamy

$$B\psi_s = \sum_j \psi_j (\psi_j, B\psi_s)$$

i dalej

$$(AB)_{ns} = (\psi_n, AB\psi_s) = (\psi_n, A \sum_j \psi_j (\psi_j, B\psi_s)) = \sum_j (\psi_n, A\psi_j) (\psi_j, B\psi_s) = \sum_j A_{nj} B_{js}.$$

Operator sprzężony po hermitowsku ma tę własność, że

$$A_{nk}^\dagger = (\psi_n, A^\dagger \psi_k) = (A\psi_n, \psi_k) = (\psi_k, A\psi_n)^* = A_{kn}^*,$$

jest więc reprezentowany macierzą operatora  $A$  dodatkowo transponowaną i sprzężoną w sposób zespolony. Dla operatora samosprzężonego łączne zastosowanie transpozycji i sprzężenia zespolonego nie zmienia macierzy.

W bazie swoich funkcji własnych operator jest reprezentowany przez macierz  $A_{nk} = (\psi_n, A\psi_k) = (\psi_n, \alpha_k\psi_k) = \alpha_k\delta_{nk}$ , a więc przez macierz diagonalną, która ma wartości własne na głównej przekątnej.

Rozwiązanie równania własnego  $A\psi = \alpha\psi$  sprowadza się do problemu algebraicznego

$$\sum_k A_{jk}c_k = \alpha c_j$$

lub

$$\sum_k [A_{jk} - \alpha\delta_{jk}]c_k = 0.$$

Równanie to ma rozwiązania niezerowe, gdy zeruje się wyznacznik macierzy układu

$$\det \begin{pmatrix} A_{11} - \alpha & A_{12} & \dots & A_{1n} & \dots \\ A_{21} & A_{22} - \alpha & \dots & A_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} - \alpha & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = 0.$$

Przy zmianie bazy ulegają zmianie zarówno wektory stanu jak i operatory. Niech  $\phi_n$  stanowią nową bazę ortonormalną. Nowe wektory bazowe dają się oczywiście wyrazić przez stare

$$\phi_n = \sum_s U_{ns}\psi_s.$$

Ponieważ obie bazy są ortonormalne, można napisać

$$\begin{aligned} \delta_{mn} &= (\phi_m, \phi_n) = \left( \sum_k U_{mk}\psi_k, \sum_s U_{ns}\psi_s \right) = \sum_{ks} U_{mk}^* U_{ns} (\psi_k, \psi_s) = \\ &= \sum_{ks} U_{mk}^* U_{ns} \delta_{ks} = \sum_k U_{nk} U_{km}^\dagger = (UU^\dagger)_{mn}, \end{aligned}$$

czyli  $UU^\dagger = I$  albo  $U^\dagger = U^{-1}$ . Taka macierz  $U$  nazywa się unitarna. Wektor  $\psi$  jest określony w bazie  $\psi_n$  przez współczynniki  $c_n$ , tzn.  $\psi = \sum_n c_n\psi_n$ . Dalej można napisać

$$\psi = \sum_n c_n \sum_s (U^{-1})_{ns}\phi_s = \sum_s \sum_n U_{sn}^* c_n \phi_s = \sum_s c'_s \phi_s.$$

W nowej bazie funkcja  $\psi$  jest więc reprezentowana przez wektor  $c'$ , gdzie  $c'_s = \sum_n U_{sn}^* c_n$ .

Ta sama macierz  $U$  służy do transformacji operatorów. Można napisać

$$A'_{nm} = (\phi_n, A\phi_m) = \left( \sum_k U_{nk} \psi_k, A \sum_s U_{ms} \psi_s \right) =$$

$$\sum_{ks} U_{nk}^* U_{ms} (\psi_k, A\psi_s) = \sum_{ks} U_{nk}^* A_{ks} U_{sm} = (U^* A U^{\dagger})_{nm}.$$

## 10 Spin

Spin cząstki jest jej wewnętrznym momentem pędu, czyli nie jest związany z jej ruchem wokół punktu ani z ruchem jej części składowych. Nie potrafimy go zinterpretować klasycznie. W związku z tym nie potrafimy też opisać go funkcją zależną od zmiennych położeniowych ani wyrazić operatorów tego momentu pędu przez współrzędne lub pochodne. Spin można natomiast wygodnie opisać w formalizmie macierzowym.

Istnienie spinu zapostulowano dla wyjaśnienia rozszczepienia linii widmowych (struktura subtelna) oraz szczegółów ich rozszczepienia w polu magnetycznym (anomalny efekt Zeemana). Potwierdzone zostało w sławnym doświadczeniu Sterna-Gerlacha. Wiązkę atomów srebra przepuszczano przez silnie niejednorodne pole magnetyczne, które spowodowało rozszczepienie wiązki na dwie wiązki składowe.

Elementarnym układem oddziałującym z polem magnetycznym jest dipolowy moment magnetyczny, który można sobie wyobrazić jako płaską ramkę z prądem. Wielkość tego momentu  $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$  jest iloczynem natężenia prądu  $I$  i pola powierzchni ramki  $S$ . Wektor  $\boldsymbol{\mu}$  jest skierowany prostopadle do ramki. Dla prądu dodatnich ładunków ma ten sam zwrot co ich moment pędu. W jednorodnym polu magnetycznym o indukcji  $\mathbf{B}$  siły działające na ramkę się znoszą, pozostaje niezerowy moment sił obracający ramkę  $\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ . W polu niejednorodnym oprócz momentu obracającego pozostaje wypadkowa siła  $\mathbf{F} = (\boldsymbol{\mu} \nabla) \mathbf{B}$ . Ta właśnie siła musi powodować rozszczepienie wiązki. Moment magnetyczny jest proporcjonalny do momentu pędu. Weźmy model atomu Bohra. Można powiedzieć, że elektron obiegający jądro po okręgu o promieniu  $r$  z prędkością  $v$  i okresem  $T = \frac{2\pi r}{v}$  tworzy prąd o natężeniu  $\frac{-e}{T}$ . Moment magnetyczny wynosi  $\mu = IS = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{-e}{2m} L$ . Cząstka naładowana i mająca pewien moment pędu ma też pewien moment magnetyczny.

Zachowanie atomu srebra jest determinowane przez własności jednego elektronu (najbardziej zewnętrznego). Istnienie dwóch wiązek oznacza istnienie dwóch dozwolonych wartości momentu magnetycznego elektronu i tyłu samo wartości jego momentu pędu. Orbitalny moment pędu o całkowitych liczbach  $l$  i  $m$  posiada dla określonego  $l$  nieparzystą ilość  $2l + 1$  dozwolonych wartości  $m$ . Na podstawie doświadczenia można podejrzewać istnienie momentu pędu o liczbie  $l$ , oznaczanej tu symbolem  $s \equiv l = \frac{1}{2}$ . Dozwolone wartości rzutu momentu pędu wynoszą  $m_s \hbar$ , gdzie  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Okazuje się, że dla spinu elektronu czynnik proporcjonalności między momentem pędu  $\mathbf{s}$  i momentem magnetycznym  $\boldsymbol{\mu}_s$  różni się o czynnik 2 od analogicznego czynnika dla orbitalnego momentu pędu, tzn.  $\boldsymbol{\mu}_s = \frac{-2e}{2m} \mathbf{s}$ .

