

# Kwantowa teoria materii

Leszek Stolarczyk

21 listopada 2000

## 1 Czym jest kwantowa teoria materii?

Kwantowa teoria materii jest współczesną teorią struktury i własności materii opartą na mechanice kwantowej. Problem budowy i trwałości atomów, oraz zagadnienia związane absorpcją i emisją promieniowania elektromagnetycznego przez układy atomowe i molekularne (czyli problemy należące do fizyki mikroświata) nie znajdowały sensownego wyjaśnienia w ramach teoretycznej fizyki XIX w., której filarami były mechanika klasyczna, termodynamika oraz teoria elektryczności i magnetyzmu stworzona przez Jamesa C. Maxwella. Za datę narodzin kwantowej teorii materii przyjęć można dzień 14 grudnia 1900, w którym Max Planck przedstawił wyniki swych prac nad teorią promieniowania ciała doskonale czarnego. Z teorii Plancka wynikało, że materia nie może wypromieniowywać energii inaczej, niż w określonych porcjach, zwanych kwantami.

W pierwszym okresie rozwoju fizyki kwantowej (tzw. stara teoria kwantów, 1900-1925) najważniejszą rolę, poza Planckiem, odegrali: Albert Einstein (1905 – teoria efektu fotoelektrycznego, wprowadzająca pojęcie kwantów promieniowania elektromagnetycznego, zwanych później fotonami [zob. kwant], 1907 – pierwsza kwantowa teoria ciepła właściwego ciał stałych, 1917 – wyprowadzenie postaci tzw. współczynników Einsteina, określających absorpcję i emisję promieniowania elektromagnetycznego przez materię), Niels Bohr (1913 – pierwsza kwantowa teoria budowy atomu), Arnold Sommerfeld (1916 – sformułowanie tzw. reguł kwantyzacji, rozwinięcie teorii atomu Bohra), Louis de Broglie (1923-25 – teoria fal materii) i Wolfgang Pauli (1925 – sformułowanie prawa zwanego zakazem Pauliego).

Stara teoria kwantów nie była w istocie spójną i konsekwentną teorią zjawisk w mikroświecie. Przełomowe znaczenie dla konstrukcji spójnej teorii kwantów miała praca, którą w 1925 opublikował 24-letni wtedy Werner Heisenberg. Teoria kwantowa Heisenberga została w tym samym roku rozwinięta przy współpracy Maxa Borna i Pascuala Jordana i zwana jest czasem mechaniką macierzową. W 1926 Erwin Schrödinger sformułował tzw. mechanikę falową, opartą na koncepcji fal materii de Broglie'a. Mechanika macierzowa i mechanika falowa (a także formalizm zaproponowany w 1925 przez Paula A.M. Diraca) okazały się różnymi, ale równoważnymi, sformułowaniami teorii, którą obecnie nazywa się (nierelatywistyczną) mechaniką kwantową. W badaniu matematycznych podstaw mechaniki kwantowej dużą rolę odegrał John von Neumann. Hermannowi Weylowi i Eugene Wignerowi zawdzięczamy analizę problemu symetrii w mechanice kwantowej i rozwój metod teorii

grup. Wielki wkład w dalszy rozwój teorii kwantowych wniósł także Dirac, którego dziełem jest, m.in., stworzenie podstaw elektrodynamiki kwantowej (1927) oraz skonstruowanie relatywistycznego (czyli zgodnego z zasadami szczególnej teorii względności Einsteina) równania falowego dla elektronu, zwanego równaniem Diraca (1928); równa nie to wyjaśnia m.in. istnienie wewnętrznego momentu pędu (czyli spinu) elektronu. Ogromną rolę inspirującą w rozwoju i upowszechnieniu mechaniki kwantowej odegrał Niels Bohr. Założony przez niego w 1921 r. w Kopenhadze Instytut Fizyki Teoretycznej był w latach 20. i 30. czołowym ośrodkiem, w którym młodzi fizycy z całego świata poznawali i rozwijali kwantową teorię materii. Bohr wniósł także doniosły wkład w analizę filozoficznych aspektów mechaniki kwantowej, współtworząc (wraz z Heisenbergiem, Bornem i von Neumannem) tzw. kopenhaską interpretację mechaniki kwantowej. W myśl tej interpretacji mechanika kwantowa stanowi spójny i pełny model rzeczywistości, a jej sprzeczności z fizyką klasyczną mają charakter fundamentalny (chodzi tu zwłaszcza o to, że mechanika kwantowa nie jest teorią deterministyczną), choć w granicy  $\hbar \rightarrow 0$  (gdzie  $\hbar$  jest stałą Plancka) przewidywania fizyki kwantowej redukują się do przewidywań fizyki klasycznej, spełniając tzw. zasadę korespondencji Bohra.

