

W1-rep

Elementy teorii reprezentacji i formalizmu przestrzeni Hilberta - przypomnienie

Zwykle stan układu opisujemy za pomocą funkcji falowej $\Psi_n(\xi, t)$ zależnej od zespołu wszystkich współrzędnych przestrzennych ξ i czasu t (czasami także spinu); n – w ogólności zespół liczb kwantowych

W ogólności możemy mówić o **wektorach stanu** z pewnej abstrakcyjnej przestrzeni (wektorowej) – **przestrzeni Hilberta $\mathcal{H}$** (może być skończenie lub nieskończenie wymiarowa; jeśli wymiary są przeliczalne to przestrzeń *ośrodkowa*, jeśli nie to normowanie wektorów do funkcji delta).

W przestrzeni można wybrać bazę $|i\rangle$, $i = 1, 2, \dots$; tzw. wektory „ket”;

$\Psi(\xi, t)$ - to przedstawienia (reprezentacje) położeniowe wektorów stanu;

ale równie dobrze możemy mieć reprezentację pędową wektora stanu $\Psi(p, t)$

można zdefiniować przestrzeń sprzężoną (dualną) z wektorami „bra” $\langle i|$ sprzężonymi hermitowsko do wektorów „ket”, oraz iloczyn skalarny w $\mathcal{H}$ [1]

$$\langle n|m \rangle = (\text{to samo}) = \int \Psi_n^*(\xi) \Psi_m(\xi) d\xi ,$$

w $\mathcal{H}$ działają operatory np. F , $\hat{F}|a\rangle = |b\rangle$, $\langle b| = \langle a|\hat{F}^\dagger$.

Stan układu to jeden z wektorów stanu $\mathcal{H}$; można go przedstawić (reprezentować) w bazie $|i\rangle$

$$|n\rangle = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (\text{lub całka})$$

a z ortonormalności bazy: $c_i = \langle i|n\rangle$ (c w ogólności zależą od n).

Bazę w $\mathcal{H}$ mogą stanowić wektory własne dowolnego operatora (hermitowskiego);

może to być: operator położenia $\hat{x}$, operator Hamiltona $\hat{H}$, dowolny inny...

jeśli jako bazę wybierzemy $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ to $\Psi_n(x) = \langle x|n\rangle$.

[rzeczywiście, $\Psi_n(x)$ to funkcja – zbiór wartości liczbowych dla wszystkich wart. argumentu]

$$|n\rangle = \sum_i c_i |i\rangle \rightarrow \int_x \langle x|n\rangle |x\rangle dx = \int_x \Psi_n(x) |x\rangle dx$$

[1] - $\langle n|m\rangle$ formalnie można zapisać (wstawiając jedynekę $I = \sum_i |i\rangle\langle i|$ lub $I = \int |\xi\rangle\langle \xi| d\xi$, dla $\xi = x$) jako:

$$\sum_i \langle n|i\rangle \langle i|m\rangle \rightarrow \int \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) dx.$$

W tej notacji Diraca $\langle n|\hat{H}|m\rangle = \int \Psi_n^*(\xi) \hat{H} \Psi_m(\xi) d\xi$, gdyż w przedstawieniu położeniowym ($\mathbf{x}$) operatory wyrażają się przez współrzędne położenia, $\hat{H} = \hat{H}(\xi)$, a $\langle x|p\rangle = e^{ikx}$, $k = p/\hbar$, fale płaskie w 1D – wektory własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej;

[zauważmy, że $\langle p|x\rangle = e^{-ikx}$ to funkcje własne $\hat{x}$ w reprezentacji pędowej].

Wielkość $|n\rangle\langle n|$ to operator rzutowy, $\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{I}$,

$\hat{I}$ - operator jednostkowy w $\mathcal{H}$,

twierdzenie spektralne $\hat{F} = \sum_n f_n |n\rangle\langle n|$, n – numeruj stany własne $\hat{F}$, stąd znane już wyrażenie na wartość oczekiwaną operatora $\hat{F}$ w stanie $|\alpha\rangle$ opisywanym funkcją falową Ψ_α

$$\langle \alpha|F|\alpha\rangle = \sum_n f_n |c_n|^2.$$

[$|\alpha\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$].

Wektory stanu można też wyrażać w reprezentacjach *dyskretnych*, np. energetycznej $\langle n|\alpha\rangle = \langle E_n|\alpha\rangle$, E_n – wartości własne operatora H .