Funkcje spinowe dla elektronu są więc dwuskładnikowymi kolumnami

$$\psi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} (**).$$

Operatory spinu - macierze  $2 \times 2$  - są dane jako

$$(\psi_{\frac{1}{2}m}, \hat{s}_z \psi_{\frac{1}{2}m'}) = \hbar m' (\psi_{\frac{1}{2}m}, \psi_{\frac{1}{2}m'}) = \hbar m' \delta_{mm'},$$

$$(\psi_{\frac{1}{2}m}, \hat{s}_+ \psi_{\frac{1}{2}m'}) = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} - m'(m'+1) \right)}, (\psi_{\frac{1}{2}m}, \psi_{\frac{1}{2}m'+1}) = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - m'(m'+1)} \delta_{m,m'+1},$$

$$(\psi_{\frac{1}{2}m}, \hat{s}_- \psi_{\frac{1}{2}m'}) = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} - m'(m'-1) \right)}, (\psi_{\frac{1}{2}m}, \psi_{\frac{1}{2}m'-1}) = \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - m'(m'-1)} \delta_{m,m'-1},$$

gdzie  $m, m' = \pm \frac{1}{2}$  i wprowadzono oznaczenie  $\delta_{m,m'} = 1$  dla  $m = m'$ ,  $\delta_{m,m'} = 0$  dla  $m \neq m'$ ,  $m, m' \pm \frac{1}{2}$ . W macierzowej postaci oznacza to

$$\hat{s}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ponieważ  $\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i \hat{s}_y$ , to  $\hat{s}_x = \frac{1}{2}(\hat{s}_+ + \hat{s}_-)$  i  $\hat{s}_y = \frac{1}{2i}(\hat{s}_+ - \hat{s}_-)$  i otrzymujemy ostatecznie operatory

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} (**).$$

Trzy ostatnie macierze (bez czynnika  $\frac{\hbar}{2}$ ) znane są jako macierze Pauliego  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ . Oczywiście macierze spinowe  $\hat{s}_x, \hat{s}_y$  i  $\hat{s}_z$  spełniają reguły komutacji typowe dla momentu pędu  $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i \hbar \hat{s}_z$  itd.

Cząstki takie jak proton, neutron, miony, neutrina, kwarki (i ich antycząstki) mają również spin  $\frac{1}{2}$  i są opisywane w sposób taki sam jak elektron. Istnieją cząstki o spinie całkowitym (rozmaite mezony, foton, bozony pośrednie  $W^\pm$  i  $Z^0$ ), a także cząstki o spinie  $\frac{3}{2}$  i większym. Ogólnie funkcje spinowe cząstek o spinie  $s$  są kolumnami o  $2s + 1$  składnikach, operatory spinu są natomiast macierzami  $(2s + 1) \times (2s + 1)$ .

Wektory własne operatora  $\hat{s}_z$  otrzymamy rozwiązując równanie

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

to znaczy  $a = \lambda a$ ,  $b = -\lambda b$ , a więc albo  $a \neq 0$ ,  $\lambda = 1$  i  $b = 0$ , albo  $a = 0$ ,  $\lambda = -1$  i  $b \neq 0$ . Ponieważ wektory mają być unormowane, czyli  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ , mają one postać

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Mogą oczywiście być pomnożone przez dowolny czynnik zespolony o jednostkowej wartości bezwzględnej.

Rozpatrzmy operator rzutu spinu elektronu na dowolny kierunek określony przez wektor jednostkowy  $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ . Operator ten  $\hat{s}_{\mathbf{n}} = \mathbf{n} \hat{\mathbf{s}}$  ma postać

$$\frac{\hbar}{2} [\sin \theta \cos \phi \sigma_x + \sin \theta \sin \phi \sigma_y + \cos \theta \sigma_z] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \exp(-i\phi) \\ \sin \theta \exp(i\phi) & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

Równanie własne dla tego operatora ma postać

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \exp(-i\phi) \\ \sin \theta \exp(i\phi) & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

Ten układ równań ma rozwiązania niezerowe, gdy wyznacznik macierzy układu się zeruje, co zachodzi gdy  $\lambda = \pm 1$ , czyli dozwolone wartości rzutu spinu na dowolny kierunek wynoszą  $\pm \frac{\hbar}{2}$ . Wektory własne odpowiadające odpowiednio wartościom własnym  $\frac{\hbar}{2}$  i  $-\frac{\hbar}{2}$  mają postać

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi) \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.$$

Wygodnie tu zilustrować podstawową własność układów kwantowych opisanych przez superpozycję stanów. Niech spin jest w stanie opisanym wektorem

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Można tak wybrać czynnik fazowy, aby  $b$  było rzeczywiste, dodatnie.

Oznacza to, że przy pomiarze rzutu spinu na oś  $z$  otrzymamy  $\frac{\hbar}{2}$  z prawdopodobieństwem  $|a|^2$  i  $-\frac{\hbar}{2}$  z prawdopodobieństwem  $|b|^2$ . Nie oznacza to jednak, że w wiązce są dwa rodzaje cząstek! Istnieje bowiem taki kierunek określony przez kąty  $\theta$  i  $\phi$  (takie że  $b = \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $a = \cos \frac{\theta}{2} \exp(-i\phi)$ ), że wynik pomiaru rzutu spinu na ten kierunek da z pewnością  $\frac{\hbar}{2}$ .

## 11 Dodawanie momentów pędu

Dane są dwa operatory momentu pędu  $\mathbf{L}_1 = (L_{1x}, L_{1y}, L_{1z})$  i  $\mathbf{L}_2 = (L_{2x}, L_{2y}, L_{2z})$ . Mogą to być dwa orbitalne momenty pędu opisane operatorami zależnymi od kątów lub dwa spiny opisane macierzami lub jeden orbitalny moment pędu i jeden spin.

Dla każdego z nich spełnione są relacje komutacji typowe dla momentów pędu. Każda ze składowych  $\mathbf{L}_1$  komutuje z każdą ze składowych  $\mathbf{L}_2$ . Można skonstruować operator wypadkowego momentu pędu  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ . Reguły komutacji dla wypadkowego momentu pędu są takie jak dla wszystkich momentów pędu

$$[L_x, L_y] = [L_{1x} + L_{2x}, L_{1y} + L_{2y}] = [L_{1x}, L_{1y}] + [L_{2x}, L_{2y}] = i\hbar L_{1z} + i\hbar L_{2z} = i\hbar L_z.$$

Niech składowe momenty pędu opisane są liczbami kwantowymi  $l_1, m_1$  i  $l_2, m_2$ . Wypadkowy moment pędu opisany jest liczbami kwantowymi  $l, m$ , tak że jego kwadrat wynosi  $\hbar^2 l(l+1)$ , jego rzut na oś  $z$  jest równy  $\hbar m$ , a  $m = -l, -l+1, \dots, l$ .

