

Bardzo krótka powtórka z mechaniki kwantowej

niektóre postulaty ...

1. funkcja falowa $\Psi(\mathbf{x},t)$ opisuje w pełni stan układu fizycznego \mathbf{x} – zespół współrzędnych położeniowych wszystkich cząstek układu, t – czas

$$\Psi^* \Psi d\mathbf{x} = |\Psi|^2 d\mathbf{x}$$

to prawdopodobieństwo znalezienia układu w objętości $d\mathbf{x}$

2. każdej mierzonej (mierzalnej) wielkości fizycznej A (której mierzona wartość może zależeć od \mathbf{x} oraz od t) odpowiada pewien operator \mathbf{A}

... operatory działają na funkcje, w wyniku działania $\mathbf{A}\Psi=\Phi$,
jeśli $\mathbf{A}\Psi=a\Psi$, (a – liczba) to Ψ jest tzw. funkcją własną \mathbf{A}

3. wynikami pomiaru wielkości fizycznej A mogą być tylko wartości własne odpowiadającego jej operatora \mathbf{A}

... wszystkie funkcje własne dowolnego operatora (φ_i), $i=1\dots$
tworzą bazę (funkcyjną) w przestrzeni funkcji (tego typu)

... dowolną funkcję opisującą stan układu fizycznego można przedstawić w postaci

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad \text{- rozwinięcie w bazie}$$

(analogia z przestrzenią wektorową)

... definiuje się iloczyn skalarny (podobnie jak dla wektorów)
dwóch funkcji φ_i oraz φ_j jako

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$$

funkcję nazywamy unormowaną jeśli

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$$

notacja Diraca: $\varphi \rightarrow |\varphi\rangle$, $\varphi^* \rightarrow \langle\varphi|$,
całka – to iloczyn skalarny,

$$\langle \varphi | H | \psi \rangle = \langle \varphi | H\psi \rangle$$

gdzie $H\psi = \Phi$ - jakaś funkcja...

4. jeśli układ znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową Ψ to prawdopodobieństwo, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej A otrzymamy wielkość a_i dane jest przez:

$$P_i = |\langle \varphi_i | \Psi \rangle|^2 = \left| \int \varphi_i^* \Psi d\tau \right|^2$$

dodatkowo:

1)

jeśli układ fizyczny znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową Ψ , to wartości średniej (uzyskanej z wielu pomiarów) wielkości fizycznej A (dla układu ciągle w tym samym stanie) odpowiada tzw. wartość oczekiwana odpowiadającego jej operatora \mathbf{A} :

$$\bar{A} = \langle \Psi | A\Psi \rangle = \int \Psi^* A\Psi d\tau$$

2)

pęd to wektorowa wielkość fizyczna $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$
operator pędu też jest wielkością wektorową,

składa się z trzech składowych operatorów np. $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$,

tym samym operator energii kinetycznej (przez analogię klasyczną)

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

ćwiczenia – fale płaskie i inne funkcje

operator położenia działa tak na dowolną funkcję, że po prostu mnoży ją przez współrzędne położenia;

2) przemienność – komutowanie operatorów

$$AB\Psi = BA\Psi, \Leftrightarrow [A,B]=0$$

jeśli dwa operatory komutują to mają wspólne funkcje własne
ćwiczenia

na ogół jeden z nich to H – operator Hamiltona = energii całkowitej (hamiltonian) a drugi to jakiś operator symetrii układu S , co oznacza to, że układ jest niezmienniczy po dokonaniu na nim przekształcenia odpowiadającego temu operatorowi symetrii;

najważniejszym operatorem jest operator energii całkowitej układu

- **operator Hamiltona – hamiltonian**

(energia całkowita izolowanego układu nie ulega zmianie)

jest sumą:

- energii kinetycznej wszystkich cząstek układu,
- energii potencjalnej oddziaływania cząstek między sobą (np. kulombowskiego oddziaływania elektronów i jąder),
- energii potencjalnej oddziaływania cząstek z zewnętrznymi polami.

$$H = T + V + V_{ext}$$

Degeneracja

Jeśli więcej niż jednej funkcji własnej odpowiada taka sama wartość własna to mówimy, że ta wartość własna jest **zdegenerowana** – inaczej – w kilku różnych stanach danego układu dana wielkość fizyczna ma taką samą wartość

Ćwiczenia – pokazać, że komb. lin. stanów zdeg. jest st. własnym o tej samej E

Gdy $H = H_1 + H_2$ i jeśli znamy rozwiązania

$$\hat{H}_1 \Psi^{(1)}(\vec{r}_1) = E_1 \Psi^{(1)}(\vec{r}_1) \quad \hat{H}_2 \Psi^{(2)}(\vec{r}_2) = E_2 \Psi^{(2)}(\vec{r}_2)$$

to funkcje własne i energie H są:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^{(1)}(\vec{r}_1) \Psi^{(2)}(\vec{r}_2), \quad E = E_1 + E_2$$

..pokazać – ćwiczenia ..

