

Ψ
Chemia kwantowa
SKRYPT

Łukasz Rajchel

wersja: 3 grudnia 2021

Git: https://gitlab.com/luke_r/chemia_kwantowa_skrypt.git

Spis treści

1	Wstęp matematyczny	5
1.1	Liczby zespolone	5
1.2	Macierze	6
1.2.1	Operacje macierzowe	7
1.2.2	Wyznacznik macierzy	7
1.2.2.1	Rozwinięcie Laplace’a	7
1.2.2.2	Antysymetryzator	8
1.2.2.3	Wzór Leibniza	10
1.3	Podstawy rachunku różniczkowego i całkowego	10
1.3.1	Pochodna funkcji	10
1.3.2	Szereg Taylora	14
1.3.3	Całka funkcji	16
1.3.4	Całkowanie po parametrze i całka gaussowska	17
1.3.5	Funkcje wielu zmiennych	19
1.3.5.1	Pochodne cząstkowe	19
1.3.5.2	Przyrost i gradient funkcji	19
1.3.6	Krzywe parametryczne	21
1.3.6.1	Całka krzywoliniowa	22
1.4	Podstawowe pojęcia algebry liniowej	23
1.4.1	Przestrzeń wektorowa i jej baza	23
1.4.2	Iloczyn skalarny wektorów	25
1.4.3	Przekształcenie liniowe	26
1.4.4	Diagonalizacja macierzy	28
1.5	Bibliografia 1	29
2	Podstawy teorii kwantów	30
2.1	Początkowe koncepcje teorii kwantów	30
2.1.1	Promieniowanie ciała doskonale czarnego	30
2.1.2	Efekt fotoelektryczny	30
2.1.3	Model atomu Bohra	31
2.1.4	Hipoteza de Broglie’a	32
2.2	Postulaty mechaniki kwantowej	32
2.2.1	Postulat o stanie układu kwantowego N cząstek	32
2.2.2	Postulat o operatorach zmiennych dynamicznych	32
2.2.2.1	Przemienność operatorów	34
2.2.2.2	Operatory samosprężone	34
2.2.3	Postulat o ewolucji funkcji falowej w czasie	36
2.2.4	Postulat o wartościach własnych	37
2.2.5	Postulat o spinie	40
2.2.6	Postulat o symetrii funkcji falowej	41

2.3	Zasada nieoznaczoności Heisenberga	42
3	Ścisłe rozwiązania równania Schrödingera	44
3.1	Równanie falowe i cząstka swobodna	44
3.1.1	Równanie falowe	44
3.1.2	Cząstka swobodna	45
3.2	Cząstka w pudle potencjału	46
3.2.1	Przypadek jednowymiarowy	46
3.2.2	Przypadek dwuwymiarowy	50
3.2.3	Cząstka na okręgu	54
3.3	Efekt tunelowy	56
3.3.1	$E < V_0$	56
3.3.2	$E > V_0$	59
3.3.3	$E = V_0$	61
3.4	Oscylator harmoniczny	62
3.4.1	Obraz klasyczny oscylatora harmonicznego	62
3.4.2	Obraz kwantowy oscylatora harmonicznego	63
3.4.3	Druga kwantyzacja	71
3.5	Rotator sztywny	77
3.5.1	Podstawy algebry momentu pędu	77
3.5.2	Funkcje falowe momentu pędu	79
3.5.3	Sprzężenie dwóch wektorów momentu pędu w ujęciu mechaniki kwantowej	93
3.5.4	Separacja translacji dla układu dwóch cząstek	94
3.5.5	Obraz klasyczny rotatora sztywnego	96
3.5.6	Obraz kwantowy rotatora sztywnego	97
3.6	Atom wodoru i jon wodoropodobny	99
3.6.1	Zagadnienie własne i liczby kwantowe	99
3.6.2	Orbitale	104
3.6.3	Radialna gęstość prawdopodobieństwa	105
3.6.4	Jednostki atomowe	117
4	Przybliżone metody rozwiązywania równania Schrödingera	120
4.1	Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera	120
4.2	Metoda wariacyjna	128
4.2.1	Zasada wariacyjna	128
4.2.1.1	Stan podstawowy atomu helu	130
4.2.2	Metoda Ritza	132
5	Układy wieloelektronowe	134
5.1	Atomy	134
5.1.1	Symetria funkcji falowej układów wieloelektronowych	134
5.1.2	Przybliżenie Hartree	134
5.1.3	Wyznacznik Slatera	136
5.1.4	Atom helu	136
5.1.5	Atomy wieloelektronowe. Model wodorowy i układ okresowy	140
5.1.6	Termy atomowe	141
5.1.7	Momenty magnetyczne atomów	149
5.1.8	Widma atomowe	152
5.1.8.1	Dublet sodowy	152
5.1.9	Atomy w polu magnetycznym	153
5.1.9.1	Słabe pola magnetyczne: efekt Zeemana	154

5.1.9.2	Silne pola magnetyczne: efekt Paschena-Backa	155
5.2	Cząsteczki	155
5.2.1	Rozdzielenie ruchu jąder i elektronów dla cząsteczki dwuatomowej	155
5.2.2	Wprowadzenie do teorii orbitali molekularnych	161
5.2.3	Jon H_2^+	161
5.2.4	Operacje i operatory symetrii	165
5.2.5	Ogólna metoda LCAO-MO	169
5.2.5.1	Cząsteczki homojądrowe	170
5.2.5.2	Cząsteczki heterojądrowe	171
5.2.6	Przybliżenie π -elektronowe	172
5.2.6.1	Metoda Hückla	172
5.3	Metoda Hartree-Focka	175
5.3.1	Podstawy metody Hartree-Focka	175
5.3.2	Druga kwantyzacja	175
5.3.3	Reguły Slater-Condon	178
5.3.4	Gęstość elektronowa	183
5.3.5	Równania GHF	184
5.3.6	Transformacja unitarna spinorbitali	187
5.4	Korelacja elektronowa	190
5.4.1	Energia korelacji	190
5.4.2	Funkcje jawnie skorelowane	191
5.4.3	Metoda oddziaływania konfiguracji	191
5.4.4	Metoda sprzężonych klastrów	192
5.5	Bibliografia 5	193
6	Oddziaływania międzycząsteczkowe	194
6.1	Energia oddziaływania	194
6.2	Metody obliczania energii oddziaływania	195
6.2.1	Metoda supermolekularna	195

Rozdział 1

Wstęp matematyczny

1.1 Liczby zespolone

Liczba zespolona z jest uporządkowaną parą liczb rzeczywistych $(a; b)$, zwykle zapisywaną w postaci sumy

$$z = a + bi, \quad (1.1)$$

przy czym

$$i^2 = -1 \quad (1.2)$$

jest tzw. *jednostką urojoną*. Jest to tzw. *postać kanoniczna* liczby zespolonej. Zbiór liczb zespolonych oznaczany jest symbolem $\mathbb{C}$. Liczba a jest *częścią rzeczywistą* (ang. *real*) liczby zespolonej z , zaś b — jej *częścią urojoną* (ang. *imaginary*). Części te są oznaczane odpowiednio jako $\operatorname{Re}(z)$ i $\operatorname{Im}(z)$. Liczdom zespolonym przypisuje się interpretację geometryczną — każdej liczbie zespolonej $z = a + bi$ odpowiada punkt o współrzędnych $(a; b)$ umieszczony na płaszczyźnie, na której zdefiniowano prostokątny układ współrzędnych xy . W tym układzie osiami odciętych jest oś rzeczywista, zaś osi rzędnych — oś urojona. Dla każdej liczby zespolonej z definiuje się jej *sprzężenie*

$$\bar{z} \equiv z^* = a - bi \quad (1.3)$$

i *moduł*

$$|z| \equiv r = \sqrt{a^2 + b^2}. \quad (1.4)$$

Jak łatwo zauważyć, zachodzi relacja

$$|z|^2 = z\bar{z}. \quad (1.5)$$

Na rysunku 1.1 przedstawiono geometryczną interpretację liczby zespolonej, jej sprzężenia i modułu.

Działania na liczbach zespolonych wykonuje się podobnie jak na liczbach rzeczywistych z uwzględnieniem relacji (1.2). Jeśli więc $z_1 = a_1 + b_1i$ i $z_2 = a_2 + b_2i$, wówczas zachodzą relacje:

$$z_1 + z_2 = (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2)i, \quad (1.6)$$

$$z_1 - z_2 = (a_1 - a_2) + (b_1 - b_2)i, \quad (1.7)$$

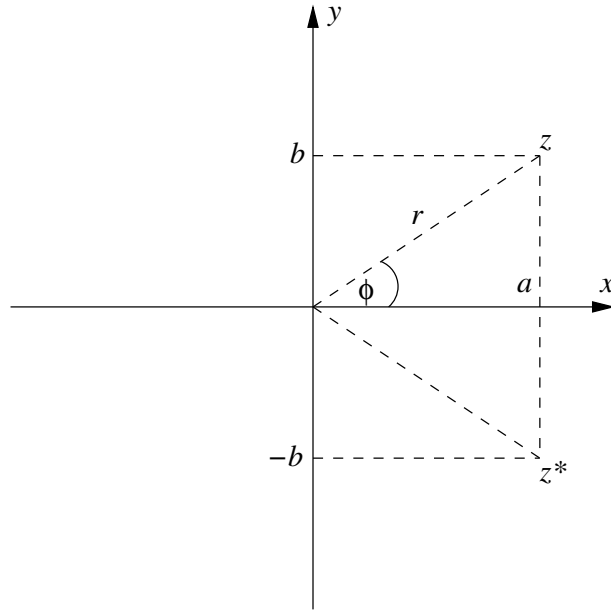
$$z_1 z_2 = (a_1 a_2 - b_1 b_2) + (a_1 b_2 + a_2 b_1)i \quad (1.8)$$

oraz

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{z_1 z_2^*}{z_2 z_2^*} = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2}{a_2^2 + b_2^2} - \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_2^2 + b_2^2} i \Leftrightarrow z_2 \neq 0. \quad (1.9)$$

Ponieważ zachodzi $a = r \cos \varphi$ i $b = r \sin \varphi$, dla każdej liczby zespolonej $z \neq 0$ można podać jej *postać trygonometryczną*:

$$z = r(\cos \varphi + i \sin \varphi), \quad (1.10)$$



Rysunek 1.1: Geometryczna interpretacja liczby zespolonej

gdzie kąt φ jest tzw. *argumentem* liczby zespolonej, oznaczanym jako $\arg(z)$. Zauważmy, że dana liczba zespolona $z \neq 0$ ma nieskończenie wiele argumentów danych wzorem

$$\varphi = \arg(z) + 2k\pi, k \in \mathbb{Z}, \quad (1.11)$$

stąd przyjmuje się, że φ jest *argumentem głównym* liczby zespolonej, jeśli $\varphi \in \langle 0; 2\pi \rangle$. Przedstawienie liczby zespolonej w postaci trygonometrycznej jest bardzo dogodne w przypadku mnożenia i dzielenia takich liczb. Jeśli $z_1 = r_1(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1)$ i $z_2 = r_2(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2)$, wówczas zachodzi

$$z_1 z_2 = r_1 r_2 \left((\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2) + i(\sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2) \right) \quad (1.12)$$

$$= r_1 r_2 \left(\cos(\varphi_1 + \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 + \varphi_2) \right), \quad (1.13)$$

oraz, analogicznie,

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{r_1}{r_2} \left(\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \right) \Leftrightarrow z_2 \neq 0. \quad (1.14)$$

Postać wykładnicza liczby zespolonej

$$z = r e^{i\varphi} = r(\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (1.15)$$

jest bardzo użyteczna przy potęgowaniu tych liczb. Mamy bowiem

$$z^n = r^n e^{in\varphi} = r^n (\cos n\varphi + i \sin n\varphi). \quad (1.16)$$

Wyrażenie (1.16) to tzw. *wzór Moivre'a*.