Kluczowa jest obserwacja, że operator  $L^2$  nie komutuje z  $L_{1z}$  i z  $L_{2z}$ , choć komutuje z ich sumą. Można zmierzyć jednocześnie wielkości fizyczne  $L_1^2, L_{1z}, L_2^2, L_{2z}$ , bo każdy z tych operatorów komutuje z każdym, a więc można znaleźć wspólne funkcje własne tych operatorów. Drugą taką rodzinę komutujących operatorów tworzą  $L_1^2, L_2^2, L^2, L_z$ . Funkcje własne pierwszej

rodziny są po prostu iloczynami funkcji opisujących składowe momenty pędu, tzn.

$$\psi_{l_1 m_1 l_2 m_2}(1, 2) = \psi_{l_1 m_1}(1) \psi_{l_2 m_2}(2),$$

gdzie liczba w nawiasie oznacza, do której cząstki odnosi się funkcja. Funkcje własne operatorów z drugiej rodziny muszą się dać rozłożyć w bazie funkcji z pierwszej rodziny

$$\psi_{l_1 l_2 l m}(1, 2) = \sum_{m_1 m_2} (l_1 l_2 m_1 m_2 | l m) \psi_{l_1 m_1}(1) \psi_{l_2 m_2}(2) (**).$$

Współczynniki w okrągłym nawiasie nazywają się współczynnikami Clebscha-Gordana, a ich wartości oraz ogólne własności można znaleźć w bardziej szczegółowych źródłach. Sumowanie musi przebiegać po takich indeksach, które są obecne po prawej stronie, a nie ma ich po lewej stronie.

Zakres zmienności liczb  $l$  można wyznaczyć korzystając z równoliczności obu baz. Dla ustalonych  $l_1$  i  $l_2$  funkcji w pierwszej bazie jest  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ . Załóżmy, że liczba  $l$  może zmieniać się od  $l_{min}$  do  $l_{max}$ . Ponieważ rzuty dodają się algebraicznie,  $m_{max} = m_{1max} + m_{2max} = l_1 + l_2$ . Z drugiej strony  $m_{max}$  musi być równe  $l_{max}$ . Stąd  $l_{max} = l_1 + l_2$ . Dla każdej wartości  $l$  mamy  $2l + 1$  funkcji o różnych  $m$ . Oznacza to, że

$$\sum_{l=l_{min}}^{l_{max}=l_1+l_2} (2l + 1) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1).$$

Powyższe równanie można rozwiązać ze względu na  $l_{min}$ . Korzysta się z faktu, że

$\sum_{n=0}^N (2n + 1) = (N + 1)^2$  dla liczb całkowitych (oraz podobnej relacji dla liczb połówkowych  $\sum_{n=\frac{1}{2}}^N (2n + 1) = (N + \frac{1}{2})(N + \frac{3}{2})$ ). Ostatecznie otrzymuje się, że  $l_{min} = |l_1 - l_2|$ . Oznacza to, że

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2.$$

Jest to kwantowy odpowiednik klasycznej relacji mówiącej, że z trzech odcinków  $a, b, c$  można zbudować trójkąt, jeśli  $|b - c| < a < b + c$  itd.

Poglądowy obraz skonstruowany za pomocą obracających się wektorów jest następujący. Gdy określone są wielkości z pierwszej rodziny, wektory  $\mathbf{L}_1$  i  $\mathbf{L}_2$  można sobie wyobrazić jako wykonujące niezależnie precesję wokół osi  $z$ . Dla drugiej rodziny te dwa wektory wykonują precesję wokół kierunku wektora  $\mathbf{L}$ , a ten ostatni wykonuje precesję wokół osi  $z$ .



## 12 Rachunek zaburzeń niezależny od czasu

Rachunek zaburzeń niezależny od czasu jest metodą przybliżonego znajdowania wartości własnych i funkcji własnych operatorów. Na przykład dla operatora energii poszukujemy rozwiązań równania

$$H\psi_n = E_n\psi_n.$$

Metodę tę można stosować, gdy hamiltonian daje się rozłożyć na sumę dwóch operatorów

$$H = H_0 + \lambda V,$$

takich że znamy rozwiązania zagadnienia własnego dla  $H_0$

$$H_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

oraz że operator  $V$  jest w pewnym sensie małą poprawką (wyjaśnienie pojawi się niżej). Parametr  $\lambda$  jest miarą małości, na końcu położymy  $\lambda = 1$ . Istota metody polega na założeniu, że funkcje własne i wartości własne pełnego hamiltonianu są funkcjami parametru  $\lambda$  i można je rozłożyć w szereg względem  $\lambda$

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + \dots, \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\lambda + \psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots \end{aligned}$$

Po napisaniu równania własnego w formie

$$(E_n - H_0)\psi_n = \lambda V\psi_n$$

i podstawieniu rozwinięć otrzymujemy

$$[E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + \dots - H_0][\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\lambda + \psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots] = \lambda V[\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\lambda + \psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots].$$

Równość szeregów oznacza, że muszą być odpowiednio równe współczynniki przy tych samych potęgach  $\lambda$ . Przyrównując współczynniki przy  $\lambda^0$ ,  $\lambda^1$ ,  $\lambda^2$ ... otrzymujemy

$$\begin{aligned} [E_n^{(0)} - H_0]\psi_n^{(0)} &= 0, \\ [E_n^{(0)} - H_0]\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} &= V\psi_n^{(0)}, \\ [E_n^{(0)} - H_0]\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} &= V\psi_n^{(1)}. \end{aligned}$$

Widać, że kolejne poprawki  $\psi_n^{(j)}$  do funkcji nie są wyznaczone jednoznacznie. Dodanie do nich funkcji  $\alpha\psi_n^0$  z dowolnym czynnikiem  $\alpha$  nie zmienia równań. Można te funkcje tak wybrać, aby  $(\psi_n^0, \psi_n^{(j)}) = 0$ .