Spin

wewnętrzny moment pędu cząstek;
dla elektronu przyjmuje dwie wartości oznaczane przez $\pm \frac{1}{2}$

zasada Pauliego

dwa elektrony nie mogą obsadzać tego samego stanu kwantowego jednocząstkowego jeśli mają taki sam spin

inaczej: każdy stan elektronowy może być obsadzony co najwyżej przez dwa elektrony o przeciwnych spinach

Metody przybliżone

1. Zasada i metoda wariacyjna

jeśli nie możemy ściśle rozwiązać zagadnienia $\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$
to wybierzmy funkcję (unormowaną), która zależy od pewnych parametrów $\{\alpha_i\}$, $\Phi(\mathbf{x}, \alpha_i)$

zasada wariacyjna mówi, że

$$E_{war} = \int \Phi^* H \Phi d\tau \geq E_0$$

E_0 - energia stanu podstawowego (stanu o najniższej energii)

..udowodnić na ćwiczeniach..

czym Φ bliższe Ψ , tym E_{war} bliższe E_0

metoda wariacyjna:

mówi jak dobrać parametry $\{\alpha_i\}$, żeby Φ było jak najbliższe Ψ ,
szukamy takich $\{\alpha_i\}$, żeby E_{war} było jak najmniejsze,

polega ona na „minimalizacji funkcjonału energii”

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Phi(x, \alpha) | H | \Phi(x, \alpha) \rangle}{\langle \Phi(x, \alpha) | \Phi(x, \alpha) \rangle}$$

minimalizacji dokonuje się „standardowo” przez przyrównanie pochodnej $E(\alpha)$ do zera ...

metoda Ritz’a – odmiana metody wariacyjnej
jeśli wybierzemy Φ jako

$$\Phi = \sum_i^N c_i \varphi_i, \quad \text{gdzie } \varphi_i \text{ - pewne znane funkcje unormowane i ortogonalne}$$

to przybliżenia do ścisłych energii własnych H znajdziemy rozwiązując układ równań algebraicznych :

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{I})\mathbf{C} = 0$$

gdzie \mathbf{H} - „macierz hamiltonianu w bazie φ_i „
 \mathbf{C} – wektor współczynników C_i , a

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$$

(rozwinąć, + termin diagonalizacja, transformacja ortogonalna) $\mathbf{S}\mathbf{H}\mathbf{S}^T = \mathbf{D}$
(macierzowe zagadnienie własne)

w rezultacie dostajemy N nowych wartości E (nie koniecznie wszystkie różne) – najmniejsza odpowiada szukanej przybliżonej wartości własnej; pozostałe można interpretować jako przybliżenia do energii stanów wzbudzonych...

zapytajmy też czym formalnie są współczynniki rozwinięcia C_j
mnożąc Φ z lewej przez φ_j i całkując dostaniemy

$$c_j = \langle \varphi_j | \Phi \rangle$$

2. Rachunek zaburzeń

Jeśli daje się przedstawić $H = H_0 + H'$ i H' - małe w por. z H_0
 - tzw. zaburzenie (małe?)
 i jeśli znamy rozwiązanie (funkcje własne i energie H_0 ,
 tzn. E_i^0 oraz Φ_i^0), to

Ψ - możemy szukać w postaci rozwinięcia na ϕ_i^0 ,

i obliczyć poprawki do energii – przesunięcia E spowodowane
 zaburzeniem (w coraz wyższych rzędach)

– komentarz ..

$$E_i = E_i^0 + E_i^1 + E_i^2 + \dots$$

gdzie

$$E_i^1 = \int (\Phi_i^0)^* H' \Phi_i^0 d\tau = H'_{ii} = \langle i | H' | i \rangle$$

$$E_i^2 = \sum_{k \neq i} \frac{|H'_{ik}|^2}{E_i^0 - E_k^0}$$

schemat wyprowadzenia:

zapiszmy formalnie $H = H_0 + H' = H_0 + \lambda W = H_0 + \lambda(H'/\lambda)$

i przedstawmy $E_n = \varepsilon_n^0 + \lambda \varepsilon_n^1 + \lambda^2 \varepsilon_n^2 + \dots$ oraz

$$\Psi_n = \phi_n^0 + \lambda \phi_n^1 + \lambda^2 \phi_n^2 + \dots$$

gdzie Ψ_n jest poszukiwaną n-tą funkcją własną H

ponieważ $\hat{H}\Psi = E\Psi$ niezależnie od unormowania Ψ_n

zatem możemy zażądać $\langle \Psi_n | \phi_n^0 \rangle = 1$ (***)

(Ψ_n - będzie nieunormowana - przykład wektorowy...)

z unormowania (***) wynika, że ϕ_n^0 - jest ortogonalne do wszystkich poprawek..