Mechanika kwantowa, której zręby powstały w latach 1925-26 jest po dzień dzisiejszy podstawową teorią zjawisk zachodzących w świecie atomów i cząsteczek, a więc wszystkich zjawisk, którymi zajmuje się chemia i biochemia oraz fizyka atomowa i molekularna. Dalszy rozwój teorii kwantowych (elektrodynamika kwantowa, teoria pól kwantowych, teoria cząstek elementarnych) pozwolił głębiej wniknąć w strukturę mikroświata, nie powodował już jednak zasadniczych zmian w naszej wiedzy o własnościach materii na poziomie atomowym i molekularnym. Rozważana na tym poziomie, materia może być opisana w ramach nierelatywistycznej mechaniki kwantowej jako zbiór elektronów i jąder atomowych, traktowanych jako cząstki punktowe obdarzone masą i ładunkiem, będących w ruchu i oddziałujących ze sobą siłami elektrostatycznymi. Ten model materii leży u podstaw chemii kwantowej.

## 2 Postulaty mechaniki kwantowej (I-IV)

Podstawową teorią w chemii kwantowej jest tzw. nierelatywistyczna mechanika kwantowa, a więc ta wersja teorii, w której zaniedbuje się efekty związane z zależnością masy cząstek od ich prędkości, skończoną prędkością rozchodzenia się wszystkich oddziaływań, itp. Efekty te mają z reguły niewielki wpływ na własności atomów i molekuł istotne z punktu widzenia chemii. Wszystko, co będziemy mówić na temat mechaniki kwantowej dotyczyć będzie jej wersji nierelatywistycznej. Podstawowe założenia, na których jest oparta mechanika kwantowa wyrazić można w różny sposób. Poniżej przedstawione zostaną cztery postulaty, które można zastosować do opisu układu kwantowego, składającego się z jednej cząstki o masie  $m$ , poruszającej się w przestrzeni o jednym wymiarze, wzdłuż osi  $x$ . Dodatkowe postulaty, dotyczące spinu cząstek oraz symetrii permutacyjnej układu wielu jednakowych cząstek, będą omówione później.

### Postulat I (O stanie układu kwantowego)

Stan cząstki określa funkcja falowa  $\Psi = \Psi(x, t)$ , zależna od położenia cząstki  $x$  i czasu  $t$ . Funkcje falowe przyjmują na ogół wartości zespolone, przez  $\Psi^*(x, t)$  oznaczamy będziemy wartość zespoloną sprzężoną w stosunku do  $\Psi(x, t)$ . Zgodnie ze statystyczną interpretacją funkcji falowej (Born, 1926) wielkość

$$p(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2, \quad (1)$$

(z definicji – rzeczywista i nieujemna) określa tzw. *gęstość prawdopodobieństwa* położenia cząstki w punkcie  $x$  w chwili  $t$ . Znajomość  $p(x, t)$  pozwala obliczyć *prawdopodobieństwo* znalezienia cząstki w różnych przedziałach osi  $x$ . Na przykład,

$$P[x_1, x_2](t) = \int_{x_1}^{x_2} p(x, t) dx = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x, t)|^2 dx, \quad (2)$$

określa prawdopodobieństwo tego, że cząstka w chwili  $t$  znajduje się w przedziale  $[x_1, x_2]$ , gdzie  $x_1 < x_2$ . Zakłada się, że funkcja falowa spełniać musi, w każdej chwili  $t$ , warunek normalizacji:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (3)$$

Dodatkowo, żąda się od funkcji falowej, by była ciągła i różniczkowalna dla wszystkich wartości zmiennych  $x$  i  $t$ . Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że położenie cząstki  $x$  i czas  $t$  nie są tu traktowane na tych samych zasadach, gdyż obliczanie prawdopodobieństwa z równ. (2) oraz warunek normalizacji (3) nie wymagają całkowania po  $t$ . Takie „asymetryczne” traktowanie współrzędnej czasowej i przestrzennej wynika z zaniedbania efektów relatywistycznych – zakłada się tu możliwość określenia, w danej chwili czasu, prawdopodobieństwa położenia cząstki w dowolnym przedziale na całej osi  $x$ . Co więcej, z warunku normalizacji (3) wynika założenie, że w każdej chwili  $t$  cząstka przebywa gdzieś na osi  $x$  z prawdopodobieństwem równym 1, a więc jej istnienie w czasie nie podlega żadnej statystycznej niepewności.