Pierwsze z trójki powyższych równań mówi, że w nieobecności oddziaływania  $V$  rozwiązania zaburzone sprowadzają się do niezaburzonych. Musi zachodzić  $E_n^{(0)} = E_n^0$ . Jeśli energia  $E_n^0$  nie jest zdegenerowana, to funkcja  $\psi_n^{(0)}$ , czyli najniższy wyraz rozwinięcia w szereg, musi być tożsama z niezaburzoną funkcją  $\psi_n^0$ . Drugie równanie zrzucone na funkcję  $\psi_s^0$  prowadzi do

$$(\psi_s^0, [E_n^{(0)} - H_0]\psi_n^{(1)}) + E_n^{(1)}(\psi_s^0, \psi_n^0) = (\psi_s^0 V \psi_n^0),$$

albo

$$(E_n^0 - E_s^0)(\psi_s^0, \psi_n^{(1)}) + E_n^{(1)}\delta_{ns} = V_{sn},$$

gdzie wprowadzono oznaczenie  $V_{sn} = (\psi_s^0, V\psi_n^0)$ . Dla  $s = n$  otrzymujemy

$$E_n^{(1)} = V_{nn}(* * *),$$

a dla  $s \neq n$

$$(\psi_s^0, \psi_n^{(1)}) = \frac{V_{sn}}{E_n^0 - E_s^0}.$$

Można  $\psi_n^{(1)}$  rozłożyć w bazie funkcji niezaburzonych

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{s \neq n} \psi_s^0 (\psi_s^0, \psi_n^{(1)}) = \sum_{s \neq n} \frac{V_{sn}}{E_n^0 - E_s^0} \psi_s^0.$$

Trzecie z równań zrzucone na  $\psi_s^0$  daje

$$\begin{aligned} (\psi_s^0, [E_n^0 - H_0]\psi_n^{(2)}) + E_n^{(1)}(\psi_s^0, \psi_n^{(1)}) \\ + E_n^{(2)}(\psi_s^0, \psi_n^0) = (\psi_s^0, V\psi_n^{(1)}). \end{aligned}$$

Dla  $n = s$  otrzymuje się

$$E_n^{(2)} = (\psi_n^0, V\psi_n^{(1)}) = \sum_{s \neq n} \frac{V_{ns}V_{sn}}{E_n^0 - E_s^0}(* * *).$$

Tę procedurę można kontynuować budując coraz wyższe wyrazy szeregów. Na ogół nie da się udowodnić zbieżności procedury i poprzestaje się na intuicji, że zachodzi zbieżność, gdy kolejne wyrazy maleją. Często poprzestaje się na pierwszej niezerowej poprawce.

Z powyższych wzorów widać, co znaczy "małość" operatora  $V$ : funkcję  $\psi_n^{(1)}$  można traktować jako poprawkę do funkcji  $\psi_n^0$ , jeśli współczynniki  $\frac{V_{sn}}{E_n^0 - E_s^0}$  są małe, tzn. wartości bezwzględne elementów macierzowych muszą być małe w porównaniu z różnicami energii stanów niezaburzonych.

Jeśli energia  $E_n^0$  jest zdegenerowana, metoda wymaga modyfikacji: widać na przykład, że pierwsza poprawka do funkcji zawierałaby wyrazy z zerem w mianowniku. Wygodnie jest wtedy zmienić indeksację numerując pierwszym wskaźnikiem energię niezaburzoną, a drugim - różne funkcje własne do tej samej wartości własnej. Otrzymamy w szczególności

$$[E_{nj} - H_0]\psi_{nj} = \lambda V\psi_{nj}$$

i dalej

$$\begin{aligned} [E_{nj}^{(0)} - H_0]\psi_{nj}^{(0)} &= 0, \\ [E_{nj}^{(0)} - H_0]\psi_{nj}^{(1)} - E_{nj}^{(1)}\psi_{nj}^{(0)} &= V\psi_{nj}^{(0)}. \end{aligned}$$

Przy wyłączeniu oddziaływania (tzn. gdy  $\lambda \rightarrow 0$ ) energie zaburzone muszą zmierzać do niezaburzonej  $E_{nj}^{(0)} = E_n^0$ , a funkcje zaburzone muszą zmierzać do specjalnie wybranych funkcji niezaburzonych, tzn.  $\psi_{nj}^{(0)}$  są kombinacjami liniowymi funkcji  $\psi_{nj}^0$ . Podstawowy wzór dla pierwszej poprawki do energii można otrzymać bez powtarzania całego rozumowania. Zerowanie się mianowników w rozwinięciu  $\psi_n^{(1)}$  nie szkodzi, jeśli tak wybrać funkcje bazowe  $\psi_{nj}^0$ , aby elementy macierzowe  $V_{nj,ns} = (\psi_{nj}^0, V\psi_{ns}^0)$  zerowały się dla  $j \neq s$ . Wtedy pierwsze poprawki do energii są elementami macierzowymi  $E_{nj}^{(1)} = V_{nj,nj}$ , czyli wartościami własnymi diagonalnej macierzy  $V_{nj,ns}$ . Ponieważ wartości własne macierzy nie zmieniają się przy zmianie bazy (czyli przy transformacji unitarnej), oznacza to, że można macierz tę zbudować w dowolnej bazie i wyliczyć wartości własne z równania

$$\det \begin{pmatrix} V_{n1,n1} - E_{nj}^{(1)} & V_{n1,n2} & \dots & V_{n1,nk_n} \\ V_{n2,n1} & V_{n2,n2} - E_{nj}^{(1)} & \dots & V_{n2,nk_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V_{nk_n,n1} & V_{nk_n,n2} & \dots & V_{nk_n,nk_n} - E_{nj}^{(1)} \end{pmatrix} = 0,$$

gdzie stopień degeneracji  $k_n$  jest rozmiarem macierzy i jednocześnie stopniem równania na  $E_{nj}^1$ , które należy rozwiązać.

## 13 Metody wariacyjne

Metody wariacyjne stanowią drugą ważną rodzinę metod znajdowania przybliżonych wartości własnych w szczególności operatora energii. Rozpatrzmy funkcjonal energii, czyli operację przyporządkowania każdej funkcji  $\psi$  pewnej liczby  $I[\psi]$  (rozpatrujemy tylko funkcje unormowane)

$$I[\psi] = (\psi, H\psi).$$

Funkcji własnych  $\psi_n$  hamiltonianu, takich że  $H\psi_n = E_n\psi_n$ , nie znamy, lecz wiadomo, że istnieją i tworzą bazę ortonormalną. Załóżmy, że energie własne są uporządkowane  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$ . Funkcję  $\psi$  można rozwinąć w tej bazie i rozwinięcie  $\psi = \sum_{n=1} c_n \psi_n$  podstawić do funkcjonału otrzymując

$$I[\psi] = \sum_{n=1} E_n |c_n|^2,$$

gdzie skorzystano z normalizacji funkcji  $\psi$ , tzn.  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ . Suma nie ulegnie zwiększeniu, jeśli każdą z energii  $E_n$  zastąpić przez najmniejszą z nich  $E_1$ .

$$I[\psi] \geq \sum_{n=1} E_1 |c_n|^2 = E_1.$$

Zauważyć należy, że  $I[\psi_1] = E_1$ .