Postać dowolnego operatora w takim przedstawieniu będzie macierzowa:

zawsze możemy zapisać (1**)

$$\begin{aligned} \langle \xi|a\rangle &= \sum_n \langle \xi|E_n\rangle \langle E_n|a\rangle \\ \langle \xi|b\rangle &= \sum_n \langle \xi|E_n\rangle \langle E_n|b\rangle, \end{aligned}$$

dowolny operator F w działaniu na stan „a”

$$\langle \xi|b\rangle = \hat{F} \langle \xi|a\rangle$$

zatem

$$\sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | b \rangle = \hat{F} \sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | a \rangle$$

mnożymy z lewej przez $\langle E_m | \xi \rangle$, scałkowanie po ξ przy skorzystaniu z ortogonalności $\int d\xi \langle E_m | \xi \rangle \langle \xi | E_n \rangle = \delta_{m,n}$ dostaniemy

$$\langle E_m | b \rangle = \sum_n \langle E_m | \hat{F} | E_n \rangle \langle E_n | a \rangle$$

gdzie (2)

$$\langle E_m | \hat{F} | E_n \rangle = \int d\xi \psi_m^*(\xi) \hat{F} \psi_n(\xi) = F_{m,n} ,$$

[$\hat{F}$ pod całką jest wyrażony w reprezentacji położeniowej]

definiują operator $\mathbf{F}$ jako macierz elementów (m,n). Oczywiście macierz $\mathbf{H}$ jest w tym przedstawieniu diagonalna, z wartościami operatora $\mathbf{H} - E_n$

(2*)

$$\langle E_m | \hat{H} | E_n \rangle = E_n \delta_{m,n} .$$

Podobnie można postąpić dla reprezentacji niedyskretnych (np. pędowej) ale wówczas sumy w (1**) należy zastąpić całkami (po dp) i (2) będzie:

$$\langle p' | \hat{F} | p \rangle = \int d\xi \langle p' | \xi \rangle \hat{F} \langle \xi | p \rangle ,$$

jest *macierzą nieskończenie ciągłą* i w rezultacie sprowadzi się do pewnej postaci operatorowej $\mathbf{F}$ jako funkcji nie x, y, z , ale p_x, p_y, p_z .

W szczególności można pokazać, że operator pędu w swojej reprezentacji, przez analogię do (2*) jest:

$$\langle p' | \hat{p} | p \rangle = p \delta(p' - p),$$

a operator położenia w reprezentacji pędowej

$$\langle p' | \hat{x} | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p) .$$

Zrozumiałe staje się też dlaczego $\langle n | \hat{A} | m \rangle = \int \Psi_n^*(\xi) \hat{A} \Psi_m(\xi) d\xi$

(wstawiamy dwie jedynki [całkowe]) i reprezentacja położeniowa $\mathbf{A}$

$$\langle \xi' | \mathbf{A} | \xi \rangle \Rightarrow A(\xi) \delta(\xi' - \xi) .$$

Układy wielu cząstek (podukładów)

a) cząstki (podukłady) nieoddziałujące

hamiltonian $H(1,2, \dots, N) = \sum_i H(i)$,

przestrzeń Hilberta $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \cdots \otimes \mathcal{H}_N$ to iloczyn tensorowy,

[iloczyn skalarny w $\mathcal{H}$ definiuje się jako produkt iloczynów skalarnych w $\mathcal{H}_i$]

baza w przestrzeni $\mathcal{H} \rightarrow$ iloczyny wektorów bazowych w $\mathcal{H}_i$

$\mathcal{H}_1 : \{|1\rangle^{(1)}, |2\rangle^{(1)}, \dots, |m_1\rangle^{(1)}\}$

$\mathcal{H}_2 : \{|1\rangle^{(2)}, |2\rangle^{(2)}, \dots, |m_2\rangle^{(2)}\}$

.....

$\mathcal{H}_N : \{|1\rangle^{(N)}, |2\rangle^{(N)}, \dots, |m_N\rangle^{(N)}\}$

Jeden wektor bazowy w $\mathcal{H}$ to np.

$$|\alpha_l\rangle = |k_1\rangle^{(1)} |k_2\rangle^{(2)} \cdots |k_N\rangle^{(N)}$$

l – numeruje wektory bazowe $\mathcal{H}$,

bazy w $\mathcal{H}_i$ można wybrać jako wektory własne $H(i)$.