1.2 Macierze

Macierzą $m \times n$ nazywamy tablicę liczb

$$\mathbb{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}. \quad (1.17)$$

1.2.1 Operacje macierzowe

Sumę $\mathbb{A} + \mathbb{B}$ i różnicę $\mathbb{A} - \mathbb{B}$ macierzy tego samego wymiaru uzyskujemy sumując i odejmując wszystkie elementy tych macierzy. Iloczynem macierzy $\mathbb{A}$ o wymiarze $l \times m$ i macierzy $\mathbb{B}$ o wymiarze $m \times n$ jest macierz

$$\mathbb{C} = \mathbb{A}\mathbb{B} \quad (1.18)$$

o wymiarze $l \times n$, której elementy spełniają zależność

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{ik} b_{kj}. \quad (1.19)$$

Szczególnym (i w chemii kwantowej najczęściej spotykanym) typem macierzy jest macierz kwadratowa, a więc macierz o wymiarze $n \times n$. Elementy $\{a_{ii}\}_{i=1}^n$ takiej macierzy nazywamy *diagonalą* tej macierzy. Macierzą jednostkową o wymiarze n jest macierz $n \times n$ złożona z jedynek na diagonalu i zer poza nią,

$$\mathbb{I}_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}. \quad (1.20)$$

Odwrotnością macierzy kwadratowej $\mathbb{A}$ jest macierz $\mathbb{A}^{-1}$ taka, że

$$\mathbb{A}\mathbb{A}^{-1} = \mathbb{A}^{-1}\mathbb{A} = \mathbb{I}_n. \quad (1.21)$$

1.2.2 Wyznacznik macierzy

Wyznacznik macierzy kwadratowej $\mathbb{A}$ oznaczamy ogólnym symbolem

$$\det\{\mathbb{A}\} = |\mathbb{A}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}. \quad (1.22)$$

1.2.2.1 Rozwinięcie Laplace'a

Wyznacznik (1.22) możemy obliczyć z rozwinięcia Laplace'a wzdłuż wybranego rzędu lub kolumny macierzy,

$$|\mathbb{A}| = \sum_{j=1}^n a_{ij} C_{ij} \quad (1.23)$$

$$= \sum_{i=1}^n a_{ij} C_{ij}, \quad (1.24)$$

gdzie *kofaktor*

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}, \quad (1.25)$$

zaś M_{ij} jest wyznacznikiem macierzy rzędu $n-1$ uzyskanej z macierzy $\mathbb{A}$ przez wycięcie z niej i -tego rzędu i k -tej kolumny. M_{ij} nazywamy *minorem* elementu a_{ij} . W wyrażeniu (1.26) na czerwono

oznaczono elementy, które należy usunąć z macierzy $\mathbb{A}$, aby uzyskać minor M_{ij} .

$$|\mathbb{A}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & \mathbf{a_{1j}} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \mathbf{a_{2j}} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{a_{i1}} & \mathbf{a_{i2}} & \dots & \mathbf{a_{ij}} & \dots & \mathbf{a_{in}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & \mathbf{a_{nj}} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}. \quad (1.26)$$

1.2.2.2 Antysymetryzator

Antysymetryzatorem ciągu n -elementowego $(1, 2, \dots, n)$ bądź funkcji n zmiennych jest operator postaci

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^{n!} (-)^{p_i} \hat{P}_i, \quad (1.27)$$

gdzie $\hat{P}_i$ jest operatorem i -tej permutacji ciągu n -elementowego, zaś $(-)^{p_i}$ jest *parzystością* i -tej permutacji, przy czym p_i jest liczbą przestawień par prowadzących do uzyskania i -tej permutacji. Przestawienie pary elementów k oraz l ciągu uzyskujemy działając operatorem $\hat{\mathcal{P}}_{kl}$. Przyjmujemy ponadto, że pierwsza permutacja jest zawsze identycznościowa, więc

$$\hat{P}_1 = 1, \quad (1.28)$$

$$p_1 = 0. \quad (1.29)$$

Liczba pojedynczych przestawień ($p_i = 1$) ciągu n -elementowego wynosi oczywiście

$$\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (1.30)$$

W tab. 1.1 przedstawiono permutacje ciągu 2-elementowego, w tab. 1.2 — permutacje ciągu 3-elementowego. Tak więc jawna postać antysymetryzatora ciągu dwuelementowego to

Tablica 1.1: Permutacje ciągu 2-elementowego

$\hat{P}_i$	$\hat{P}_i(1, 2)$	p_i
1	(1, 2)	0
$\hat{\mathcal{P}}_{12}$	(2, 1)	1

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{2} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}), \quad (1.31)$$

zaś dla ciągu 3-elementowego antysymetryzatorem jest

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{6} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12} - \hat{\mathcal{P}}_{13} - \hat{\mathcal{P}}_{23} + \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23} + \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13}). \quad (1.32)$$

Co oczywiste, podwójne działanie operatorem permutacji par nie zmienia ciągu,

$$\hat{\mathcal{P}}_{kl}^2 = 1. \quad (1.33)$$

Zauważmy, że operatory permutacji par w ogólności nie są przemienne, np.

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23}(1, 2, 3) = \hat{\mathcal{P}}_{12}(1, 3, 2) = (3, 1, 2), \quad (1.34)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{23}\hat{\mathcal{P}}_{12}(1, 2, 3) = \hat{\mathcal{P}}_{23}(2, 1, 3) = (2, 3, 1) \neq (3, 1, 2). \quad (1.35)$$

Tablica 1.2: Permutacje ciągu 3-elementowego

$\hat{P}_i$	$\hat{P}_i(1, 2, 3)$	p_i
1	(1, 2, 3)	0
$\hat{\mathcal{P}}_{12}$	(2, 1, 3)	1
$\hat{\mathcal{P}}_{13}$	(3, 2, 1)	1
$\hat{\mathcal{P}}_{23}$	(1, 3, 2)	1
$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23}$	(3, 1, 2)	2
$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13}$	(2, 3, 1)	2

Ćwiczenie 1.1 Dla antysymetryzatora ciągu 3-elementowego wyznaczyć operatory $\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{A}}$ oraz $\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{P}}_{12}$.

Rozwiązanie 1.1 Korzystając z (1.32), (1.33) oraz tab. 1.2 uzyskujemy

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{6} \left(\hat{\mathcal{P}}_{12} - 1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13} - \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23} + \hat{\mathcal{P}}_{23} + \hat{\mathcal{P}}_{13} \right) \quad (1.36)$$

$$= -\hat{\mathcal{A}}. \quad (1.37)$$

Następnie

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \frac{1}{6} \left(\hat{\mathcal{P}}_{12} - 1 - \hat{\mathcal{P}}_{13}\hat{\mathcal{P}}_{12} - \hat{\mathcal{P}}_{23}\hat{\mathcal{P}}_{12} + \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23}\hat{\mathcal{P}}_{12} + \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13}\hat{\mathcal{P}}_{12} \right). \quad (1.38)$$

Łatwo sprawdzamy, że

$$\hat{\mathcal{P}}_{13}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23}, \quad (1.39)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{23}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13}, \quad (1.40)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{13}, \quad (1.41)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{23}. \quad (1.42)$$

Tak więc

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{P}}_{12} = \frac{1}{6} \left(\hat{\mathcal{P}}_{12} - 1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{23} - \hat{\mathcal{P}}_{12}\hat{\mathcal{P}}_{13} + \hat{\mathcal{P}}_{13} + \hat{\mathcal{P}}_{23} \right) \quad (1.43)$$

$$= -\hat{\mathcal{A}}. \quad (1.44)$$

Działanie antysymetryzatora i operatora permutacji par jest przemienne,

$$\hat{\mathcal{P}}_{kl}\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{P}}_{kl} = -\hat{\mathcal{A}}. \quad (1.45)$$

Przyjmujemy konwencję, że jeśli antysymetryzator działa na iloczyn wielkości dwuindeksowych mających powtórzony indeks (np. na elementów macierzy a_{kl}), wówczas działa tylko na jeden z indeksów, np.

$$\hat{\mathcal{A}}(a_{11}a_{22}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 a_{1\hat{P}_1(1)} a_{2\hat{P}_2(2)} \quad (1.46)$$

$$\equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 a_{\hat{P}_1(1)1} a_{\hat{P}_2(2)2} \quad (1.47)$$

$$= \frac{1}{2} (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) \quad (1.48)$$

Ćwiczenie 1.2 Wykazać, że operator antysymetryzacji $\hat{\mathcal{A}}$ jest idempotentny, tzn.

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}}. \quad (1.49)$$

Rozwiązanie 1.2 Wyrażenie (1.27) definiujące antysymetryzator jest sumą wszystkich możliwych permutacji n elementów. Wynik działania tego operatora na n -elementowy zbiór jest niezmienniczy ze względu na początkowe ustawienie elementów — zawsze uzyskamy te same permutacje. Stąd w wyrażeniu

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i \left(\frac{1}{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{q_j} \hat{Q}_j \right) \quad (1.50)$$

$$= \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i=1}^{n!} \sum_{j=1}^{n!} (-1)^{p_i+q_j} \hat{P}_i \hat{Q}_j \quad (1.51)$$

dla danej permutacji Q_j w wyniku działania operatora permutacji $\hat{P}_i$ uzyskamy zawsze taki sam wynik, a zatem po wysumowaniu po permutacjach Q_j uzyskamy $n!$ takich samych wyników, więc możemy zapisać

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = n! \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i = \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i \equiv \hat{\mathcal{A}}. \quad (1.52)$$

Widzimy też, że z warunku idempotentności antysymetryzatora, (1.49), wynika czynnik $\frac{1}{n!}$ w (1.27).

1.2.2.3 Wzór Leibniza

Równoważnym wobec rozwinięcia Laplace’a sposobem obliczania wyznacznika macierzy jest użycie wzoru Leibniza,

$$|\mathbb{A}| = n! \hat{\mathcal{A}} \left(a_{11} a_{22} \dots a_{nn} \right) \quad (1.53)$$

$$= \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} a_{1\hat{P}_i(1)} a_{2\hat{P}_i(2)} \dots a_{n\hat{P}_i(n)} \quad (1.54)$$

$$\equiv \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{p_i} a_{\hat{P}_i(1)1} a_{\hat{P}_i(2)2} \dots a_{\hat{P}_i(n)n}. \quad (1.55)$$

1.3 Podstawy rachunku różniczkowego i całkowego

1.3.1 Pochodna funkcji

Pochodną funkcji f w punkcie x nazywamy granicę właściwą postaci

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}. \quad (1.56)$$

Warunkiem koniecznym istnienia takiej granicy jest ciągłość funkcji f w punkcie x . Jeśli granica taka nie istnieje, funkcja f nie jest różniczkowalna w punkcie x . W definicji (1.56) zastosowaliśmy symbol

pochoďnej Lagrange'a. Jednakże często stosować będziemy notację Leibniza, którą wprowadza się następująco:

$$f'(x_0) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \quad (1.57)$$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f(x_0)}{\Delta x} \quad (1.58)$$

$$\equiv \frac{df(x_0)}{dx} = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0}, \quad (1.59)$$

gdzie dx jest infinitezymalnym (nieskończenie małym) przyrostem argumentu funkcji, któremu odpowiada infinitezymalny przyrost funkcji $df(x)$, czyli tzw. *różniczka* funkcji. Zatem przyrost funkcji w danym punkcie, zgodnie z (1.59), wynosi

$$df(x) = f'(x)dx. \quad (1.60)$$

Niech D_f będzie zbiorem tych argumentów funkcji f , dla których jej pochodna w danym punkcie istnieje.

Podstawowe twierdzenia o pochodnej wynikające z (1.56):

(1) liniowość:

$$\forall_{a_1 \wedge a_2 \in \mathbb{C}} : \left(a_1 f(x) + a_2 g(x) \right)' = a_1 f'(x) + a_2 g'(x). \quad (1.61)$$

(2) pochodna iloczynu funkcji:

$$\left(f(x)g(x) \right)' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x). \quad (1.62)$$

(3) pochodna ilorazu funkcji:

$$\left(\frac{f(x)}{g(x)} \right)' = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{g^2(x)}. \quad (1.63)$$

(4) pochodna funkcji złożonej¹:

$$(f \circ g)'(x) = \left(f(g(x)) \right)' = f'(g(x))g'(x). \quad (1.64)$$

(5) pochodna funkcji odwrotnej²:

$$\left(f^{(-1)}(x) \right)' = \frac{1}{f'(f^{(-1)}(x))}. \quad (1.65)$$

(6) pochodna logarytmu funkcji:

$$\left(\ln |f(x)| \right)' = \frac{f'(x)}{f(x)}. \quad (1.66)$$

¹Gdy mamy dane funkcje $g : X \rightarrow Y$ i $f : V \rightarrow Z$, gdzie $Y \subset V$, wówczas funkcja $h : X \rightarrow Z$ określona wzorem $h(x) = (f \circ g)(x) = f(g(x))$ jest złożeniem (superpozycją) funkcji f z g .

²Gdy mamy daną wzajemnie jednoznaczna (tzn. taką, która każdy element przeciwdziedziny przyporządkowuje dokładnie jednemu argumentowi — jest to tzw. *bijekcja*) funkcję $f : X \rightarrow Y$, funkcją odwrotną do niej jest funkcja $g \equiv f^{(-1)} : Y \rightarrow X$ taka, że $g(y) = x \Leftrightarrow f(x) = y$.

Sprawdźmy, że własność (2) istotnie wynika z definicji (1.56):

$$\left(f(x)g(x)\right)' = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h)g(x+h) - f(x)g(x)}{h} \quad (1.67)$$

$$\equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h)g(x+h) - f(x)g(x) + f(x)g(x+h) - f(x)g(x+h)}{h} \quad (1.68)$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\left(f(x+h) - f(x)\right)g(x+h) + f(x)\left(g(x+h) - g(x)\right)}{h} \quad (1.69)$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \lim_{h \rightarrow 0} g(x+h) + f(x) \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x+h) - g(x)}{h} \quad (1.70)$$

$$\equiv f'(x)g(x) + f(x)g'(x). \quad (1.71)$$

Udowodnijmy teraz własność (3). Zauważmy najpierw, że zgodnie z własnością (2) zachodzi

$$\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right)' = \left(f(x)\frac{1}{g(x)}\right)' \quad (1.72)$$

$$= \frac{f'(x)}{g(x)} + f(x) \left(\frac{1}{g(x)}\right)'. \quad (1.73)$$

Zgodnie z (1.56) znajdujemy pochodną

$$\left(\frac{1}{g(x)}\right)' = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{g(x+h)} - \frac{1}{g(x)}}{h} \quad (1.74)$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x) - g(x+h)}{hg(x)g(x+h)} \quad (1.75)$$

$$= -\frac{1}{g(x)} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x+h) - g(x)}{h} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{g(x+h)} \quad (1.76)$$

$$= -\frac{g'(x)}{g^2(x)}. \quad (1.77)$$

Wstawiamy teraz (1.77) do (1.73) i uzyskujemy

$$\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right)' = \frac{f'(x)}{g(x)} - \frac{f(x)g'(x)}{g^2(x)} \quad (1.78)$$

$$= \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{g^2(x)}. \quad (1.79)$$

Z kolei dla własności (4) zgodnie z (1.56) uzyskujemy

$$\left(f(g(x))\right)' = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(g(x+h)) - f(g(x))}{h}. \quad (1.80)$$

Oznaczmy

$$y = g(x), \quad (1.81)$$

$$k = g(x+h) - g(x), \quad (1.82)$$

więc

$$\lim_{h \rightarrow 0} k = 0, \quad (1.83)$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{k}{h} = g'(x). \quad (1.84)$$

Korzystając z (1.80), (1.83) i (1.84), uzyskujemy

$$\left(f(g(x))\right)' = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(y+k) - f(y)}{h} \quad (1.85)$$

$$\equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(y+k) - f(y)}{k} \frac{k}{h} \quad (1.86)$$

$$= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{f(y+k) - f(y)}{k} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{k}{h} \quad (1.87)$$

$$= f'(g(x))g'(x), \quad (1.88)$$

przy czym zmiana zmiennej z h na k w lewej granicy w (1.87) jest możliwa właśnie ze względu na (1.83).