Oznacza to, że wartość  $E_1$  jest minimum funkcjonału  $I$  przy warunku dodatkowym, jakim jest normalizacja funkcji, i minimum to jest osiągame. Inaczej mówiąc, gdyby obliczać wartość funkcjonału kolejno dla wszystkich unormowanych funkcji z całej przestrzeni funkcji normowalnych z kwadratem, to najmniejsza z otrzymanych wartości funkcjonału byłaby równa energii własnej  $E_1$ . W praktyce nie da się przeszukać całej przestrzeni, ale można przeszukać jej podzbiór (tzn. znaleźć minimum funkcjonału na pewnym podzbiore). Jeśli ścisła funkcja  $\psi_1$  należy do przeszukiwanego pozbioru, otrzymamy ścisły wynik. Jeśli tak nie jest, ale podzbiór jest sensownie wybrany (potrzeba jest intuicja i znajomość ogólnych własności ścisłej funkcji), to można osiągnąć dobre przybliżenie.

Można także wyznaczać energie stanów wzbudzonych, ale jest to bardziej kłopotliwe. Oszacowanie powyższe można powtórzyć dla energii  $E_2$  pierwszego stanu wzbudzonego przy dodatkowym założeniu, że badane funkcje  $\psi$  są ortogonalne do funkcji stanu podstawowego, czyli jeśli  $c_1 = 0$ . Wtedy

$$I[\psi] = \sum_{n=1} E_n |c_n|^2 = \sum_{n=2} E_n |c_n|^2 \geq \sum_{n=2} E_2 |c_n|^2 = E_2.$$

Energię pierwszego stanu wzbudzonego otrzymamy więc jako minimum funkcjonału  $I$  w zbiorze wszystkich funkcji unormowanych i ortogonalnych do  $\psi_1$ . Dla wyższych stanów przybiera warunków dodatkowych: dla stanu  $n$  potrzebna jest ortogonalność do funkcji wszystkich niższych stanów.

## 14 Atom wodoru ze spinem

Uwzględnienie spinu elektronu powoduje konieczność uzupełnienia opisu przez rozszerzenie przestrzeni wektorów falowych. Funkcje wodorowe będą iloczynami dyskutowanych wcześniej funkcji przestrzennych  $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$  i macierzowych funkcji spinowych (lub kombinacjami liniowymi takich iloczynów). Operatory w reprezentacji położeniowej działają tylko na funkcje przestrzenne, macierzowe operatory spinowe- tylko na funkcje spinowe. Na przykład funkcje postaci

$$\psi_{nlm m_s}(1) = \psi_{nlm}(\mathbf{r})\chi_{m_s},$$

gdzie (1) oznacza skrótowo wszystkie współrzędne przestrzenne i spin, a

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

są funkcjami własnymi energii, kwadratu orbitalnego momentu pędu, jego rzutu na oś  $z$ , kwadratu spinu (zawsze równego  $\frac{3}{4}\hbar^2$ ) i rzutu spinu na oś  $z$ . Można też skonstruować funkcje własne energii, kwadratu orbitalnego momentu pędu, kwadratu spinu, kwadratu całkowitego momentu pędu  $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}$  o wartościach  $\hbar^2 j(j+1)$  i rzutu całkowitego momentu pędu na oś  $z$ , równego  $\hbar m_j$

$$\psi_{nlj m_j}(1) = (l, \frac{1}{2}, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | j m_j) \psi_{n, l, m_j - \frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}} + (l, \frac{1}{2}, m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | j m_j) \psi_{n, l, m_j + \frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \chi_{-\frac{1}{2}}.$$

Z całej sumy zostały tylko dwa wyrazy, bo rzuty dodają się algebraicznie ( $m_j = m + m_s$ ), a przy  $m_s \pm \frac{1}{2}$  są tylko dwie możliwości. Liczba  $j$  może przyjmować wartości  $l \pm \frac{1}{2}$ , z wyjątkiem przypadku  $l = 0$ , gdy  $j = \frac{1}{2}$ .

Po uwzględnieniu spinu krotność degenracji energii wzrasta dwukrotnie i wynosi  $2n^2$ .

Poziomy energetyczne ulegają w ogólności przesunięciu i rozszczepieniu, jeśli uwzględnić w hamiltonianie oddziaływania inne niż elektrostatyczne lub

włączyć zewnętrzne pola (eletryczne lub magnetyczne). Wielkości przesunięć poziomów liczy się metodą rachunku zaburzeń, uwzględniając kolejno oddziaływania od najsilniejszych do najsłabszych. Przy stosowaniu rachunku zaburzeń najwygodniej wybierać takie bazy funkcji niezaburzonych, dla których macierze kolejnych zaburzeń są diagonalne. Takie funkcje, będące funkcjami własnymi operatorów komutujących z hamiltonianem (uwzględniającym poprawkę), nazywamy "dobrymi" funkcjami w danej sytuacji.

Istnienie spinu związane jest z dodatkową energią oddziaływania, którą powinno się uwzględnić w hamiltonianie i która powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych (struktura subtelna). Postać tego oddziaływania zwanego oddziaływaniem spin-orbita, można wyprowadzić przez analogię klasyczną. W układzie związanym z elektronem można powiedzieć, że znajduje się on w polu magnetycznym spowodowanym przez kołowy prąd wywołany przez ruch jądra, o natężeniu  $I = \frac{Ze}{T} = \frac{Zev}{2\pi r}$  ( $T$  jest okresem obiegu,  $v$  - prędkością,  $r$  promieniem orbity). Z prawa Biota-Savarta wynika, że pole magnetyczne w tym punkcie ma wartość  $B = \frac{\mu_0 I}{2r} = \frac{Ze\mu_0 v}{4\pi r^2}$ . Pole to jest prostopadłe do płaszczyzny orbity, a więc równoległe do orbitalnego momentu pędu  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$  elektronu. Z uwzględnieniem zwrotów  $\mathbf{B} = \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3 m} \mathbf{L}$ . Powrót do układu spoczywającego jądra wymaga formalnego przetransformowania pól zgodnie z teorią względności, a wynikiem dość skomplikowanych obliczeń jest pojawienie dodatkowego czynnika  $\frac{1}{2}$  (efekt Thomasa). Spinowy moment magnetyczny elektronu  $\mu_s = \frac{-e}{m} \mathbf{s}$  powoduje energię oddziaływania

$$V = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2),$$

gdzie skorzystano z relacji  $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}$  podniesionej do kwadratu. Ten ostatni operator powinien pojawić się w hamiltonianie, a jego wpływ na energie własne można obliczyć metodą rachunku zaburzeń. Dobrymi funkcjami bazowymi, tzn. takimi, że operator zaburzenia jest w tej bazie diagonalny, są funkcje  $\psi_{nljm_j}$ . Poprawka do energii wynosi

$$E_{nlj}^{(1)'} = \frac{Ze^2\mu_0\hbar^2}{8\pi m^2} \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}](\psi_{nljm_j}, \hat{r}^{-3}\psi_{nljm_j}).$$

Ostatni iloczyn skalarny - całka z funkcji wodorowych oraz  $r^{-3}$  wynosi  $\frac{Z^3}{a^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$ , gdzie  $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m} = 0.529 \times 10^{-10} m$ . Po podstawieniu otrzymuje się ostatecznie

(dla  $l > 0$ )

$$E_{nlj}^{(1)'} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} E_n,$$

gdzie  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  jest stałą struktury subtelnej, a  $E_n$  jest energią niezaburzoną. Dla wodoru ( $Z = 1$ ) poprawka jest o 4 rzędy mniejsza od energii niezaburzonej. Poprawka maleje ze wzrostem głównej liczby kwantowej  $n$  i rośnie ze wzrostem ładunku jądra. Dla  $l = 0$  ta poprawka jest równa zeru, bo  $j = \frac{1}{2}$  i zeruje się licznik poprawki.