Twierdzenie:

Iloczyny wektorów własnych $H(i)$ są wektorami własnymi H , do wartości własnych będących sumą wartości własnych $H(i) : \lambda_j^i$ (j – numeruje kolejne wart. własne)

$$\lambda = \lambda_{j1}^1 + \lambda_{j2}^2 + \cdots \lambda_{jN}^N$$

b) oddziałujące cząstki

$H(1,2, \dots, N) = \sum_i H(i) + V(i, j, \dots)$, V – zawiera oddziaływania

przestrzeń Hilberta – ta sama,

wektory H zawsze można przedstawić w zupełnej i nieskończonej bazie $|\alpha_l\rangle \dots$

Inne reprezentacje

hasła: kwantowa teoria pola, kwantowanie pól, druga kwantyzacja,

reprezentacja liczby obsadzeń...

To co teraz robiliśmy dotychczas to tzw. *pierwsza kwantyzacja* – opis układów cząstek za pomocą funkcji falowych; w przybliżeniu jednoelektronowym – funkcji falowych będących iloczynami funkcji jednocząstkowych – funkcji własnych hamiltonianów jednoelektronowych, tzn. w reprezentacji stanów jednocząstkowych;

$$|i_1, \dots, i_N\rangle = |i_1\rangle_1 \otimes \dots \otimes |i_N\rangle_N$$

gdzie indeks dolny w $|a\rangle_j$ numeruje elektrony, a $|a\rangle_j$ to stan j -tego elektronu, dla elektronów stan wielocząstkowy musi być jeszcze antysymetryzowany.

Dla układów, **w których liczba cząstek może ulegać zmianie** wygodniejszy jest opis za pomocą stanów w „*reprezentacji liczby obsadzeń*”, tzn.

$$|n_1, n_2, \dots\rangle$$

gdzie n_i mówi nam ile cząstek obsadza dany stan „ i ”,

„lista” n_i przebiega teraz listę możliwych stanów jednocząstkowych, a n_i mówi, które z nich i w jaki sposób są obsadzone;

oczywiście dla elektronów możliwe wartości n to tylko 0 lub 1 (jeśli mamy na myśli spinorbitale);

Przestrzeń wszystkich możliwych takich stanów $|n_1, n_2, \dots\rangle$, dla max. N cząstek nazywa się przestrzenią Focka;

Uwaga: przestrzeń Focka budujemy dla ustalonej liczby stanów, a nie liczby cząstek!

Założmy, że mamy M stanów jednocząstkowych, np. $M=4$, to wszystkie możliwe stany fermionowe rozpinające przestrzeń Focka są:

$$|0000\rangle, |1000\rangle, |0100\rangle, |0010\rangle, |0001\rangle, |1100\rangle, |0110\rangle, |0011\rangle, \\ |1001\rangle, |1010\rangle, |0101\rangle, |1110\rangle, |0111\rangle, |1011\rangle, |1101\rangle, |1111\rangle,$$

jest ich $2^M = 2^4 = 16$, stan $|0000\rangle$ nazywa się $|vac\rangle$ rzeczywistą próżnią (brak elektronów);

ale jeśli mówimy o układzie z dokładnie dwoma elektronami, $N=2$, to możliwych stanów jest $\binom{M}{N} = \binom{4}{2} = 6$

$$|1100\rangle, |1010\rangle, |1001\rangle, |0110\rangle, |0101\rangle, |0011\rangle$$

jeśli myślimy w kategoriach spinorbitali (stanów jednocząstkowych) HF to pierwszy z nich jest 2-cząstkowym stanem podstawowym (zajęte tylko orbitale obsadzone) a pozostałe dwa to jedno- lub dwu-cząstkowe stany **wzbudzone**,

np. jeśli bierzemy pod uwagę dwa stany (spinorbitale) Focka dla He, $1s^+$, $1s^-$ oraz dwa spinorbitale wirtualne $2s^+$, $2s^-$ to $|1100\rangle$ opisuje stan podstawowy He, a pozostałe trzy odpowiadają stanom wzbudzonym w tej bazie stanów jednocząstkowych;

ponieważ wzbudzenia liczy się często od stanu podstawowego, to stan $|1100\rangle$ (w tym przypadku) oznaczamy często przez $|0\rangle$ i nazywamy stanem „próżni Fermiego”.

Operatory w przestrzeni Focka buduje się w oparciu o elementarne operatory kreacji i anihilacji cząstek w danym stanie, które muszą być tak zdefiniowane (zob. też KOH DK1ab) : (DK0)

$$\begin{aligned}\hat{a}_i^\dagger |\dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i + 1, \dots\rangle, \\ \hat{a}_i |\dots, n_i + 1, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i, \dots\rangle,\end{aligned}$$

a liczbowe czynniki wynikają z normalizacji i spełnione są reguły komutacji

$$\begin{aligned}[\hat{a}_i, \hat{a}_j] &= \hat{a}_i \hat{a}_j - \hat{a}_j \hat{a}_i = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0, & [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] &= \delta_{ij} & \text{for bosons,} \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} &= \hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0, & \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} &= \delta_{ij} & \text{for fermions.}\end{aligned}$$

to, że $\{a_i^\dagger, a_i^\dagger\} = 2a_i^\dagger a_i^\dagger = 0$ wyraża zasadę Pauliego.