Własność (4) możemy też udowodnić korzystając z notacji Leibniza (1.60). Przyrost funkcji w danym punkcie, zgodnie z (1.60), jest iloczynem pochodnej funkcji w tym punkcie przez przyrost argumentu funkcji. Argumentem funkcji złożonej $f(g(x))$ jest funkcja $g(x)$, a jej przyrost rozważamy w punkcie $g(x)$, zatem

$$df(g(x)) = f'(g(x))dg(x), \quad (1.89)$$

z kolei

$$dg(x) = g'(x)dx, \quad (1.90)$$

skąd

$$df(g(x)) = f'(g(x))g'(x)dx \quad (1.91)$$

i tym samym

$$\frac{df(g(x))}{dx} = f'(g(x))g'(x), \quad (1.92)$$

co możemy zapisać w zwężonej postaci,

Reguła łańcuchowa	
$\frac{df}{dx} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dx}.$	(1.93)

Własność (5) wynika z własności (4):

$$(f \circ f^{(-1)})'(x) = \left(f(f^{(-1)}(x))\right)' \quad (1.94)$$

$$= f'(f^{(-1)}(x)) \left(f^{(-1)}(x)\right)', \quad (1.95)$$

a ponieważ zachodzi

$$(f \circ f^{(-1)})(x) = x, \quad (1.96)$$

stąd oczywiście

$$(f \circ f^{(-1)})'(x) = 1, \quad (1.97)$$

co w połączeniu z (1.95) kończy dowód.

Musimy zaznaczyć, że podane sposoby dowodzenia własności (4) i (5) nie są rygorystycznie poprawne, pełne dowody podane są np. w [1].

W tabeli 1.3 zestawiono pochodne najważniejszych funkcji.

Tablica 1.3: Najważniejsze pochodne

$f(x)$	$f'(x)$
$ax + b$	a
x^n	nx^{n-1}
a^x	$a^x \ln a$
e^x	e^x
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\sin x$	$\cos x$
$\cos x$	$-\sin x$
$\tan x$	$\frac{1}{\cos^2 x}$
$\cot x$	$-\frac{1}{\sin^2 x}$

Oczywiście dla danej funkcji f możemy obliczać kolejne pochodne, o ile istnieją: $f'(x)$, $f''(x)$, $f'''(x)$, $\dots$. W ogólności n -tą pochodną funkcji f , czyli pochodną n -tego rzędu, oznaczamy symbolem

$$f^{(n)}(x) \equiv \frac{d^n f}{dx^n}, \quad (1.98)$$

przy czym

$$f^{(0)}(x) = f(x). \quad (1.99)$$

1.3.2 Szereg Taylora

Zajmiemy się obecnie rozwinięciem funkcji $f(x)$ wokół danego punktu $x_0 \in D_f$. Załóżmy, że funkcję f można rozwinąć w nieskończony szereg potęgowy

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (x - x_0)^n \quad (1.100)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} a_n f_n(x). \quad (1.101)$$

Musimy znaleźć wyrażenie na współczynniki a_n tego rozwinięcia. Obliczmy kolejne pochodne funkcji

$$f_n(x) = (x - x_0)^n : \quad (1.102)$$

$$f'_n(x) = n(x - x_0)^{n-1}, \quad (1.103)$$

$$f''_n(x) = n(n-1)(x - x_0)^{n-2}, \quad (1.104)$$

$$f'''_n(x) = n(n-1)(n-2)(x - x_0)^{n-3}, \quad (1.105)$$

$$\dots \quad (1.106)$$

widzimy więc, że po k -krotnym różniczkowaniu (1.102) dla $k \leq n$ otrzymujemy

$$f_n^{(k)}(x) = n(n-1)(n-2)\cdots(n-k+1)(x - x_0)^{n-k}, \quad (1.107)$$

zaś dla $k > n$ pochodna zeruje się. Zauważmy ponadto, że

$$\begin{aligned} I_n &= n(n-1)(n-2)\cdots(n-k+1) \\ &\equiv \frac{n(n-1)(n-2)\cdots(n-k+1)(n-k)(n-k-1)\cdots 1}{(n-k)(n-k-1)\cdots 1} \\ &= \frac{n!}{(n-k)!}. \end{aligned} \quad (1.108)$$

Ostatecznie, pochodna k -tego rzędu funkcji (1.102) dana jest zależnością

$$f_n^{(k)}(x) = \begin{cases} \frac{n!}{(n-k)!}(x-x_0)^{n-k} & , k \leq n, \\ 0 & , k > n. \end{cases} \quad (1.109)$$

Pochodna (1.109) w punkcie x_0 nie znika tylko w przypadku, gdy w wyrażeniu na pochodną nie występuje czynnik $x - x_0$, a więc dla $k = n$:

$$f_n^{(n)}(x_0) = n!, \quad (1.110)$$

zatem

$$f_n^{(k)}(x_0) = \delta_{kn}n! \quad (1.111)$$

Z (1.101) i (1.111) uzyskujemy

$$f^{(k)}(x_0) = k!a_k. \quad (1.112)$$

Tak więc rozwinięcie (1.100) ma postać:

Rozwinięcie Taylora

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(x_0)(x-x_0)^n \quad (1.113)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x_0} (x-x_0)^n \quad (1.114)$$

$$= f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x-x_0)^2 + \dots \quad (1.115)$$

Jest to tzw. *rozwinięcie Taylora*.

Przykłady rozwinięcia Taylora wokół $x_0 = 0$:

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (1.116)$$

$$= 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots,$$

$$\sin x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} x^{2k+1} \quad (1.117)$$

$$= x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} - \frac{x^7}{5040} + \dots,$$

$$\cos x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} x^{2k} \quad (1.118)$$

$$= 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} - \frac{x^6}{720} + \dots$$

1.3.3 Całka funkcji

F jest funkcją pierwotną funkcji f , jeśli

$$\forall_{x \in D_f} : F'(x) = f(x). \quad (1.119)$$

Całką nieoznaczoną funkcji f nazywamy zbiór jej wszystkich funkcji pierwotnych:

$$\forall_{c \in \mathbb{C}} : \int f(x) dx = F(x) + c \Leftrightarrow F'(x) = f(x). \quad (1.120)$$

Podstawowe własności całek wykorzystywane przy całkowaniu:

(1) liniowość:

$$\forall_{a_1 \wedge a_2 \in \mathbb{C}} : \int (a_1 f(x) + a_2 g(x)) dx = a_1 \int f(x) dx + a_2 \int g(x) dx. \quad (1.121)$$

(2) całkowanie przez części:

$$\int f(x) g'(x) dx = f(x) g(x) - \int f'(x) g(x) dx. \quad (1.122)$$

(3) całkowanie przez podstawienie:

$$x = g(u) \Rightarrow \int f(x) dx = \int f[g(u)] g'(u) du, \quad (1.123)$$

w szczególności

$$\int \frac{f'(x)}{f(x)} dx = \ln |f(x)| + c, \quad c \in \mathbb{C}. \quad (1.124)$$

Całką oznaczoną w sensie Riemanna nazywamy granicę ciągu

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f(\xi_i) \Delta x_i, \quad (1.125)$$

gdzie n jest liczbą przedziałów $\langle x_{i-1}; x_i \rangle$, na które podzielono przedział $\langle a; b \rangle$, ciąg podziałów zdefiniowano następująco: $a = x_0 < x_1 < \dots < x_n = b$, zaś $\xi_i \in \langle x_{i-1}; x_i \rangle$, oraz $\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$. Jeśli F jest funkcją pierwotną funkcji f , wówczas

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a). \quad (1.126)$$

Całki niewłaściwe na przedziale nieskończonym oblicza się w następujący sposób:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^a f(x) dx + \int_a^{\infty} f(x) dx \quad (1.127)$$

$$= \lim_{t \rightarrow -\infty} \int_t^a f(x) dx + \lim_{t \rightarrow \infty} \int_a^t f(x) dx, \quad (1.128)$$

przy czym wartość całki nie zależy od wartości a .

W tabeli 1.4 zestawiono całki najważniejszych funkcji.

Tablica 1.4: Najważniejsze całki, $c \in \mathbb{C}$

$f(x)$	$\int f(x) dx - c$
x^n	$\frac{x^{n+1}}{n+1}$
a^x	$\frac{a^x}{\ln a}$
e^x	e^x
$\frac{1}{x}$	$\ln x $
$\ln x$	$x(\ln x - 1)$
$\sin x$	$-\cos x$
$\cos x$	$\sin x$
$\tan x$	$-\ln \cos x$
$\cot x$	$\ln \sin x$

1.3.4 Całkowanie po parametrze i całka gaussowska

Całki typu $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx$ wygodnie jest liczyć metodą całkowania po parametrach. Dla $n = 2$ mamy

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty x e^{-\alpha x} dx = \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x} dx, \quad (1.129)$$

a ponieważ

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = \left| -\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x} \right|_0^\infty = \frac{1}{\alpha}, \quad (1.130)$$

stąd

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x} dx = \frac{2}{\alpha^3}. \quad (1.131)$$

W ogólnosci całki tego typu obliczamy z zależności

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \left(-\frac{d}{d\alpha} \right)^n \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = \left(-\frac{d}{d\alpha} \right)^n \frac{1}{\alpha} = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}. \quad (1.132)$$

Wartość całki $\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx$ obliczamy we wprowadzając współrzędne biegunowe:

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \\ y = r \sin \varphi \end{cases}. \quad (1.133)$$

Jakobian tego przekształcenia wynosi

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = r. \quad (1.134)$$

Zatem

$$\begin{aligned}
\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx\right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2+y^2} dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-r^2} dr d\varphi = \\
&= 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr = \left\{ \begin{array}{l} t = e^{-r^2}, dt = -2r e^{-r^2} dr \\ r = 0 \Rightarrow t = 1, r = \infty \Rightarrow t = 0 \end{array} \right\} = \\
&= \pi \int_0^1 dt = \pi,
\end{aligned} \tag{1.135}$$

a ponieważ

$$\forall_{x \in \mathbb{R}} : e^{-x^2} > 0, \tag{1.136}$$

stąd

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}, \tag{1.137}$$

zas z uwagi na parzystość funkcji podcałkowej otrzymujemy od razu

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{1.138}$$

Teraz już łatwo możemy obliczyć całki

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left\{ \begin{array}{l} t = \sqrt{\alpha} x, dt = \sqrt{\alpha} dx \\ x = 0 \Rightarrow t = 0, x = \infty \Rightarrow t = \infty \end{array} \right\} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{1.139}$$

oraz

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \left\{ \begin{array}{l} t = e^{-\alpha x^2}, dt = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} dx \\ x = 0 \Rightarrow t = 1, x = \infty \Rightarrow t = 0 \end{array} \right\} = \frac{1}{2\alpha} \int_0^1 dt = \frac{1}{2\alpha}. \tag{1.140}$$

Całki zawierające wyższe potęgi x obliczamy metodą różniczkowania po parametrach całki (1.139) dla potęg parzystych lub całki (1.140) dla potęg nieparzystych. Zauważmy, że

$$\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = - \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \tag{1.141}$$

oraz

$$\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = - \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{1}{2\alpha^2}. \tag{1.142}$$

W ogólnosci całki tego typu obliczamy z zależności

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)^n \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! \alpha^{n+\frac{1}{2}}} \tag{1.143}$$

i

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)^n \frac{1}{\alpha} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}, \tag{1.144}$$

gdzie $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$.

1.3.5 Funkcje wielu zmiennych

Obecnie rozpatrzmy funkcje zależne od wielu zmiennych. Najpierw wprowadzimy wektor zmiennych,

$$\mathbb{R}^n \ni \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \quad (1.145)$$

zaś funkcję przyporządkowującą wektorowi pewien skalar oznaczymy jako

$$f(\mathbf{x}) = \alpha \in \mathbb{R}^1. \quad (1.146)$$

Dla dwóch wektorów $\mathbf{x}$ i $\mathbf{y}$ postaci (1.145) zdefiniujemy ponadto iloczyn skalarny,

$$\begin{aligned} \mathbf{x} \cdot \mathbf{y} &\equiv \langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle \\ &= \mathbf{x}^T \mathbf{y} \\ &= \sum_{i=1}^n x_i y_i. \end{aligned} \quad (1.147)$$

Zauważmy, że z uwagi na stosowaną przez nas konwencję kolumnowego zapisu wektorów, przy iloczynach skalarnych musimy transponować pierwszy wektor.

Pojęcie iloczynu skalarnego uogólnimy w rozdziale 1.4.2.