Dla wodoru równie istotna jest poprawka wynikająca z relatywistycznego przyrostu masy. Związek między energią i pędem powinien być napisany jako

$$E = [p^2 c^2 + m^2 c^4]^{\frac{1}{2}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} \approx mc^2 [1 + \frac{p^2}{2m^2 c^2} - \frac{p^4}{8m^4 c^4} + \dots]$$

Najniższa poprawka wynosi więc  $\frac{-p^4}{8m^3 c^2}$ , a perturbacyjna poprawka do energii wynosi

$$E_{nl}^{(1)''} = (\psi_{nljm_j}, \frac{-p^4}{8m^3 c^2} \psi_{nljm_j}) = -\frac{1}{2mc^2} (\psi_{nljm_j}, [H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}]^2 \psi_{nljm_j}) =$$

$$-\frac{1}{2mc^2} [E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \overline{r^{-1}} + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \overline{r^{-2}}],$$

gdzie jak zwykle kreska oznacza wartość średnią. Średnie te, będące znów całkami z funkcji wodorowych, wynoszą

$$\overline{r^{-1}} = \frac{Z}{n^2 a},$$

$$\overline{r^{-2}} = \frac{Z^2}{(l + \frac{1}{2}) n^3 a^2}.$$

Po uporządkowaniu otrzymuje się

$$E_{nl}^{(1)''} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} [\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}}] E_n.$$

Istnieje jeszcze trzecia poprawka tego samego rzędu, mianowicie tzw. poprawka Darwina, która nie ma klasycznego odpowiednika. Daje ona wkład

tylko dla stanów z  $l = 0$ . Ma związek z faktem, że tylko dla stanów z zerowym momentem pędu funkcja falowa nie znika w  $r = 0$ , a w tym obszarze energia potencjalna może być porównywalna z energią spoczynkową. Wkład poprawki Darwina wynosi

$$E_{nl}^{(1)'''} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n \delta_{l0}.$$

Po dodaniu tych trzech poprawek zależnych od liczb kwantowych  $n, l, j$  otrzymuje się wynik niezależny od  $l$

$$E_{nj}^{(1)} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) (** *).$$

Obecność poprawki Darwina oraz fakt, że nie ma już więcej poprawek rzędu  $\alpha^2$  wynika z formalnej teorii relatywistycznej cząstki o spinie  $\frac{1}{2}$  i kluczowego dla niej równania Diraca, które jest w pewnym sensie uogólnieniem równania Schrödingera.

Zdegenerowane  $2n^2$ -krotnie poziomy energii o określonej głównej liczbie kwantowej  $n$  zostają więc rozszczepione na podpoziomy o określonym całkowitym momencie pędu. Dla wodoru ( $Z = 1$ ) rozszepienie jest rzędu  $\frac{1}{20000}$  wartości energii niezaburzonej. Dla jonów wodoropodobnych o większych  $Z$  jest odpowiednio większe. W szczególności stan podstawowy wodoru ( $n = 1, l = 0, s = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2}$ ) pozostaje dwukrotnie zdegenerowany, lecz zostaje obniżony na osi energii o ok.  $180 \mu\text{eV}$ . Ośmiu stanom o  $n = 2$  odpowiadają dwa obniżone poziomy energii, oba czterokrotnie zdegenerowane:  $j = \frac{1}{2}$  ( $m_j = \pm \frac{1}{2}, l = 0$  lub  $l = 1$ ), obniżony o ok.  $56.6 \mu\text{eV}$ , i  $j = \frac{3}{2}$  ( $m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, l = 1$ ), obniżony o ok.  $11.3 \mu\text{eV}$ .

Utrzymująca się jeszcze degeneracja ze względu na  $l$  zostaje usunięta w wyniku oddziaływania z wirtualnymi fotonami oraz polaryzacji próżni. Wynikająca z tych oddziaływań różnica poziomów  $2^2S_{\frac{1}{2}}$  i  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  wynosi  $4.4 \mu\text{eV}$  (ok.  $10^{-6}$  wartości energii niezaburzonej, poziom z  $l = 0$  leży wyżej). Zastosowano tu używaną w fizyce atomowej notację: liczba 2 na początku oznacza wartość głównej liczby kwantowej, orbitalny moment pędu określany jest literą (S-0, P-1, D-2, F-3, G-4...), lewy górny indeks oznacza liczbę  $2s + 1$  (tu  $s = \frac{1}{2}$ ), a dolny indeks jest równy liczbie  $j$ . W niektórych podręcznikach dla pojedynczego elektronu rezerwuje się małe litery, a wypadkowych orbitalnych i spinowych momentów pędu - duże.



Kolejne poprawki do energii związane są z oddziaływaniami z jądrem, innymi niż elektrostatyczne. Należy wziąć pod uwagę oddziaływanie momentu magnetycznego jądra z polem magnetycznym wytwarzanym przez elektrony oraz kwadrupolowego momentu magnetycznego jądra z gradientem pola elektrycznego elektronów. Podobnego rzędu wielkości mogą być przesunięcia izotopowe: poprawki związane ze skończoną masą jądra i rozkładem ładunku w jądrze. Można wyróżnić normalny efekt masy (różne izotopy mają różne masy zredukowane elektronów), specyficzny efekt masowy (dla atomów woeloelektronowych sprzężenie ruchu elektronów przez oddziaływanie z jądrem) oraz efekt pola (zmiany w rozkładzie ładunku jądra w zależności od izotopu, np. efekt objętościowy związany z zależnościami rozmiarów jądra od liczby masowej. Postępowanie jest podobne jak w opisanym wyżej przypadku rozszczepienia subtelnego, w szczególności należy wprowadzić całkowity moment pędu atomu (całkowity moment pędu elektronu + spin jądra) i jego funkcje własne.

Efekty te powodują tzw. nadsubtelne rozszczepienie poziomów, np. stan podstawowy atomu wodoru ma strukturę dubletu o różnicy energii ok.  $5.9 \mu\text{eV}$ , co odpowiada emisji promieniowania o długości  $21 \text{ cm}$ .

Utrzymuje się przez cały czas degeneracja energii ze względu na liczby kwantowe  $m$ .