wstawiając rozwinięcia do $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda W) [|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots] \\ = (\varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots) [|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots]. \end{aligned}$$

i porównując

wyrazy przy takich samych potęgach λ , dostajemy:

$$\lambda^0: \quad H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle,$$

$$\lambda^1: \quad H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + W |\phi_n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle,$$

$$\lambda^2: \quad H_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + W |\phi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle.$$

albo inaczej zapisując

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0,$$

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(1)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0,$$

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(2)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(1)}\rangle - \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle = 0.$$

oczywiście (z założenia i z pierwszego równania) $\varepsilon_n^{(0)} = \varepsilon_n^0$

- tzn. w zerowym rzędzie RZ ,

z drugiego równania (po pomnożeniu z lewej przez ϕ_n^0 i scałkowanie dostajemy:

$$\varepsilon_n^1 = \langle \phi_n^0 | W | \phi_n^0 \rangle$$

nazywa się „*diagonalnym elementem macierzowym zaburzenia*”

wyprowadzenie poprawki w II RZ jest bardziej skomplikowane...

W przypadku gdy poziomy E_n^0 są zdegenerowane to RZ w I rzędzie najpierw **znosi degenerację**

W takim przypadku funkcję zaburzonego hamiltonianu dla stanu n-tego rozwija się w bazie funkcji należących do zdegenerowanej wartości własnej - rachunek sprowadza się do metody wariacyjnej Ritza.

Symetrie w fizyce

Przykłady

1. Sfera – symetria sferyczna (kulista)

Atom wodoru

Hamiltonian – równanie Schrödingera

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] - \frac{e^2}{r} \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

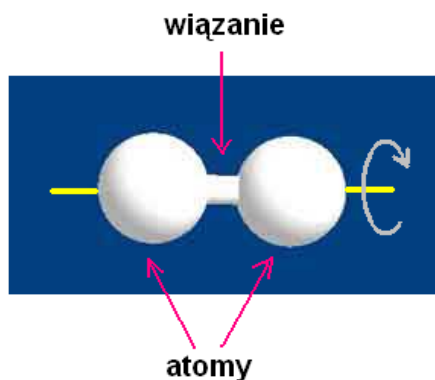
środek układu współrzędnych na jądrze

- obrót wokół osi (przechodzącej przez „0”) o dowolny kąt pozostawia obiekt, równanie (hamiltonian) i jego rozwiązanie $\Psi(r)$ i E niezmiennymi

np. - obrót o 90° wokół osi Z ($y \rightarrow x$, $x \rightarrow -y$)
albo - obrót o 45° - **ćwiczenia**

2. symetria osiowa

dowolna molekula dwuatomowa homojądrowa (np. H_2)



co z heterojądrową ?

3. Płaszczyzna odbicia

Np. molekula etylenu – C_2H_4

dany układ może być niezmienniczy ze względu na wiele różnych operacji symetrii

np. atom wodoru

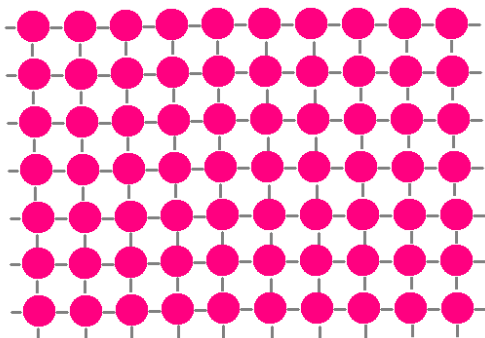
- osie obrotu (nieskończenie wiele),
- płaszczyzny odbicia (nieskończenie wiele)

o takim układzie mówimy, że ma wysoką symetrię

np. H_2 - symetria osiowa + płaszczyzny odbicia

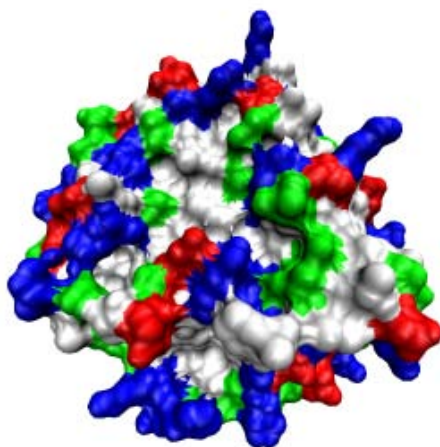
np. C_2H_4 – płaszczyzny odbicia, osie obrotu o π

np. kryształ – osie skończonego obrotu,
płaszczyzny odbicia
translacje



układy bez symetrii

np. białko (model cząsteczki białka)



symetrie to operacje – przekształcenia - danego układu fizycznego

symetrie (elementy symetrii) przekształcające dany układ fizyczny w siebie (nie zmieniające go) mogą tworzyć tzw. *grupy*
- składanie operacji symetrii ...

grupę symetrii możemy rozpatrywać w oderwaniu od układu fizycznego...

zbiór pewnych operacji lub elementów spełniających pewne reguły (składania – łączenia operacji)

nie tylko symetrie mogą tworzyć grupy...