W dalszej części wektor zmiennych (1.145) będziemy oznaczać jako $\mathbf{r}$, a skalarną funkcję tego wektora — jako $f(\mathbf{r})$.

1.3.5.1 Pochodne cząstkowe

Pochodną cząstkową funkcji wielu zmiennych $f(\mathbf{r})$ wyznaczamy podobnie jak pochodną funkcji jednej zmiennej traktując pozostałe zmienne jako parametry. Oznaczamy ją symbolami

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \equiv \partial_{x_i} f \equiv f'_{x_i}. \quad (1.148)$$

Możemy oczywiście obliczać pochodne wyższych rzędów i po różnych współrzędnych. W ogólności, poza pewnymi patologicznymi przypadkami (z którymi nie będziemy mieć do czynienia w mechanice kwantowej), kolejność różniczkowania nie ma znaczenia:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \equiv f''_{x_i x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \equiv f''_{x_j x_i}. \quad (1.149)$$

1.3.5.2 Przyrost i gradient funkcji

Jak pamiętamy, różniczka funkcji jednej zmiennej dana jest zależnością (1.60). Dla funkcji n zmiennych analogiczną wielkość uzyskujemy różniczkując kolejno po wszystkich zmiennych niezależnych i mnożąc pochodne przez różniczki tych zmiennych, a więc

$$df(\mathbf{x}) = \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n} dx_n + \quad (1.150)$$

$$= \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}, \quad (1.151)$$

przy czym wektor

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_n} \end{bmatrix} (\mathbf{r}). \quad (1.152)$$

nazywamy gradientem funkcji $f(\mathbf{x})$, zaś ∇ jest operatorem różniczkowym, który z funkcji skalarnej tworzy funkcję wektorową. Wreszcie

$$d\mathbf{r} = \begin{bmatrix} dx_1 \\ \vdots \\ dx_n \end{bmatrix} \quad (1.153)$$

jest różniczką wektora $\mathbf{x}$. Wielkość (1.151) nazywamy *różniczką zupełną funkcji*.

Gradient funkcji jest wektorem wskazującym kierunek największej zmienności funkcji.

Rozważmy teraz różniczkę złożonej funkcji wielu zmiennych, $f(g_1(x_1), \dots, g_n(x_n))$. Łącząc (1.91) i (1.91), uzyskujemy

$$df(g_1(x_1), \dots, g_n(x_n)) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial g_i} dg_i(x_i) \quad (1.154)$$

$$= \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial g_i} g'_i(x_i) dx_i. \quad (1.155)$$

W szczególności dla funkcji iloczynowej

$$f(g_1(x_1), \dots, g_n(x_n)) = \prod_{i=1}^n g_i(x_i) \quad (1.156)$$

(1.155) przyjmuje postać

$$d\left(\prod_{i=1}^n g_i(x_i)\right) = \sum_{i=1}^n \left(\prod_{k \neq i} g_k(x_k)\right) dg_i(x_i). \quad (1.157)$$

Ćwiczenie 1.3 *Przekształcenie sferycznego układu współrzędnych w układ kartezjański ma postać*

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}. \quad (1.158)$$

Wyznacz różniczki zmiennych x , y i z w funkcji różniczek r , θ i φ .

Rozwiązanie 1.3 Korzystając z (1.157) uzyskujemy np.

$$\begin{aligned} dx &= d(r \sin \theta \cos \varphi) \\ &= \sin \theta \cos \varphi dr + r \cos \varphi d(\sin \theta) + r \sin \theta d(\cos \varphi), \end{aligned} \quad (1.159)$$

a korzystając z (1.60) mamy np.

$$\begin{aligned} d(\cos \varphi) &= (\cos \varphi)' d\varphi \\ &= -\sin \varphi d\varphi. \end{aligned} \quad (1.160)$$

Ostateczny wynik możemy zapisać w postaci macierzowej:

$$\begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & r \cos \theta \cos \varphi & -r \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ d\varphi \end{bmatrix}. \quad (1.161)$$

Ćwiczenie 1.4 Znajdź postać gradientu we współrzędnych sferycznych.

Rozwiązanie 1.4 Z (1.158) znajdujemy przekształcenie kartezjańskiego układu współrzędnych w układ sferyczny,

$$\begin{cases} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \varphi &= \arctan2(y, x) \end{cases} \quad (1.162)$$

Działanie gradientu (1.152) na funkcję $f(\mathbf{r})$ możemy wyrazić w postaci

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial z} \hat{\mathbf{z}}. \quad (1.163)$$

Założmy, że funkcja $f(\mathbf{r})$ wyrażona jest we współrzędnych sferycznych:

$$f(\mathbf{r}) \equiv f(r, \theta, \varphi), \quad (1.164)$$

a ponieważ współrzędne sferyczne można wyrazić przez współrzędne kartezjańskie (1.162),

$$f(\mathbf{r}) \equiv f(r(x, y, z), \theta(x, y, z), \varphi(x, y, z)), \quad (1.165)$$

więc np.

$$\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \varphi}. \quad (1.166)$$

1.3.6 Krzywe parametryczne

Krzywą parametryczną w $\mathbb{R}^n$ jest zbiór punktów

$$\mathbf{r}(t) = \begin{bmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix}, \quad t \in [a, b]. \quad (1.167)$$

Ponieważ poszczególne współrzędne krzywej są funkcjami zależnymi od parametru t , stąd ich przyrost przy infinitezymalnym przyroście parametru wynosi

$$dx_i(t) = \dot{x}_i(t) dt, \quad (1.168)$$

przy czym pochodną po parametrze oznaczyliśmy kropką (notacja często stosowana w mechanice klasycznej), zatem różniczka wektora,

$$d\mathbf{r}(t) = \begin{bmatrix} \dot{x}_1(t) \\ \dot{x}_2(t) \\ \vdots \\ \dot{x}_n(t) \end{bmatrix} dt. \quad (1.169)$$

Krzywe parametryczne są stosowane m.in. do opisu trajektorii punktów w przestrzeni 3-wymiarowej:

$$\mathbf{r}(t) = \begin{bmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{bmatrix} \quad (1.170)$$

Parametrem jest tutaj oczywiście czas, zaś prędkość i przyspieszenie ciała opisanego trajektorią (1.170) dane są zależnościami

$$\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t) = \begin{bmatrix} \dot{x}(t) \\ \dot{y}(t) \\ \dot{z}(t) \end{bmatrix}, \quad (1.171)$$

$$\mathbf{a}(t) = \dot{\mathbf{v}}(t) = \ddot{\mathbf{r}}(t) = \begin{bmatrix} \ddot{x}(t) \\ \ddot{y}(t) \\ \ddot{z}(t) \end{bmatrix}. \quad (1.172)$$

1.3.6.1 Całka krzywoliniowa

Rozważymy obecnie wektorową funkcję wielu zmiennych $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \in \mathbb{R}^n$.

Całką krzywoliniową skierowaną funkcji wektorowej $\mathbf{f}$ po krzywej C_{ab} sparametryzowanej zależnością $\mathbf{r}(t)$ o końcach $\mathbf{r}(a)$ i $\mathbf{r}(b)$ nazywamy granicę ciągu

$$\int_{C_{ab}} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}_i) \cdot \Delta \mathbf{r}_i, \quad (1.173)$$

gdzie n jest liczbą podziałów $[t_{i-1}, t_i]$ parametru t krzywej takich, że $a = t_0 < t_1 < \dots < t_n = b$, $\boldsymbol{\xi}_i = \mathbf{r}(\theta_i)$, $\theta_i \in [t_{i-1}, t_i]$, oraz $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$. Całkę (1.173) obliczamy z całki oznaczonej

$$\int_{C_{ab}} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_a^b \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)) \cdot \mathbf{r}'(t) dt. \quad (1.174)$$

W ogólności całka (1.174) zależy nie tylko od końcowych punktów krzywej $\mathbf{r}$, ale także od parametryzacji $\mathbf{r}(t)$, czyli drogi łączącej końcowe punkty krzywej C_{ab} .

Zauważmy, że różniczka zupełna (1.151) jest iloczynem skalarnym wektorów, ma więc postać podobną do wyrażenia podcałkowego w (1.174). Przyrost funkcji f między argumentami $\mathbf{r}_a$ i $\mathbf{r}_b$ możemy wyznaczyć znając jej różniczkę zupełną:

$$\Delta f = f(\mathbf{r}_b) - f(\mathbf{r}_a) \quad (1.175)$$

$$= \int_{C_{ab}} df(\mathbf{r}). \quad (1.176)$$

Istotną cechą różniczki zupełnej (1.151) jest to, że całka (1.176) nie zależy od drogi całkowania, a tylko od końcowych punktów krzywej. W szczególności, całka różniczki zupełnej po krzywej zamkniętej (stąd okrąg w symbolu całki) jest zerowa,

$$\oint_C df(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.177)$$

W szczególnym przypadku funkcji dwóch zmiennych, wyrażenie

$$P(x, y) dx + Q(x, y) dy \quad (1.178)$$

jest różniczką zupełną, jeśli

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y, \quad (1.179)$$

co wynika z zależności (1.151) i (1.149). Zapis $\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x$ oznacza, że zmienna x jest traktowana jako stały parametr przy różniczkowaniu po zmiennej y . Jest to konwencja stosowana zwyczajowo w termodynamice.

1.4 Podstawowe pojęcia algebry liniowej

1.4.1 Przestrzeń wektorowa i jej baza

Aby dany zbiór V był *przestrzenią wektorową* nad ciałem $\mathbb{K}$, jego elementy muszą spełniać następujące warunki:

- (1) przemienność dodawania: $\forall_{\mathbf{u}, \mathbf{v} \in V} : \mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{u}$,
- (2) łączność dodawania: $\forall_{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \in V} : (\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w})$,
- (3) istnienie elementu neutralnego dodawania: $\forall_{\mathbf{u} \in V} \exists_{\mathbf{e} \in V} : \mathbf{u} + \mathbf{e} = \mathbf{e} + \mathbf{u} = \mathbf{u}$,
- (4) istnienie elementu odwrotnego dodawania: $\forall_{\mathbf{u} \in V} \exists_{-\mathbf{u} \in V} : \mathbf{u} + (-\mathbf{u}) = (-\mathbf{u}) + \mathbf{u} = \mathbf{e}$,
- (5) łączność mnożenia skalarnego: $\forall_{\alpha, \beta \in \mathbb{K}, \mathbf{u} \in V} : \alpha(\beta \mathbf{u}) = (\alpha\beta)\mathbf{u}$,
- (6) rozdzielność dodawania skalarnego: $\forall_{\alpha, \beta \in \mathbb{K}, \mathbf{u} \in V} : (\alpha + \beta)\mathbf{u} = \alpha\mathbf{u} + \beta\mathbf{u}$,
- (7) rozdzielność dodawania wektorowego: $\forall_{\alpha \in \mathbb{K}, \mathbf{u}, \mathbf{v} \in V} : \alpha(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \alpha\mathbf{u} + \alpha\mathbf{v}$,
- (8) istnienie elementu neutralnego mnożenia skalarnego: $\forall_{\mathbf{u} \in V} \exists_{\epsilon \in \mathbb{K}} : \epsilon\mathbf{u} = \mathbf{u}$.

Elementy zbioru V nazywamy *wektorami*, zaś zbioru $\mathbb{K}$ — *skalarami*.

Kombinacją liniową wektorów $\mathbf{v}_i$ jest wektor postaci

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{v}_i, \quad (1.180)$$

gdzie $\alpha_i \in \mathbb{K}$.

Wektory $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ są *liniowo niezależne*, jeśli

$$\alpha_1 \mathbf{v}_1 + \alpha_2 \mathbf{v}_2 + \dots + \alpha_n \mathbf{v}_n = \mathbf{0} \Leftrightarrow \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0. \quad (1.181)$$

Zbiór wektorów $\mathcal{B} = \{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n\}$ jest *bazą* przestrzeni wektorowej V , jeśli każdy wektor z tej przestrzeni można przedstawić jako kombinację liniową wektorów z $\mathcal{B}$, jak w równaniu (1.180). Liczba wektorów bazy to *wymiar* przestrzeni wektorowej (ang. *dimension*), oznaczany symbolem $\dim V$. Współczynniki w kombinacji liniowej przedstawiającej wektor za pomocą wektorów bazowych to *współrzędne* wektora w danej bazie. Dana przestrzeń V ma wiele baz, ale każda baza składa się z takiej samej liczby wektorów, równej wymiarowi tej przestrzeni.