## 15 Atom wodoru w polu magnetycznym

Elektron posiada moment magnetyczny

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L} - \frac{e}{m}\mathbf{s} = -\frac{e}{2m}(\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) = -\frac{e}{2m}(\mathbf{j} + \mathbf{s})$$

związany zarówno z jego ruchem orbitalnym jak i ze spinem. Istotną komplikacją jest związana z faktem, że współczynniki proporcjonalności między każdym z tych momentów magnetycznych a odpowiednim momentem pędu różnią się o czynnik 2. Gdy atom wodoru znajdzie się w zewnętrznym stałym polu magnetycznym o indukcji  $\mathbf{B}$ , skierowanym wzdłuż osi  $z$ , pojawia się dodatkowa energia oddziaływania

$$V = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = \frac{e}{2m}B(\hat{j}_z + \hat{s}_z).$$

Gdy pole magnetyczne jest słabe, tzn. powoduje rozszczepienie znacznie mniejsze od rozszczepienia subtelnego, oddziaływanie  $V$  można traktować

jako kolejną poprawkę perturbacyjną do hamiltonianu niezaburzonego, uwzględniającego już oddziaływanie spin-orbita, poprawkę relatywistyczną do masy i poprawkę Darwina. W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń potrzebne będą elementy macierzowe  $(\psi_{nljm_j}, V\psi_{nljm_j})$ , gdyż łatwo pokazać, że jest to macierz diagonalna w  $m_j$ , choć nie w  $j$ . Poprawki do energii dane są przez elementy macierzowe o tych samych  $l$  i  $j$

$$E_{nljm_j}^{(1)} = (\psi_{nljm_j}, V\psi_{nljm_j}) = \frac{e}{2m} B(\psi_{nljm_j}, [\hat{j}_z + \hat{s}_z]\psi_{nljm_j}).$$

Funkcje w tych elementach macierzowych są funkcjami własnymi operatora  $\hat{j}_z$  ale nie  $\hat{s}_z$ . Średnie wartości tego ostatniego operatora można obliczyć formalnie korzystając z ogólnych własności transformacyjnych momentu pędu, ale można je wydedukować na podstawie modelu wektorowego. Należy sobie wyobrazić że momenty pędu  $\mathbf{L}$  i  $\mathbf{s}$  wykonują precesję wokół kierunku wektora  $\mathbf{j}$ , a ten ostatni wykonuje precesję wokół osi  $z$ . Średnia wartość  $s_z$  będzie więc równa średniej rzutu  $\mathbf{s}$  na kierunek  $\mathbf{j}$ , rzutowanego następnie na oś  $z$

$$\overline{s_z} = \overline{(\mathbf{s} \cdot \frac{\mathbf{j}}{j^2})} j_z.$$

Operator  $\mathbf{j}\mathbf{s}$  można wyliczyć korzystając z relacji  $\mathbf{L} = \mathbf{j} - \mathbf{s}$  podniesionej do kwadratu

$$\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{L}^2 + \hat{s}^2).$$

Poprawka przyjmuje więc postać

$$E_{nljm_j}^{(1)} = \frac{e}{2m} B(\psi_{nljm_j}, [1 + \frac{\hat{j}^2 - \hat{L}^2 + \hat{s}^2}{2\hat{j}^2}] \hat{j}_z \psi_{nljm_j}).$$

Funkcje  $\psi_{nljm_j}$  są funkcjami własnymi wszystkich występujących tu operatorów. Ostatecznie otrzymujemy

$$E_{nljm_j}^{(1)} = \frac{e}{2m} B \hbar g m_j (**),$$

gdzie

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - L(L+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} (**)$$

nazywa się czynnikiem Landégo.

Poziom o określonej liczbie kwantowej  $j$  zostaje rozszczepiony na  $2j + 1$  równo odległych podpoziomów różniących się liczbami magnetycznymi  $m_j$ . Wielkość rozszczepienia jest proporcjonalna do pola i zależy od liczb kwantowych  $L$  i  $j$  przez czynnik Landégo. Rozszczepienie to nazywa się efektem Zeemana.

Gdy pole magnetyczne jest silne, oddziaływanie z tym polem musi być rozważane przed uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita (kolejne poprawki powinny być coraz mniejsze). Całkowity moment pędu przestaje być zachowany, a liczba  $j$  przestaje być użyteczna. Należy najpierw za hamiltonian niezaburzony przyjąć operator zawierający tylko oddziaływanie kulombowskie. Najważniejsze zaburzenie

$$V = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = \frac{e}{2m}B(\hat{L}_z + 2\hat{s}_z).$$

Rachunek zaburzeń najwygodniej przeprowadzić teraz w bazie funkcji  $\psi_{nlmm_s}$ , bo zaburzenie jest w tej bazie diagonalne. Poprawka do energii pochodząca od pola magnetycznego wynosi

$$E_{nlmm_s}^{(1)} = (\psi_{nlmm_s}, \frac{e}{2m}B[\hat{L}_z + 2\hat{s}_z]\psi_{nlmm_s}) = \frac{e\hbar}{2m}B(m + 2m_s).$$

Ten efekt rozszczepienia poziomów energii nosi nazwę efektu Paschena-Backa. Jako kolejne mniejsze zaburzenie można dalej badać oddziaływanie spinowo-orbitalne.

## 16 Atom wodoru w polu elektrycznym

Niech będzie włączone jednorodne stałe pole elektryczne o natężeniu  $\mathbf{E}$ , skierowane wzdłuż osi  $z$ . Powoduje ono, że energia oddziaływania, w przybliżeniu nierelatywistycznym czyli uwzględniająca tylko oddziaływanie kulombowskie, jest wzbogacona o dodatkowy człon  $V = -\mathbf{E}\mathbf{d}$ , gdzie  $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$  jest operatorem momentu dipolowego. Funkcje niezaburzone można przyjąć w postaci  $\psi_{nlm}$  (operator oddziaływania nie zależy od spinu, a więc funkcje spinowe nie zmieniają: ich elementy macierzowe dadzą tylko delty Kroneckera). Dla stanu podstawowego, który nie jest zdegenerowany (pomijając spin) można liczyć kolejne poprawki

$$E_1^{(1)} = (\psi_{100}, -\mathbf{E}\hat{\mathbf{d}}\psi_{100}) = 0.$$

Zerowanie się elementu macierzowego wynika z faktu, że przy inwersji układu współrzędnych, tzn. transformacji  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ , iloczyn funkcji falowych (tu nawet każda z nich) jest parzysty, a operator jest nieparzysty. Własność ta przysługuje wszystkim całkom postaci  $(\psi_{nlm}, -\mathbf{E}\mathbf{d}\psi_{n'lm})$ , ponieważ parzystość funkcji kulistych jest określona i wynosi  $(-1)^l$ . Druga poprawka do energii wynosi

$$E_1^{(2)} = e^2 \mathbf{E}^2 \sum_{(nlm) \neq (100)} \frac{|\langle \psi_{100}, \hat{z} \psi_{nlm} \rangle|^2}{E_1 - E_n},$$

jest więc proporcjonalna do kwadratu pola elektrycznego i efekt nazywa się kwadratowym efektem Starka. Z własności funkcji kulistych wynika, że niezzerowy wkład do sumy dają tylko wyrazy z  $l = 1, m = 0$ . Symboliczna suma po  $n$  zawiera także całkę po widmie ciągłym.