Łatwo sprawdzić, że

$$n_i = a_i^\dagger a_i$$

jest operatorem liczby cząstek w stanie i -tym

a hamiltonian jednocząstkowy (którego stany jednocząstkowe „i” mają energie ε_i) daje się zatem zapisać jako

(X)

$$H = \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i$$

(wartości własne, tzn. możliwe energie układu, takiego hamiltonianu (nieoddziałujących cząstek) są poprawnie zdefiniowane jako sumy możliwych energii jednocząstkowych ε_i)

i zwróćmy też uwagę na podobieństwo do twierdzenia spektralnego

$$H = \sum_n E_n |n\rangle \langle n|,$$

a dowolny inny operator jednocząstkowy (którego stany nie są własnymi) jako

(DK0a)

$$T = \sum_{ij} t_{ij} a_i^\dagger a_j$$

[w tej reprezentacji można też wyrazić operator dwucząstkowy oddziaływania e-e (na razie bez dowodu)

(DK0b)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{abcd} V_{abcd} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c a_d$$

]

W powyższym przykładzie dla He stany wzbudzone można wygenerować z działania na $|0\rangle = |1100\rangle$ operatorami $a_i^\dagger$ oraz a_j , np.

$$a_4^\dagger a_2 |1100\rangle \rightarrow |1001\rangle$$

Przypomnijmy kwantowy oscylator harmoniczny

W jednym wymiarze hamiltonian $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2$ po podstawieniu $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ zagadnienie własne wyraża się jako $\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{\omega^2 m^2 x^2}{\hbar^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right) \psi(x) = 0$, a po podstawieniu $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ i $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$ jako $\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right) \psi(\xi) = 0$; w tych współrzędnych operator pędu $\hat{p}_\xi = -i \frac{d}{d\xi}$, zatem $H = \frac{\hbar\omega}{2} (\xi^2 + \hat{p}_\xi^2)$; wprowadzając operatory

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i\hat{p}_\xi), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i\hat{p}_\xi),$$

można pokazać, że

(DK1ab)

$$\begin{aligned} aa^\dagger \psi_n &= (n+1) \psi_n \\ a^\dagger a \psi_n &= n \psi_n \end{aligned}$$

i także z definicji operatorów $\hat{\xi}$ i $\hat{p}_\xi$

dostajemy

$$a^\dagger a + aa^\dagger = \xi^2 + \hat{p}_\xi^2$$

zatem

$$H\psi_n = \frac{\hbar\omega}{2} (\xi^2 + \hat{p}_\xi^2) \psi_n = \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + aa^\dagger) \psi_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \psi_n$$

ale z (DK1b) $a^\dagger a \psi_n = n \psi_n$ zatem

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega a^\dagger a + \frac{1}{2} \hbar\omega = \varepsilon a^\dagger a + c$$

pomijając stałą $c = \frac{1}{2} \hbar\omega$ (jako energię zerową – przesunięcie na skali energii),

$H = \varepsilon a^\dagger a$ jest niczym innym jak (X powyżej) dla układu, w którym jest tylko jeden stan o energii $\varepsilon = \hbar\omega$, a liczbę „cząstek” w tym stanie (liczbę wzbudzeń) liczy nam **operator liczby cząstek** (wzbudzeń)

$$n = a^\dagger a$$

Taki hamiltonian opisuje np. „fonony” – kwazicząstki - kwantowe odpowiedniki wzbudzeń drgań sieci krystalicznej o częstotliwości ω , (fonony są bozonami)

tu kwazicząstki to „wzbudzenia” drgań o częstotliwości ω

więcej wzbudzeń = więcej wykreowanych fononów, większa energia drgań ($N \times \hbar\omega$) co klasycznie odpowiada większej amplitudzie drgań.

łatwo sprawdzić, że tak jak powinno być dla bozonów

$$[a, a^\dagger] = 1$$

oraz, że tak jak w (DK0)

$$\begin{aligned} a\psi_n &= \sqrt{n}\psi_{n-1} \\ a^\dagger\psi_n &= \sqrt{n+1}\psi_{n+1} \end{aligned}$$

[zauważmy, że dla KOH $a\psi_0 = 0$].