Oto przykłady przestrzeni wektorowych:

- (1) n -wymiarowa *przestrzeń euklidesowa* $\mathbb{R}^n$ nad ciałem liczb rzeczywistych; wektory tej przestrzeni mają postać

$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \quad (1.182)$$

gdzie $x_i \in \mathbb{R}$. Dla $n = 1$ otrzymujemy po prostu zbiór liczb rzeczywistych $\mathbb{R}^1$. Dla $n = 2$ przestrzeń ta jest zbiorem wektorów na płaszczyźnie dwuwymiarowej, zaś dla $n = 3$ — zbiorem wektorów w przestrzeni trójwymiarowej. Dla tego ostatniego przypadku jako bazę możemy wybrać np. wersory osi x, y i z kartezjańskiego układu współrzędnych:

$$\mathcal{B}_1 = \{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}. \quad (1.183)$$

Wektor $\mathbf{u} = \begin{bmatrix} -2 \\ -1 \\ 5 \end{bmatrix}$ jest następującą kombinacją liniową wektorów bazy $\mathcal{B}_1$:

$$\mathbf{u} = -2 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + (-1) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + 5 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (1.184)$$

tak więc współrzędne wektora $\mathbf{u}$ w bazie $\mathcal{B}_1$ to $\begin{bmatrix} -2 \\ -1 \\ 5 \end{bmatrix}$. Możemy jednak wybrać inną bazę, np.

$$\mathcal{B}_2 = \left\{ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\}, \quad (1.185)$$

wówczas

$$\mathbf{u} = 3 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + 2 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + (-4) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.186)$$

a więc współrzędne wektora $\mathbf{u}$ w bazie $\mathcal{B}_2$ to $\begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ -4 \end{bmatrix}$. Zauważmy, że np. zbiór

$$\mathcal{B}_3 = \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \quad (1.187)$$

nie jest już bazą przestrzeni $\mathbb{R}^3$, bowiem jeden z wektorów jest kombinacją liniową pozostałych dwóch wektorów, np.

$$\begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + 3 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.188)$$

czyli wektory należące do zbioru $\mathcal{B}_3$ są liniowo zależne (w przypadku przestrzeni trójwymiarowej oznacza to, że trzy wektory leżą na jednej płaszczyźnie). W analogiczny sposób można zdefiniować przestrzeń $\mathbb{C}^n$ nad ciałem liczb zespolonych.

- (2) zbiór macierzy o wymiarach $m \times n$, $M^{m \times n}$, zbudowanych z liczb zespolonych. W tym przypadku dodawanie wektorowe jest po prostu dodawaniem macierzy. W przypadku, gdy przestrzeń ta jest definiowana nad $\mathbb{C}$, wówczas jej bazą może być np. zbiór mn macierzy zerowych, w których dokładnie jedno zero zastąpiono jedyneką³ i żadna z macierzy nie pojawia się dwukrotnie. Ponieważ moc takiego zbioru, będącego bazą, wynosi mn , jest to przestrzeń mn -wymiarowa. W tym wypadku tworzenie macierzy zespolonych wymaga użycia zespolonych współczynników kombinacji liniowej macierzy bazy. W wypadku przestrzeni $M^{m \times n}$ nad ciałem $\mathbb{R}$ baza jest większa — do poprzedniego zbioru należy dodać jeszcze np. zbiór mn macierzy zerowych, w których dokładnie jedno zero zastąpiono liczbą i i żadna z macierzy nie pojawia się dwukrotnie. Rozszerzenie bazy w stosunku do poprzedniej przestrzeni jest konieczne, aby można było tworzyć macierze zespolone — współczynniki kombinacji liniowej są rzeczywiste, a więc macierze zespolone muszą być częścią bazy. Wymiar tej przestrzeni wynosi zatem $2mn$.

³Ale można też stworzyć bazę złożoną z macierzy zespolonych, w których jedynki macierzy bazy zastąpiono liczbą urojoną i . Wówczas tworzenie macierzy rzeczywistych wymaga użycia zespolonych współczynników kombinacji liniowej macierzy bazy. Oczywiście w przypadku tej przestrzeni baza może zawierać zarówno macierze rzeczywiste, jak i zespolone, pod warunkiem, że w wyjściowych macierzach zerowych nie zastąpiono dwukrotnie tego samego zera.

(3) zbiór P^n wielomianów stopnia co najwyżej n -tego. Bazą tej przestrzeni może być np.

$$\mathcal{B} = \{1, x, x^2, \dots, x^n\}, \quad (1.189)$$

więc jest to przestrzeń $(n+1)$ -wymiarowa. Jednakże nie musimy ograniczać stopnia wielomianów i rozpatrzeć zbiór wielomianów dowolnego stopnia. Co oczywiste, baza takiej przestrzeni zawiera nieskończenie wiele elementów, ale jest *przeliczalna*, bo zawiera tyle elementów, co zbiór liczb naturalnych, $\mathbb{N}$.

(4) zbiór $\mathcal{H}$ wszystkich funkcji $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ takich, że

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x) dx < \infty. \quad (1.190)$$

Jest to przestrzeń wektorowej o nieskończonym wymiarze i *nieprzeliczalnej* bazie. Przykładem funkcji z przestrzeni $\mathcal{H}$ jest $e^{-\alpha x^2}$, $\alpha > 0$.

1.4.2 Iloczyn skalarny wektorów

Iloczyn skalarny wektorów $\mathbf{u}$ i $\mathbf{v}$ z przestrzeni wektorowej V przyporządkowuje im liczbę $\langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle$ należącą do ciała $\mathbb{K}$. Iloczyn skalarny spełnia następujące zależności:

$$(1) \langle \mathbf{u} | \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 \rangle = \langle \mathbf{u} | \mathbf{v}_1 \rangle + \langle \mathbf{u} | \mathbf{v}_2 \rangle,$$

$$(2) \forall_{c \in \mathbb{K}} : \langle \mathbf{u} | c\mathbf{v} \rangle = c \langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle,$$

$$(3) \langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v} | \mathbf{u} \rangle^*,$$

$$(4) \langle \mathbf{u} | \mathbf{u} \rangle \geq 0 \wedge \langle \mathbf{u} | \mathbf{u} \rangle = 0 \Leftrightarrow \mathbf{u} = \mathbf{0}.$$

Norma wektora (czyli jego długość) dana jest wzorem

$$\|\mathbf{u}\| = \sqrt{\langle \mathbf{u} | \mathbf{u} \rangle}. \quad (1.191)$$

Dla dowolnych wektorów $\mathbf{u}$ i $\mathbf{v}$ zachodzi *nierówność Cauchy'ego-Buniakowskiego*:

$$\|\mathbf{u}\| \|\mathbf{v}\| \geq |\langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle|. \quad (1.192)$$

Wektory $\mathbf{u}$ i $\mathbf{v}$ są ortogonalne, jeśli

$$\langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle = 0. \quad (1.193)$$

Definicja iloczynów skalarnych w przestrzeniach wektorowych opisanych w przykładach (1)–(4) w rozdziale 1.4.1:

$$(1) \text{ iloczyn skalarny wektorów } \mathbf{u} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \text{ i } \mathbf{v} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \in \mathbb{C}^n \text{ dany jest wzorem}$$

$$\langle \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle = \mathbf{u}^\dagger \mathbf{v} = \sum_{i=1}^n x_i^* y_i. \quad (1.194)$$

(2) iloczynem skalarnym macierzy kwadratowych $\mathbb{A}$ i $\mathbb{B}$ z przestrzeni wektorowej $M^{n \times n}$ nad $\mathbb{C}$ jest

$$\langle \mathbb{A} | \mathbb{B} \rangle = \text{Tr}(\mathbb{A}^\dagger \mathbb{B}). \quad (1.195)$$

(3) iloczyn skalarny wielomianów $P_n(x) = p_0 + p_1x + \dots p_nx^n$ i $Q_n(x) = q_0 + q_1x + \dots q_nx^n$ można np. zdefiniować jako

$$\langle P_n | Q_n | P_n | Q_n \rangle = \sum_{i=1}^n p_i^* q_i. \quad (1.196)$$

(4) iloczyn skalarny funkcji f i g z przestrzeni $\mathcal{H}$ definiujemy jako

$$\langle f | g | f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) g(x) dx. \quad (1.197)$$

Ćwiczenie 1.5 Znaleźć wektor ortogonalny do wektorów $\mathbf{u} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ i $\mathbf{v} = \begin{bmatrix} 5 \\ 3 \\ 1 \end{bmatrix}$.

Rozwiązanie 1.5 Oznaczmy współrzędne szukanego wektora jako $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$. Równanie (1.194) prowadzi do układu równań

$$\begin{cases} x + y + z = 0 \\ 5x + 3y + z = 0 \end{cases}, \quad (1.198)$$

skąd otrzymujemy

$$4x = -2y. \quad (1.199)$$

Wybierając na przykład $y = 2$ dostajemy wektor ortogonalny (jeden z nieskończenie wielu) do wektorów $\mathbf{u}$ i $\mathbf{v}$: $\begin{bmatrix} -1 \\ 2 \\ -1 \end{bmatrix}$.

Dla przestrzeni $\mathbb{R}^2$ i $\mathbb{R}^3$ ortogonalność wektorów oznacza, iż są one prostopadłe.

Dany wektor $\mathbf{v}$ jest *unormowany*, jeśli

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{v} | \mathbf{v} | \mathbf{v} \rangle = 1, \quad (1.200)$$

czyli jego norma jest jednością. Każdy niezerowy wektor $\mathbf{u}$ można unormować dzieląc go przez jego normę:

$$\hat{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{u}}{\sqrt{\langle \mathbf{u} | \mathbf{u} | \mathbf{u} | \mathbf{u} \rangle}} = \frac{\mathbf{u}}{\|\mathbf{u}\|}, \quad (1.201)$$

przy czym wektor jednostkowy $\hat{\mathbf{u}}$ ma zwrot identyczny jak wektor $\mathbf{u}$.

Baza $\mathcal{B} = \{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n\}$ jest *ortonormalna*, jeśli

$$\forall_{i \wedge j \in \{1;n\} \cap \mathbb{N}} : \langle \mathbf{v}_i | \mathbf{v}_j | \mathbf{v}_i | \mathbf{v}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.202)$$

1.4.3 Przekształcenie liniowe

Przekształcenie liniowe jest odwzorowaniem jednej przestrzeni wektorowej w drugą: $A : V \rightarrow W$ spełniającym warunki⁴:

(1) addytywności: $\forall_{\mathbf{u} \wedge \mathbf{v} \in V} : \hat{A}(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \hat{A}(\mathbf{u}) + \hat{A}(\mathbf{v})$,

(2) jednorodności: $\forall_{\alpha \in \mathbb{K}} \forall_{\mathbf{u} \in V} : \hat{A}(\alpha \mathbf{u}) = \alpha \hat{A}(\mathbf{u})$.

⁴ A oznacza samo przekształcenie, zaś $\hat{A}$ – jego operator. Jeśli przekształceniu A odpowiada macierz $\mathbb{A}$, wówczas $\hat{A} \equiv \mathbb{A}$.

W n -wymiarowej przestrzeni euklidesowej każdemu przekształceniu liniowemu odpowiada macierz. Dla przykładu, jeśli dla przestrzeni $\mathbb{R}^3$ wybierzemy bazę $\mathcal{B}_1$ [równanie (1.183)], to przekształceniu polegającemu na odbiciu w płaszczyźnie xy (czyli zmieniającemu współrzędną z danego wektora na $-z$) odpowiada macierz

$$\mathbb{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (1.203)$$

Istotnie, wektor $\mathbf{u} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ po odbiciu w płaszczyźnie xy będzie miał współrzędne

$$\mathbf{u}' = \mathbb{A}\mathbf{u} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}. \quad (1.204)$$

Macierz przekształcenia liniowego jest uzależniona od wyboru bazy. Wyjątkiem jest *przekształcenie identycznościowe*⁵, któremu w każdej bazie w przestrzeni $\mathbb{R}^n$ odpowiada macierz jednostkowa $n \times n$:

$$\mathbb{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}. \quad (1.205)$$

W ogólnosci danemu przekształceniu liniowemu $A : V \rightarrow W$ można przypisać macierz wtedy, gdy przestrzenie V i W mają skończony wymiar i gdy określono bazy tych przestrzeni. Niech $\mathcal{B} = \{\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \dots; \mathbf{v}_n\}$ i $\mathcal{C} = \{\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_m\}$ będą odpowiednio bazami przestrzeni wektorowych V i W , zaś A — przekształceniem liniowym $V \rightarrow W$. Wówczas elementy macierzy przekształcenia A mają postać

$$a_{ij} = \langle \mathbf{w}_i | \hat{A} | \mathbf{v}_j \rangle = \langle \hat{A} | \mathbf{v}_j | \mathbf{w}_i \rangle^*. \quad (1.206)$$

Zatem macierze operatorów odbicia, obrotu w trójwymiarowym układzie współrzędnych kartezjańskich w bazie ortonormalnej (1.183) znajdujemy z zależności

$$a_{ij} = \langle \hat{\mathbf{e}}_i | \hat{A} | \hat{\mathbf{e}}_j \rangle, \quad (1.207)$$

gdzie $\{\hat{\mathbf{e}}_1; \hat{\mathbf{e}}_2; \hat{\mathbf{e}}_3\} = \{\hat{\mathbf{x}}; \hat{\mathbf{y}}; \hat{\mathbf{z}}\}$. Jest to bowiem przekształcenie $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$.

Operator *hermitowsko sprzężony* do operatora $\hat{A}$, $\hat{A}^\dagger$, jest zdefiniowany równością

$$\langle \mathbf{w} | \hat{A} | \mathbf{v} \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \mathbf{w} | \mathbf{v} \rangle. \quad (1.208)$$

Macierz operatora $\hat{A}^\dagger$ uzyskujemy przez hermitowskie sprzężenie macierzy operatora $\hat{A}$:

$$\mathbb{A}^\dagger = (\mathbb{A}^T)^* = (\mathbb{A}^*)^T. \quad (1.209)$$

W ogólności operatory przekształceń liniowych są nieprzemienne:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}. \quad (1.210)$$

⁵Przekształcenie identycznościowe E nie zmienia wektora, na który działa: $E(\mathbf{u}) = \mathbf{u}$.