Okazuje się, że zależność od czasu funkcji falowej  $\Psi(x, t)$  ma ściśle określoną postać (mówi o tym postulat III), teraz zaś skupimy się na tych cechach tej funkcji, które wiążą się z zależnością od współrzędnej  $x$  (odpowiada przeprowadzaniu rozważań dla ustalonej chwili  $t$ ). Będziemy chcieli znaleźć zbiór funkcji  $\{\psi\}$  zmiennej  $x$  (funkcji o wartościach zespolonych), które mogłyby reprezentować dozwolone stany cząstki w danej chwili  $t$ . Każda funkcja  $\psi(x)$  z tego zbioru powinna spełniać następujące warunki:

- (i)  $\psi$  jest ciągła,
- (ii)  $\psi$  jest różniczkowalna,
- (iii)  $\psi$  jest „całkowalna w kwadracie”, czyli spełnia warunek

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = S, \quad (4)$$

gdzie dodatnia liczba rzeczywista  $S$  jest skończona,  $0 < S < \infty$ . Powyższy warunek zapewnia, że tzw. znormalizowana funkcja falowa,

$$\psi' = N\psi, \quad (5)$$

gdzie  $N = (\sqrt{S})^{-1}$ , spełnia warunek normalizacji (3). Funkcje  $\psi(x)$  spełniające warunki (i-iii) nazywane są funkcjami porządnymi (albo funkcjami klasy Q). Można wykazać, że suma dwóch funkcji klasy Q jest funkcją klasy Q, oraz że iloczyn funkcji klasy Q przez liczbę zespoloną jest funkcją klasy Q. Wynika z tego, że zbiór funkcji klasy Q tworzy (zespoloną) przestrzeń wektorową (wektorami w tej przestrzeni są funkcje porządne  $\psi$ , które czasami nazywać będziemy po prostu wektorami). W przestrzeni tej można określić iloczyn skalarny

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \psi(x) dx, \quad (6)$$

spełniający te same warunki, co iloczyn skalarny wektorów w zwykłej zespolonej przestrzeni wektorowej.

Zespolona przestrzeń wektorowa funkcji typu Q, z iloczynem skalarnym określonym w równ. (6) nazywana jest przestrzenią Hilberta. W przestrzeni tej można zdefiniować normę funkcji  $\psi$  (czyli długość wektora):

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (7)$$

Zauważmy, że warunek normalizacji funkcji falowej, zapisany przy pomocy normy funkcji, przyjmuje postać:

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (8)$$

Dowodzi się, że w przestrzeni Hilberta można wybrać nieskończoną bazę ortonormalną,

$$\mathbf{B} = \{\phi_1, \phi_2, \dots\}, \quad (9)$$

zwaną także zbiorem zupełnym funkcji, która spełnia warunki ortonormalności:

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (10)$$

gdzie wskaźniki  $m, n = 1, 2, \dots$  przebiegają cały zbiór liczb naturalnych. W danej przestrzeni Hilberta istnieje nieskończenie wiele równoważnych baz ortonormalnych. Każda taka baza ma tę własność, że dowolną funkcję klasy  $Q$  można przedstawić w postaci nieskończonej sumy (czyli rozwinąć w szereg):

$$\psi = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \phi_m , \quad (11)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia  $c_m$ , określone w sposób jednoznaczny, są pewnymi liczbami zespolonymi, które można wyznaczyć jako rzuty ortogonalne na „kierunki” wyznaczone przez wektory bazy ortonormalnej  $B$ :

$$c_m = \langle \phi_m | \psi \rangle . \quad (12)$$

Ze spełnienia warunku (4) przez funkcję  $\psi$ , oraz z tego, że rozważana baza jest ortonormalna wynika, że współczynniki rozwinięcia muszą spełniać warunek

$$\sum_{m=1}^{\infty} |c_m|^2 = S , \quad (13)$$

gdzie  $0 < S < \infty$ . Przestrzeń Hilberta jest podstawową strukturą matematyczną służącą do opisu stanów układu kwantowego.