Dla pierwszego stanu wzbudzonego ( $n=2$ ) istnieje degeneracja czterokrotna. W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki będą wartościami własnymi macierzy  $4 \times 4$ . Niech liczby 1,2,3,4 indeksują kolejno stany  $\psi_{200}, \psi_{211}, \psi_{210}, \psi_{21-1}$ . Łatwo policzyć bezpośrednim rachunkiem, że nie zeruje się tylko element macierzowy  $V_{13} = V_{31} = -3ea|\mathbf{E}| \equiv U$ . Poprawki do energii otrzymamy rozwiązując równanie

$$\det \begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & 0 & U & 0 \\ 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ U & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} = 0.$$

Otrzymujemy cztery wartości:  $E_{21}^{(1)} = U, E_{22}^{(2)} = -U, E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$ . Mamy więc częściowe zniesienie degeneracji, a przesunięcie poziomu jest proporcjonalne do pierwszej potęgi natężenia pola (liniowy efekt Starka).

## 17 Układy cząstek identycznych

Układ dwóch cząstek o spinie  $\frac{1}{2}$  jest opisany albo funkcją typu

$$\psi(1, 2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix}_1 \cdot \phi_2(\mathbf{r}_2) \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}_2,$$

albo kombinacją liniową takich funkcji. Indeks przy funkcji spinowej oznacza, do której cząstki się ona odnosi. Obliczając iloczyn skalarny należy mnożyć

macierze spinowe z tym samym indeksem. Macierze spinowe różnych cząstek są mnożone w sensie iloczynu tensorowego.

Gdy cząstki są identyczne i ich chmury prawdopodobieństwa znajdują się w tym samym obszarze przestrzennym, a potem się rozbiegną, tracimy możliwości ich rozróżnienia. Proces zderzenia, w którym pierwsza cząstka poleci w prawo, a druga w lewo, nie da się odróżnić od procesu, w którym pierwsza cząstka poleci w lewo, a druga w prawo. Oba procesy muszą być wzięte pod uwagę jako równoważne. Prawdopodobieństwa obu tych procesów muszą być złożone poprzez dodawanie funkcji, a więc z możliwością interferencji.

Formalnym wyrazem nierozróżnialności cząstek i równoprawności obu takich procesów jest żądanie, aby opisująca układ funkcja była równocześnie funkcją własną operatora permutacji cząstek  $P$  zdefiniowanego tak, że

$$P\psi(1, 2) = \psi(2, 1).$$

Operator  $P$  komutuje z hamiltonianem, albo inaczej

$$H(1, 2) = H(2, 1).$$

Równanie własne dla  $P$

$$P\psi(1, 2) = \lambda\psi(1, 2),$$

prowadzi do

$$P^2\psi(1, 2) = \lambda^2\psi(1, 2).$$

Operator  $P^2$  powoduje dwukrotną zamianę cząstek, czyli powrót do konfiguracji początkowej

$$P^2\psi(1, 2) = P\psi(2, 1) = \psi(1, 2).$$

Stąd  $\lambda^2 = 1$ , a  $\lambda = \pm 1$ .

Funkcję spełniającą relację  $\psi(2, 1) = \psi(1, 2)$  nazywamy symetryczną, a relację  $\psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$  - antysymetryczną.

Dla układów  $N$  cząstek rozumowanie takie można powtórzyć dla dowolnej pary. Funkcja symetryczna nie zmienia się przy przestawieniu dowolnej pary cząstek, a funkcja antysymetryczna zmienia znak przy takim przestawieniu.

Dodatkowy postulat teorii kwantowej mówi:

Postulat V: Układy identycznych cząstek o spinie całkowitym (bozony) opisywane są funkcjami symetrycznymi, a układy cząstek o spinie połówkowym

(fermiony) - funkcjami antysymetrycznymi. Dowloną funkcję łatwo zsymetryzować lub zantysymetryzować. Niech funkcja  $\psi(1, 2, \dots, N)$  jest dowolna. Wtedy funkcja

$$\psi_s(1, 2, \dots, N) = C_s \sum_P \psi(i_1, i_2, \dots, i_N)$$

jest symetryczna, a funkcja

$$\psi_a(1, 2, \dots, N) = C_a \sum_P (-1)^P \psi(i_1, i_2, \dots, i_N)$$

jest antysymetryczna. Sumowanie przebiega po wszystkich permutacjach  $i_1, i_2, \dots, i_N$  (w ilości  $N!$ ) liczb  $1, 2, \dots, N$ , a  $(-1)^P$  jest parzystością permutacji, tzn. wynosi  $+1$ , gdy permutację można otrzymać przez parzystą liczbę przestawień, oraz  $-1$ , gdy ilość przestawień jest nieparzysta. Po takiej operacji funkcję trzeba na nowo unormować przez dobór stałych  $C_s$  i  $C_a$ . Specjalnie ważny jest przykład antysymetryzacji funkcji będącej iloczynem unormowanych funkcji jednocząstkowych, tzn.

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N).$$

Wtedy

$$\psi_a(1, 2, \dots, N) = C_a \sum_P \psi_1(i_1)\psi_2(i_2)\dots\psi_N(i_N) = \frac{1}{N!^{\frac{1}{2}}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{pmatrix}.$$

Konsekwencją antysymetrii funkcji jest zakaz Pauliego mówiący, że dwa fermiony nie mogą znaleźć się w tym samym stanie. Rzeczywiście, jeśli występuje identyczność zespołów argumentów przestrzennych i spinowych  $(1)=(2)$ , czyli  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  i stany spinowe są identyczne, to przy zamianie argumentów  $(1) \rightarrow (2)$  i  $(2) \rightarrow (1)$  z jednej strony nic się nie zmieni, a z drugiej funkcja musi zmienić znak. Funkcja jest więc równa zero. Taka konfiguracja przestrzenna, że dwa elektrony o tym samym spinie są w otoczeniu tego samego punktu przestrzeni jest więc nieprawdopodobna, nie tylko dlatego, że się one odpychają.

Jeśli założyć, że funkcje elektronów w atomie wieloelektronowym charakteryzowane są takimi samymi liczbami kwantowymi jak w atomie wodoru

$(n, l, m, m_s)$ , czyli  $\psi_j = \psi_{n_j, l_j, m_j, m_{s_j}}$  i dwa zestawy tych liczb kwantowych jest są identyczne, to wyznacznik zbudowany z takich funkcji zeruje się i znów taki stan jest zakazany.

W dalszej części wykładu w następnym semestrze przedstawiony wyżej aparat zastosowany będzie do obliczania (przybliżonego) dozwolonych stanów atomów wieloelektronowych, drobin i ciała stałego, a także do obliczania prawdopodobieństw indukowanych przejść między stanami stacjonarnymi