1.4.4 Diagonalizacja macierzy

Niech A będzie przekształceniem liniowym w przestrzeni $\mathbb{R}^n$, któremu odpowiada macierz kwadratowa

$$\mathbb{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}. \quad (1.211)$$

Jesli istnieje niezerowy wektor $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$ taki, że

$$\mathbb{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \quad (1.212)$$

dla pewnego skalaru λ , to λ jest *wartością własną* macierzy $\mathbb{A}$, a $\mathbf{v}$ — *wektorem własnym* odpowiadającym wartości własnej λ . Jesli wektor $\mathbf{v}$ ma współrzędne $\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$, równanie (1.212) można zapisać

w postaci układu równań jednorodnych:

$$\begin{bmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.213)$$

lub zwięźle

$$(\mathbb{A} - \lambda\mathbb{E})\mathbf{v} = \mathbf{0}. \quad (1.214)$$

Równanie (1.214) ma rozwiązania nietrywialne wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\det(\mathbb{A} - \lambda\mathbb{E}) = 0. \quad (1.215)$$

Równanie (1.215) to tzw. *równanie charakterystyczne* macierzy $\mathbb{A}$, jego lewa strona jest zaś *wielomianem charakterystycznym* tej macierzy. Jak łatwo zauważyć, jesli $\mathbf{v}$ jest wektorem własnym macierzy $\mathbb{A}$, jest nim także wektor $\alpha\mathbf{v}$, $\alpha \in \mathbb{C}$:

$$\mathbb{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \Rightarrow \mathbb{A}(\alpha\mathbf{v}) = \alpha\mathbb{A}\mathbf{v} = \alpha\lambda\mathbf{v} = \lambda(\alpha\mathbf{v}), \quad (1.216)$$

stąd często zamiast pojęcia wektora własnego używa się określenia *kierunek własny*. Jesli krotność danej wartości własnej jako pierwiastka wielomianu charakterystycznego wynosi k i $k \geq 2$, wówczas wartość ta jest k -krotnie *zdegenerowana* (*zwyrodniała*) i odpowiada jej k wektorów własnych. Zbiór wszystkich wartości własnych danej macierzy to jej *widmo* (ang. *spectrum*):

$$\text{sp}(\mathbb{A}) = \{\lambda : \det(\mathbb{A} - \lambda\mathbb{E}) = 0\}. \quad (1.217)$$

Ćwiczenie 1.6 Znaleźć wartości własne macierzy $\mathbb{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & 2 \\ 0 & 5 & 4 \end{bmatrix}$.

Rozwiązanie 1.6 Równanie (1.215) dla macierzy $\mathbb{A}$ ma postać

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 \\ 3 & 1 - \lambda & 2 \\ 0 & 5 & 4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\lambda + 1)(\lambda - 1)(\lambda - 6) = 0 \Rightarrow \text{sp}(\mathbb{A}) = \{-1; 1; 6\}. \quad (1.218)$$

Dla każdej wartości własnej λ_i rozwiązujemy układ równań postaci

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & 2 \\ 0 & 5 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \\ \gamma_i \end{bmatrix} = \lambda_i \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \\ \gamma_i \end{bmatrix}, \quad (1.219)$$

gdzie $\mathbf{v}_i = \begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \\ \gamma_i \end{bmatrix}$ jest wektorem własnym macierzy $\mathbb{A}$ odpowiadającym wartości własnej λ_i . Po podstawieniu kolejnych wartości własnych otrzymujemy

$$\begin{cases} \alpha_1 = 0 \\ \beta_1 = -\gamma_1 \end{cases}, \quad \begin{cases} 3\alpha_2 = -2\gamma_2 \\ 5\beta_2 = -3\gamma_2 \end{cases}, \quad \begin{cases} \alpha_3 = 0 \\ 5\beta_3 = 2\gamma_3 \end{cases}. \quad (1.220)$$

Zauważmy, że równania te pozwalają wyznaczyć wektory własne z dokładnością do stałej, czyli po prostu kierunki własne. Przyjmując na przykład $\beta_1 = 1$, $\gamma_2 = -15$ i $\gamma_3 = 5$ otrzymujemy

$$\mathbf{v}_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v}_2 = \begin{bmatrix} 10 \\ 9 \\ -15 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 5 \end{bmatrix}. \quad (1.221)$$

Niech macierz $\mathbb{A}$ będzie macierzą kwadratową $n \times n$, niech $\text{sp}(\mathbb{A}) = \{\lambda_1; \lambda_2; \dots; \lambda_n\}$, niech $\forall_{i \wedge j \in \langle 1; n \rangle \cap \mathbb{N}} : \lambda_i \neq \lambda_j$ i niech i -ty wektor własny ma postać $\mathbf{v}_i = \begin{bmatrix} x_{1i} \\ x_{2i} \\ \vdots \\ x_{ni} \end{bmatrix}$. Utwórzmy macierz $\mathbb{P}$, której kolumny będą utworzone z wektorów własnych macierzy $\mathbb{A}$:

$$\mathbb{P} = [\mathbf{v}_1 \quad \mathbf{v}_2 \quad \dots \quad \mathbf{v}_n] = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nn} \end{bmatrix}, \quad (1.222)$$

oraz diagonalną macierz $\mathbb{D}$ mającą na przekątnej wartości własne macierzy $\mathbb{A}$:

$$\mathbb{D} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix}. \quad (1.223)$$

Zauważmy, że

$$\mathbb{A}\mathbb{P} = \mathbb{A} [\mathbf{v}_1 \quad \mathbf{v}_2 \quad \dots \quad \mathbf{v}_n] = [\mathbb{A}\mathbf{v}_1 \quad \mathbb{A}\mathbf{v}_2 \quad \dots \quad \mathbb{A}\mathbf{v}_n] = [\lambda_1\mathbf{v}_1 \quad \lambda_2\mathbf{v}_2 \quad \dots \quad \lambda_n\mathbf{v}_n] = \mathbb{P}\mathbb{D}, \quad (1.224)$$

skąd otrzymujemy **bardzo ważną zależność**:

$$\mathbb{D} = \mathbb{P}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{P}. \quad (1.225)$$

Jest to tzw. *przekształcenie przez podobieństwo*. Macierze $\mathbb{A}$ i $\mathbb{D}$, powiązane zależnością (1.225), są macierzami podobnymi.

1.5 Bibliografia 1

- [1] T. M. Apostol. *Calculus. Vol. 1: One-Variable Calculus, with an Introduction to Linear Algebra*. John Wiley & Sons, Inc., 1975. ISBN: 978-0471000051.

Rozdział 2

Podstawy teorii kwantów

2.1 Początkowe koncepcje teorii kwantów

2.1.1 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Ciało doskonale czarne w całości pochłania padające nań promieniowanie i znajduje się w równowadze termodynamicznej z tym promieniowaniem, zatem emituje tyle samo energii promienistej, ile jej absorbuje. *Wzór Plancka* na gęstość energii promieniowania¹ ciała doskonale czarnego:

$$u(\nu; T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.1)$$

Dla dużych częstotliwości wzór Plancka przechodzi w *prawo przesunięcia Wiena*:

$$u(\nu; T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (2.2)$$

zas dla małych częstotliwości — w *prawo Rayleigha-Jeansa*:

$$u(\nu; T) = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}. \quad (2.3)$$

Wzory (2.2) i (2.3) są jednak w ogólności niepoprawne. W myśl wzoru Rayleigha-Jeansa energia na jednostkę objętości wynosi

$$U(T) = \int_0^\infty u(\nu; T) d\nu = \infty, \quad (2.4)$$

co jest oczywistym absurdem (jest to tzw. *katastrofa w nadfiolecie*).

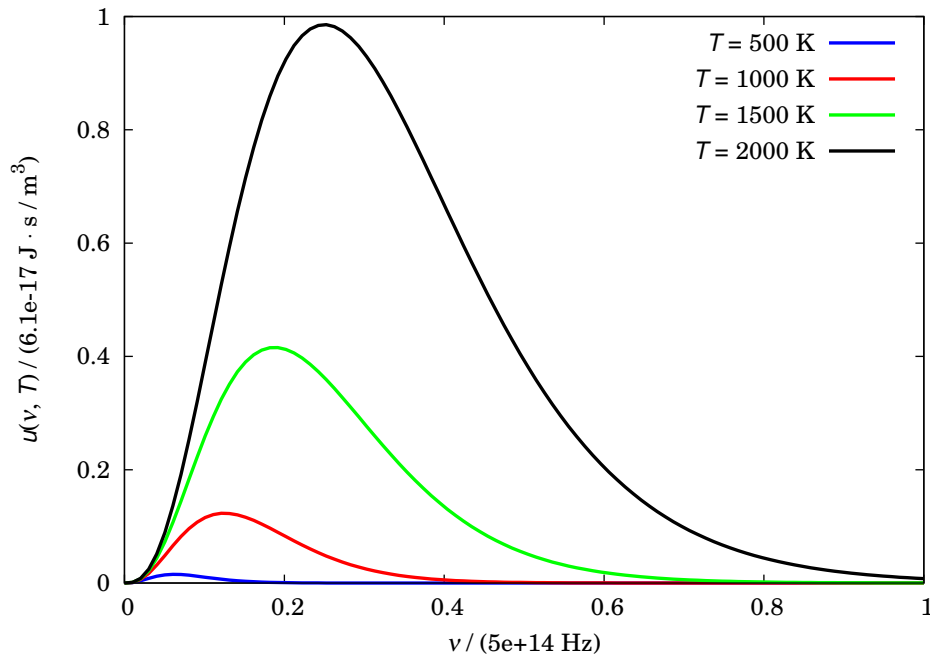
2.1.2 Efekt fotoelektryczny

Efekt fotoelektryczny polega na wybijaniu elektronów z powierzchni metalu po oświetleniu jego powierzchni promieniowaniem nadfioletowym, przy czym liczba wybijanych elektronów jest proporcjonalna do natężenia padającego promieniowania, a ich prędkość maksymalna zależy od jego natężenia. Zjawisko to opisane jest *wzorem Einsteina*:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W, \quad (2.5)$$

gdzie $h\nu$ jest energią kwantu promieniowania zderzającego się z elektronem, v jest prędkością wybitego elektronu, a W — pracę wyjścia elektronu z metalu.

¹Gęstość energii promieniowania to ilość energii promieniowania przypadająca na jednostkę objętości i częstotliwości.



Rysunek 2.1: Rozkład Plancka dla kilku przykładowych temperatur

2.1.3 Model atomu Bohra

Bohr oparł swój model atomu na modelu planetarnym Rutherforda. Podstawowe założenia modelu Bohra:

- (1) energia promienista jest wypromieniowana z atomu tylko w czasie przejść elektronu pomiędzy różnymi stanami, nie zaś w sposób ciągły. Energia wypromieniowana lub pochłonięta przy takim przejściu wynosi

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.6)$$

- (2) elektrony poruszają się po orbitach stacjonarnych, na których posiadają moment pędu wynoszący

$$L = n\hbar, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.7)$$

Jesli elektron krąży z prędkością v po orbicie kołowej o promieniu r wokół jądra o ładunku Ze , jego moment pędu wynosi

$$L = mvr, \quad (2.8)$$

działa nań siła odśrodkowa

$$F_{od} = \frac{mv^2}{r}, \quad (2.9)$$

która równoważy siłę przyciągania przez jądro

$$F_d = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (2.10)$$

a jego energia (suma energii kinetycznej i potencjalnej) wynosi

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.11)$$

Łącząc wyrażenia (2.7), (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) otrzymujemy wzór na dopuszczalne energie elektronu w atomie wodoropodobnym:

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{8n^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{E_1}{n^2}. \quad (2.12)$$

2.1.4 Hipoteza de Broglie’a

Promieniowanie elektromagnetyczne, co oczywiste, posiada charakter falowy, jednakże jest jednocześnie zbiorem cząstek (*korpuskuł*), co przejawia się np. w efekcie fotoelektrycznym — a więc posiada też charakter korpuskularny. To stwierdzenie jest nie tylko prawdziwe dla promieniowania, ale także dla dowolnych cząstek, np. elektronów czy neutronów. *Dualizm korpuskularno-falowy* jest ogólną cechą materii. Według *hipotezy de Broglie’a* każdej cząstce obdarzonej pędem p przypisuje się falę o długości

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.13)$$

2.2 Postulaty mechaniki kwantowej

2.2.1 Postulat o stanie układu kwantowego N cząstek

Stan kwantowomechaniczny układu złożonego z N cząstek, z których każda znajduje się w punkcie $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$ jest określony funkcją falową $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ (zależną od $3N + 1$ współrzędnych) taką, że kwadrat jej modułu jest proporcjonalny do gęstości prawdopodobieństwa znalezienia się układu w tym stanie w czasie t . Aby kwadrat modułu² tej funkcji był gęstością prawdopodobieństwa, funkcja falowa Ψ wycałkowana po całym zakresie zmienności współrzędnych przestrzennych musi być jednością dla dowolnego czasu t :

$$\int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \dots \int_{\mathbf{r}_N} |\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; t)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N = 1, \quad (2.14)$$

wówczas gęstość prawdopodobieństwa dana jest wzorem

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2. \quad (2.15)$$

Jest to *probalistyczna interpretacja funkcji falowej Borna*. Funkcja falowa musi być jednoznaczna, skończona i ciągła w całej przestrzeni. Funkcje spełniające te warunki są *funkcjami klasy Q* (ang. *quantum*).

2.2.2 Postulat o operatorach zmiennych dynamicznych

Każdej zmiennej dynamicznej A (np. współrzędnej położenia, pędu, momentu pędu, energii kinetycznej i potencjalnej) odpowiada *operator liniowy* $\hat{A}$, a więc operator spełniający warunek

$$\forall_{c_1, c_2 \in \mathbb{C}} : \hat{A}(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = c_1 \hat{A} \Psi_1 + c_2 \hat{A} \Psi_2. \quad (2.16)$$

Najistotniejsze w mechanice kwantowej są operatory ($\alpha \in \{x; y; z\}$):

²Kwadrat modułu funkcji jest równy iloczynowi tej funkcji przez jej sprzężenie: $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$.