## Postulat II (O reprezentacji zmiennych dynamicznych)

Do zmiennych dynamicznych opisujących cząstkę w mechanice klasycznej zaliczamy, m.in., energię oraz współrzędne wektorów: położenia, pędu i momentu pędu. W mechanice kwantowej zmienne dynamiczne reprezentowane są przez tzw. hermitowskie operatory liniowe działające w przestrzeni funkcji falowych (przestrzeni Hilberta). Operator  $\hat{Q}$  jest odwzorowaniem, które przy porządkowaniu danej funkcji  $\psi$  inną funkcję, oznaczaną przez  $\hat{Q}\psi$ . Operatory liniowe spełniają następujące warunki:

$$\begin{aligned} \hat{Q}(\phi + \psi) &= \hat{Q}\phi + \hat{Q}\psi , \\ \hat{Q}(c\psi) &= c\hat{Q}\psi , \end{aligned} \quad (14)$$

dla dowolnych funkcji  $\phi$  i  $\psi$ , oraz dowolnej stałej zespolonej  $c$ . Hermitowskie operatory liniowe spełniają dodatkowo warunek

$$\langle \phi | \hat{Q}\psi \rangle = \langle \hat{Q}\phi | \psi \rangle , \quad (15)$$

dla dowolnych funkcji  $\phi$  i  $\psi$  z przestrzeni Hilberta.

Zmienne dynamiczne opisujące cząstkę można konstruować w oparciu o dwa podstawowe typy zmiennych: współrzędne położenia cząstki  $x, y, z$ , oraz współrzędne pędu cząstki  $p_x, p_y, p_z$  (w przypadku ruchu cząstki w jednym wymiarze są to zmienne  $x$  i  $p_x$ ).

W mechanice kwantowej postuluje się następującą reprezentacją operatorową zmiennych dynamicznych  $x$  i  $p_x$ :

$$\begin{aligned}\hat{x} &= x, \\ \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{d}{dx}.\end{aligned}\tag{16}$$

Wynika stąd, że operator  $\hat{x}$  jest operatorem mnożenia przez  $x$ , a operator  $\hat{p}_x$  jest proporcjonalny do operatora różniczkowania. Dowodzi się, że są to hermitowskie operatory liniowe. Z operatorów tych zbudować można operatory innych zmiennych dynamicznych:

- operator energii potencjalnej cząstki  $\hat{V} = V(x)$ , gdzie  $V(x)$  jest pewną funkcją rzeczywistą zmiennej  $x$ , zwaną potencjałem,
- operator energii kinetycznej cząstki  $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ , gdzie  $m$  jest masą cząstki,
- oraz operator całkowitej energii cząstki, zwany hamiltonianem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}.\tag{17}$$

W zbiorze operatorów liniowych można określić następujące działania: dodawanie operatorów, oraz mnożenie operatora przez liczbę zespoloną. Zbiór operatorów liniowych ma więc strukturę zespolonej przestrzeni wektorowej. Dodatkowo, w zbiorze operatorów liniowych można określić mnożenie operatorów,  $\hat{R} = \hat{P}\hat{Q}$ , zdefiniowane jako złożenie odpowiednich odwzorowań:

$$\hat{R}\psi = \hat{P}(\hat{Q}\psi),\tag{18}$$

dla dowolnej funkcji  $\psi$ . Mówi się w związku z tym, że zbiór operatorów liniowych tworzy algebrę. Ważną cechą algebry operatorów jest nieprzemienność iloczynu operatorów: na ogół  $\hat{P}\hat{Q} \neq \hat{Q}\hat{P}$ . Miarą nieprzemienności iloczynu dwóch operatorów jest tzw. komutator,

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = \hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P}.\tag{19}$$

Gdy  $[\hat{P}, \hat{Q}] = \hat{0}$ , gdzie  $\hat{0}$  jest operatorem zerowym (czyli operatorem mnożenia przez zero), operatory  $\hat{P}$  i  $\hat{Q}$  nazywamy przemiennymi, w przeciwnym wypadku – nieprzemiennymi.

W przypadku operatorów hermitowskich iloczyn operatora hermitowskiego przez liczbę  $c$  jest operatorem hermitowskim tylko w przypadku, gdy  $c$  jest liczbą rzeczywistą. Wynika stąd, że zbiór operatorów hermitowskich, reprezentujących wszystkie możliwe zmienne dynamiczne układu kwantowego, ma strukturę *rzeczywistej* przestrzeni wektorowej. Z kolei iloczyn operatorów hermitowskich nie jest, na ogół, operatorem hermitowskim (operatory hermitowskie nie tworzą więc algebry operatorów). Można wykazać, że komutator operatorów hermitowskich  $\hat{P}$  i  $\hat{Q}$  można zapisać w postaci

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = \hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P} = i\hat{C},\tag{20}$$

gdzie  $\hat{C}$  jest pewnym operatorem hermitowskim. Jeśli  $\hat{C} \neq \hat{0}$ , to operatory zmiennych dynamicznych  $\hat{P}$  i  $\hat{Q}$  są nieprzemienne. Ta własność operatorów, nie mająca odpowiednika w klasycznej teorii zmiennych dynamicznych, ma ważne konsekwencje fizyczne, patrz postulat IV oraz zasada nieoznaczoności Heisenberga.