- położenia cząstki (α),

$$\hat{\alpha} = \alpha, \quad (2.17)$$

jest to więc operator mnożenia przez daną współrzędną,

- q -tej składowej pędu (p_α),

$$\hat{p}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad (2.18)$$

a ponieważ pęd jest wielkością wektorową i zachodzi

$$\mathbf{p} = p_x \hat{\mathbf{x}} + p_y \hat{\mathbf{y}} + p_z \hat{\mathbf{z}}, \quad (2.19)$$

więc operator całkowitego pędu ma postać

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{z}} \right) = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}, \quad (2.20)$$

- energii potencjalnej oddziaływania elektronu z jądrem o ładunku Ze ,

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.21)$$

Operatory pozostałych wielkości dynamicznych tworzy się wyrażając je poprzez α , p_α i V i zastępując je odpowiednimi operatorami.

Ćwiczenie 2.1 Znaleźć operator składowej zetowej momentu pędu.

Rozwiązanie 2.1 Moment pędu jest iloczynem wektorowym

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{x}} & \hat{\mathbf{y}} & \hat{\mathbf{z}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

$$= (yp_z - zp_y)\hat{\mathbf{x}} + (zp_x - xp_z)\hat{\mathbf{y}} + (xp_y - yp_z)\hat{\mathbf{z}} \quad (2.23)$$

$$\Rightarrow l_z = xp_y - yp_z, \quad (2.24)$$

zatem

$$\hat{l}_z = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (2.25)$$

Ćwiczenie 2.2 Znaleźć operator energii kinetycznej cząstki o masie m i pędzie p .

Rozwiązanie 2.2 Ponieważ zachodzi

$$T = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.26)$$

stąd

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}}. \quad (2.27)$$

Operator Hamiltona (*hamiltonian*) to operator energii całkowitej układu. Hamiltonian elektronu w atomie wodoropodobnym o liczbie porządkowej Z ma postać

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.28)$$

2.2.2.1 Przemienność operatorów

Jeśli dla dwóch operatorów, $\hat{A}$ i $\hat{B}$, zachodzi

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \quad (2.29)$$

wówczas operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ są *przemienne*, czyli *komutują*. Komutator tych operatorów ma postać

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.30)$$

i jest zerem dla przemiennych operatorów. Z równania (2.30) od razu wynika

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0 \quad (2.31)$$

oraz

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]. \quad (2.32)$$

Ponadto dla dowolnych stałych $a, b \in \mathbb{C}$ zachodzi

$$[\hat{A}, a] = [a, \hat{A}] = 0 \quad (2.33)$$

oraz

$$[\hat{A} + a, \hat{B} + b] = [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (2.34)$$

Ćwiczenie 2.3 Obliczyć komutator $[\hat{x}, \hat{p}_x]$.

Rozwiązanie 2.3 Aby obliczyć jakikolwiek komutator, należy rozważyć jego działanie na daną funkcję. W tym przypadku może to być funkcja jednej zmiennej, $\psi(x)$:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = -i\hbar(xf'(x) - (xf(x))') = -i\hbar(xf'(x) - f(x) - xf'(x)) = i\hbar f(x), \quad (2.35)$$

więc

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (2.36)$$

Ćwiczenie 2.4 Udowodnić równość $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$.

Rozwiązanie 2.4 Rozpisujemy prawą stronę powyższego równania:

$$\hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} = [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}]. \quad (2.37)$$

2.2.2.2 Operatory samosprężone

Rozważmy operator $\hat{A}$ działający w przestrzeni funkcji klasy Q jednej zmiennej. Operator $\hat{A}$ jest *hermitowski* (samosprężony), jeśli dla dowolnych funkcji ψ i ϕ zachodzi

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \phi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{A} \psi(x)]^* \phi(x) dx. \quad (2.38)$$

W tym miejscu dogodnie jest wprowadzić *notację braketową Diraca*. W notacji tej zwykłą funkcję umieszcza się w *kecie*: $\psi \equiv |\psi\rangle$, zaś jej funkcję do niej sprzężoną — w *bra*: $\psi^* \equiv \langle\psi|$. Zapis $\langle\psi|\phi\rangle$

oznacza iloczyn skalarny funkcji ψ i ϕ . Iloczyn ten dla funkcji jednej zmiennej można zdefiniować na całym zbiorze $\mathbb{R}$:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \phi(x) dx. \quad (2.39)$$

Ze wzoru (2.39) od razu wynika

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*. \quad (2.40)$$

Warunek (2.38) można zapisać zwięźle

$$\langle \psi | \hat{A} \phi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \phi \rangle, \quad (2.41)$$

przy czym

$$\langle \psi | \hat{A} \phi \rangle \equiv \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \phi(x) dx, \quad (2.42)$$

$$\langle \hat{A} \psi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{A} \psi(x))^* \phi(x) dx. \quad (2.43)$$

Sprzężenie hermitowskie operatora oznaczamy zazwyczaj krzyżem, $\hat{A}^\dagger$, tak jak dla macierzy. Definicję operatora sprzężonego możemy zapisać korzystając z notacji braketowej,

$$\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \psi | \phi \rangle. \quad (2.44)$$

Ćwiczenie 2.5 Sprawdzić, czy operator $\hat{A} = x$ jest hermitowski.

Rozwiązanie 2.5 Warunek (2.38) w tym przypadku ma postać

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \phi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [x \psi(x)]^* \phi(x) dx. \quad (2.45)$$

Ponieważ

$$\forall x \in \mathbb{R} : [x \psi(x)]^* = x \psi^*(x), \quad (2.46)$$

stąd obie strony w równaniu (2.45) są równe, czyli operator x jest hermitowski.

Ćwiczenie 2.6 Sprawdzić, czy operator $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ jest hermitowski.

Rozwiązanie 2.6 Warunek (2.38) w tym przypadku ma postać

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{d}{dx} \phi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d}{dx} \psi(x) \right]^* \phi(x) dx. \quad (2.47)$$

Rozpisujemy lewą stronę powyższego równania wykorzystując całkowanie przez części:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{d}{dx} \phi(x) dx &= \left\{ \begin{array}{l} f(x) = \psi^*(x), \quad f'(x) = \left[\frac{d}{dx} \psi(x) \right]^* \\ g'(x) = \frac{d}{dx} \phi(x), \quad g(x) = \phi(x) \end{array} \right\}_{-\infty}^{\infty} = \\ &= \underbrace{[\psi^*(x) \phi(x)]_{-\infty}^{\infty}}_0 - \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d}{dx} \psi(x) \right]^* \phi(x) dx = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d}{dx} \psi(x) \right]^* \phi(x) dx, \end{aligned} \quad (2.48)$$

tak więc operator $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ nie jest hermitowski, bowiem $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$. Nietrudno zauważyć na podstawie równania (2.48), że operator $\hat{B} = i \frac{\partial}{\partial x}$ jest hermitowski.

Ćwiczenie 2.7 Wykazać, że jeśli operator $\hat{A}$ jest hermitowski, to operator $\hat{A}^2$ — również.

Rozwiązanie 2.7 Korzystamy z hermitowskości operatora $\hat{A}$:

$$\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^2 \psi | \psi \rangle. \quad (2.49)$$

2.2.3 Postulat o ewolucji funkcji falowej w czasie

Zmianę funkcji falowej układu N cząstek w czasie opisuje *równanie Schrödingera zależne od czasu*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t), \quad (2.50)$$

gdzie $\hat{H}$ jest hamiltonianem układu. $\hat{H}$ może zależeć od czasu.

Stany stacjonarne to stany układu, dla których gęstość prawdopodobieństwa nie zależy od czasu. Stwierdzenie to nie oznacza niezależności od czasu samej funkcji falowej. Dla uproszczenia rozpatrujemy w dalszym ciągu układ złożony z jednej cząstki. Ponieważ gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho(\mathbf{r}; t) = \Psi^*(\mathbf{r}; t)\Psi(\mathbf{r}; t), \quad (2.51)$$

$\rho(\mathbf{r}; t)$ nie zmienia się w czasie, jeśli

$$\Psi(\mathbf{r}; t) = \psi(\mathbf{r})e^{-if(t)}, \quad f(t) \in \mathbb{R}. \quad (2.52)$$

Dla funkcji (2.52) zachodzi

$$\rho(\mathbf{r}; t) = \psi^*(\mathbf{r})e^{if(t)}\psi(\mathbf{r})e^{-if(t)} = |\psi(\mathbf{r})|^2 \equiv \rho(\mathbf{r}). \quad (2.53)$$

Wstawiając funkcję (2.52) do równania (2.50) otrzymujemy

$$\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{df(t)}{dt} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.54)$$

Jeśli hamiltonian nie zależy od czasu, wówczas od czasu nie zależy prawa strona równania (2.54), czyli lewa także jest niezależna od czasu. Jest to spełnione wtedy, gdy

$$f(t) = at + b, \quad a, b \in \mathbb{R}. \quad (2.55)$$

Stałą b można wyznaczyć narzucając warunek pokrywania się funkcji Ψ i ψ w chwili $t = 0$:

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \psi(\mathbf{r}) \Rightarrow b = 0, \quad (2.56)$$

tak więc równanie (2.54) przyjmuje postać

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = a\hbar\psi(\mathbf{r}). \quad (2.57)$$

Wprowadzając oznaczenie $E = a\hbar$ i nadając temu wyrażeniu sens energii, można podać ogólną postać funkcji falowej układu N cząstek w stanie stacjonarnym:

$$\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; t) = \psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.58)$$

oraz *równanie Schrödingera niezależne od czasu*:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N). \quad (2.59)$$

Ćwiczenie 2.8 Funkcja falowa elektronu w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym ma postać

$$\psi(\mathbf{r}) = Ne^{-\frac{Zr}{a_0}}. \quad (2.60)$$

Wyznaczyć stałą normalizacyjną N .

Rozwiązanie 2.8 Warunek normalizacji w układzie współrzędnych sferycznych dla funkcji zależnej od współrzędnych jednej cząstki ma postać

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi(\mathbf{r})|^2 r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1, \quad (2.61)$$

gdzie $\mathbf{r} = (r; \theta; \phi)$. W tym przypadku otrzymujemy

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} N^2 r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \, dr \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 1. \quad (2.62)$$

Równanie (2.62) prowadzi do zależności

$$\frac{N^2 \pi a_0^3}{Z^3} = 1 \Rightarrow N^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}, \quad (2.63)$$

tak więc stałą N możemy wybrać na przykład jako

$$N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.64)$$

2.2.4 Postulat o wartościach własnych

Jeśli dany operator $\hat{A}$ odpowiadający zmiennej dynamicznej A spełnia wraz z funkcją klasy Q równanie

$$\hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle, \quad (2.65)$$

to funkcja $|\psi_n\rangle$ jest funkcją własną operatora $\hat{A}$, a liczba A — wartością własną tego operatora. Równanie (2.65) jest tzw. zagadnieniem własnym operatora $\hat{A}$. Jeśli danej wartości własnej odpowiada K liniowo niezależnych funkcji własnych:

$$\hat{A} |\psi_{ni}\rangle = a_n |\psi_{ni}\rangle, \quad i \in \langle 1; K \rangle \cap \mathbb{N}, \quad (2.66)$$

to wartość własna a_n jest K -krotnie zdegenerowana (zwyrodniała).

Ćwiczenie 2.9 Udowodnić, że jeśli funkcja $|\psi_n\rangle$ jest funkcją własną operatora $\hat{A}$, to funkcja $c|\psi_n\rangle$, $c \in \mathbb{R}$ jest nią także i odpowiada tej samej wartości własnej.

Rozwiązanie 2.9 Dowód opiera się na liniowości operatora $\hat{A}$:

$$\hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle \Rightarrow \hat{A}(c|\psi_n\rangle) = c\hat{A} |\psi_n\rangle = ca_n |\psi_n\rangle = a_n(c|\psi_n\rangle). \quad (2.67)$$

Jeśli układ znajduje się w stanie opisanym funkcją $|\psi_n\rangle$, to wynikiem pomiaru wielkości A może być tylko wartość własna tego operatora, a_n . Operatory występujące w mechanice kwantowej posiadają następujące własności:

- (1) wartości własne operatorów hermitowskich są rzeczywiste. Niech $\hat{A}$ będzie operatorem hermitowskim, czyli spełniającym zależność

$$\langle \phi_n | \hat{A} | \phi_n \rangle = \langle \hat{A} \psi_n | \phi_n \rangle. \quad (2.68)$$

Rozpatrzmy zagadnienie własne operatora $\hat{A}$

$$\hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle \quad (2.69)$$

i równanie do niego sprzężone:

$$\hat{A}^* \langle \psi_n | = a_n^* \langle \psi_n |. \quad (2.70)$$

Mnożąc skalarnie równanie (2.69) przez $\langle \psi_n |$, zaś równanie (2.70) przez $|\psi_n\rangle$ i wykorzystując hermitowskość operatora $\hat{A}$ otrzymujemy

$$\langle \psi_n | a_n | \psi_n \rangle = \langle a_n \psi_n | \psi_n \rangle \Rightarrow a_n = a_n^* \Rightarrow a_n \in \mathbb{R}, \quad (2.71)$$

- (2) funkcje własne operatorów hermitowskich należące do różnych wartości własnych są ortogonalne. Funkcje ortogonalne to takie, których iloczyn skalarny jest zerem, tzn.

$$\langle \psi | \phi \rangle = 0. \quad (2.72)$$

Rozważmy dwie funkcje własne operatora hermitowskiego $\hat{A}$:

$$\hat{A} |\psi_1\rangle = a_1 |\psi_1\rangle \quad (2.73)$$

i

$$\hat{A} |\psi_2\rangle = a_2 |\psi_2\rangle \quad (2.74)$$

takie, że $a_1 \neq a_2$. Mnożąc skalarnie równanie (2.73) przez $\langle \psi_2 |$ i równanie sprzężone do równania (2.74)³,

$$\hat{A}^* \langle \psi_2 | = a_2 \langle \psi_2 |, \quad (2.75)$$

przez $|\psi_1\rangle$ i wykorzystując hermitowskość operatora $\hat{A}$ otrzymujemy

$$(a_1 - a_2) \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0, \quad (2.76)$$

a ponieważ założyliśmy, że obie wartości własne są różne, równość (2.76) jest spełniona wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0, \quad (2.77)$$

więc funkcje $|\psi_1\rangle$ i $|\psi_2\rangle$ są ortogonalne,

- (3) funkcje własne operatora hermitowskiego tworzą układ zupełny, czyli każdą funkcję należącą do przestrzeni funkcji własnych można przedstawić jako ich kombinację liniową:

$$|\phi\rangle = \sum_{l=1}^M c_l |\psi_l\rangle, \quad (2.78)$$

przy czym zachodzi

$$\hat{A} |\psi_l\rangle = a_l |\psi_l\rangle. \quad (2.79)$$

Współczynniki kombinacji liniowej (2.78) można wyznaczyć mnożąc skalarnie to rozwinięcie przez $\langle \psi_k |$. Otrzymujemy wówczas⁴

$$c_k = \langle \psi_k | \phi \rangle, \quad (2.80)$$

- (4) jeśli dla operatorów hermitowskich zachodzi $[\hat{A}; \hat{B}] = 0$ (tzn. operatory te są przemienne), wówczas operatory te mają wspólny układ funkcji własnych. Załóżmy, że wszystkie wartości własne obu operatorów są niezdegenerowane. Jeśli zachodzi

$$\hat{A} |\psi_n\rangle = a_n |\psi_n\rangle, \quad (2.81)$$

³Operator $\hat{A}$ jest hermitowski, więc $a_2^* = a_2$.

⁴Funkcje własne operatora $\hat{A}$ należące do różnych wartości własnych są ortogonalne: $\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$.

wówczas korzystając z liniowości operatora $|B\rangle$

$$\hat{B}\hat{A}|\psi_n\rangle = \hat{B}a_n\psi_n = a_n\hat{B}|\psi_n\rangle, \quad (2.82)$$

tak więc funkcja $\hat{B}|\psi_n\rangle$ jest także funkcją własną operatora $\hat{A}$ i odpowiada tej samej wartości własnej, a_n . Jak wykazano w ćwiczeniu 2.9, jest to spełnione wówczas, gdy funkcja

$$\hat{B}|\psi_n\rangle = b_n|\psi_n\rangle, \quad (2.83)$$

czyli spełnia równanie własne operatora $\hat{B}$,

- (5) jeśli operatory hermitowskie $\hat{A}$ i $\hat{B}$ posiadają wspólny zbiór funkcji własnych, to operatory te komutują. Operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ spełniają równania własne

$$\begin{cases} \hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle \\ \hat{B}|\psi_n\rangle = b_n|\psi_n\rangle \end{cases}, \quad (2.84)$$

zaś z ich przemienności wynika, że dla dowolnej funkcji $|\chi\rangle$ zachodzi

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\chi\rangle = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\chi\rangle. \quad (2.85)$$

Funkcję $|\chi\rangle$ można przedstawić jako kombinację liniową funkcji układu zupełnego:

$$|\chi\rangle = \sum_{l=1}^M c_l |\psi_l\rangle. \quad (2.86)$$

Łącząc (2.85) i (2.86) otrzymujemy

$$\sum_{l=1}^M c_l (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\psi_l\rangle = 0 \Leftrightarrow \forall_{l \in \{1; M\} \cap \mathbb{N}} : (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\psi_l\rangle = 0. \quad (2.87)$$

Z układu równań (2.84) wynika, że

$$\hat{A}\hat{B}|\psi_l\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi_l\rangle = a_l b_l |\psi_l\rangle, \quad (2.88)$$

zatem w ogólności zachodzi $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Jeżeli operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ wielkości fizycznych A i B komutują, to wielkości te można jednocześnie zmierzyć.

Jeśli dla danego operatora $\hat{A}$ zachodzi równość (2.65), zaś układ znajduje się w stanie kwantowym opisanym funkcją $|\phi\rangle$ nie będącą funkcją własną tego operatora, wówczas pomiar wielkości A da w wyniku którąś z wartości własnych operatora $\hat{A}$. Można jedynie określić średnią wartość wyniku pomiarów:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (2.89)$$

jeśli zaś funkcja ϕ jest znormalizowana, to

$$\langle A \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle. \quad (2.90)$$

Funkcję ϕ można przedstawić jako kombinację liniową funkcji układu zupełnego:

$$|\phi\rangle = \sum_{l=1}^M c_l |\psi_l\rangle, \quad (2.91)$$

wtedy równanie (2.90) można zapisać jako:

$$\langle A \rangle = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_k^* c_l \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_l \rangle = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_k^* c_l a_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_k^* c_l a_l \delta_{kl} = \sum_{k=1}^M |c_k|^2 a_k. \quad (2.92)$$

Dla znormalizowanej funkcji $|\phi\rangle$ zachodzi

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M c_k^* c_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \sum_{k=1}^M |c_k|^2 = 1. \quad (2.93)$$

Z równań (2.92) i (2.93) wynika, że liczbę $|c_k|^2$ można interpretować jako prawdopodobieństwo, że w wyniku pomiaru wielkości A otrzymamy wartość a_k .

Ćwiczenie 2.10 Niech $|A\rangle$ będzie stanem własnym operatora $\hat{A}$ z wartością własną a : $\hat{A}|A\rangle = a|A\rangle$. Znajdź wartość własną operatora $e^{\alpha\hat{A}}$ ze stanem $|A\rangle$.

Rozwiązanie 2.10 Korzystając z rozwinięcia (1.116), możemy zapisać

$$e^{\alpha\hat{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha^k}{k!} \hat{A}^k. \quad (2.94)$$

Ponieważ $\hat{A}^k |A\rangle = a^k |A\rangle$, uzyskujemy

$$e^{\alpha\hat{A}} |A\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha a)^k}{k!} |A\rangle = e^{\alpha a} |A\rangle. \quad (2.95)$$

2.2.5 Postulat o spinie

Cząstki elementarne posiadają dwa rodzaje momentu pędu: orbitalny, $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, oraz wewnętrzny (spinowy), $\mathbf{S}$. Mierzalne są kwadrat całkowitego spinu:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (2.96)$$

oraz zetowa składowa spinu:

$$S_z = m_s \hbar, \quad (2.97)$$

gdzie s jest *spinową liczbą kwantową*, a m_s — *magnetyczną kwantową liczbą spinową*. Cząstki o spinie połówkowym:

$$s = \frac{2n+1}{2}, \quad n \in \mathbb{N} \cup \{0\} \quad (2.98)$$

to fermiony, a te o spinie całkowitym

$$s \in \mathbb{N} \cup \{0\} \quad (2.99)$$

to bozony. Tak więc danej cząstce elementarnej przypisuje się dodatkową, oprócz przestrzennych, współrzędną — współrzędną spinową, która może przyjmować $2s+1$ wartości dyskretnych:

$$\sigma \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\} = \mathcal{S}_s. \quad (2.100)$$

Dla elektronu $s = \frac{1}{2}$.

Każdy elektron jest zatem opisany trzema współrzędnymi $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^3$ (z przestrzeni *konfiguracyjnej*) i jedną współrzędną $\sigma_i \in \mathcal{S}_{\frac{1}{2}}$ (z przestrzeni *spinowej*), a zatem jest opisany czwórką współrzędnych $\mathbf{w}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_i \\ \sigma_i \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^3 \times \mathcal{S}_{\frac{1}{2}}$ (z przestrzeni *konfiguracyjno-spinowej*). Po uwzględnieniu spinu funkcja falowa układu N cząstek zależy już od $4N$ współrzędnych:

$$\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N). \quad (2.101)$$

2.2.6 Postulat o symetrii funkcji falowej

Kwadrat modułu funkcji falowej układu N nierozróżnialnych cząstek, zgodnie z interpretacją nadaną przez Borna, jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia układu w danym stanie kwantowym,

$$\pi(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N) = \psi^*(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N)\psi(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N) \quad (2.102)$$

$$= |\psi(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N)|^2. \quad (2.103)$$

Ponieważ cząstki są identyczne, zamiana dowolnych dwóch miejscami (czyli permutacja dwóch cząstek, opisana operatorem $\hat{\mathcal{P}}_{12}$):

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N), \quad (2.104)$$

nie zmienia gęstości prawdopodobieństwa:

$$\pi(\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N) = |\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N)|^2 \quad (2.105)$$

$$= |\hat{\mathcal{P}}_{12}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N)|^2, \quad (2.106)$$

skąd uzyskujemy

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = e^{i\varphi}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N). \quad (2.107)$$

Wynikiem podwójnego działania operatorem permutacji na funkcję falową jest wyjściowa funkcja, więc

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}^2\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = e^{2i\varphi}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \quad (2.108)$$

$$= \psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N). \quad (2.109)$$

A więc

$$e^{2i\varphi} = 1 \Leftrightarrow \varphi = k\pi, k \in \mathbb{Z} \Rightarrow e^{i\varphi} = \pm 1. \quad (2.110)$$

Ostatecznie mamy więc dwie możliwości,

$$\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \pm \psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N), \quad (2.111)$$

które są treścią poniższego postulatu o symetrii funkcji falowej.

Funkcja falowa układu N bozonów tego samego rodzaju jest *symetryczna* względem zamiany współrzędnych dwóch cząstek:

$$\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N), \quad (2.112)$$

zaś dla układu N fermionów tego samego rodzaju — jest *antysymetryczna*:

$$\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = -\psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_N), \quad (2.113)$$

Należy podkreślić, iż symetria funkcji falowej dotyczy cząstek tego samego rodzaju. A więc dla cząsteczki wodoru H_2 , złożonej z dwóch elektronów opisanych współrzędnymi $\mathbf{w}_1$ i $\mathbf{w}_2$ i dwóch protonów o współrzędnych $\mathbf{Q}_1$ i $\mathbf{Q}_2$ *dokładna* funkcja falowa spełnia warunki

$$\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) = -\psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2) \quad (2.114)$$

$$= -\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_1) \quad (2.115)$$

$$= +\psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_1). \quad (2.116)$$

2.3 Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Wariancja danej wielkości A dana jest wzorem

$$\sigma^2(A) = \left\langle \left(A - \langle A \rangle \right)^2 \right\rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (2.117)$$

Iloczyn skalarny dowolnych funkcji $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ spełnia nierówność Cauchy'ego-Buniakowskiego:

$$\langle \psi | \psi \rangle \langle \phi | \phi \rangle \geq \| \langle \psi | \phi \rangle \|^2. \quad (2.118)$$

Jeśli wielkościom A i B odpowiadają hermitowskie operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$, z nierówności (2.118) otrzymujemy

$$\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}^2 | \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \hat{A} \psi \rangle \langle \hat{B} \psi | \hat{B} \psi \rangle \geq \left\| \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle \right\|^2. \quad (2.119)$$

Obliczamy

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] + \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle = \\ &= + \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \hat{B} \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle^*, \end{aligned} \quad (2.120)$$

skąd otrzymujemy

$$\langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle - \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle^* = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle. \quad (2.121)$$

Zauważmy, że dla liczby zespolonej $z = a + bi$ zachodzi

$$z - z^* = 2bi \Rightarrow b = \text{Im}(z) = \frac{z - z^*}{2i} \quad (2.122)$$

oraz

$$|z|^2 = a^2 + b^2 \geq b^2. \quad (2.123)$$

Łącząc (2.121), (2.122) i (2.123) otrzymujemy

$$\left\| \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle \right\|^2 \geq \frac{1}{4} \left\| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right\|^2, \quad (2.124)$$

tak więc

$$\langle \hat{A} \psi | \hat{A} \psi \rangle \langle \hat{B} \psi | \hat{B} \psi \rangle \geq \frac{1}{4} \left\| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right\|^2. \quad (2.125)$$

Jest to *nierówność Robertsona-Schrödingera*. Zdefiniujmy operatory

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{A}} = \hat{A} - \langle A \rangle \\ \hat{\mathcal{B}} = \hat{B} - \langle B \rangle \end{cases}. \quad (2.126)$$

Zgodnie z równaniem (2.34) zachodzi

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}]. \quad (2.127)$$

Zauważmy, że

$$\sigma^2(A) = \left\langle \psi \left| \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right)^2 \right| \psi \right\rangle = \left\langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right) \psi \left| \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right) \psi \right\rangle = \langle \hat{\mathcal{A}} \psi | \hat{\mathcal{A}} \psi \rangle. \quad (2.128)$$

Łącząc (2.125), (2.127) i (2.128) otrzymujemy

$$\sigma^2(A) \sigma^2(B) \geq \frac{1}{4} \left\| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right\|^2, \quad (2.129)$$

czyli odchylenia standardowe wielkości A i B spełniają nierówność

$$\sigma(A)\sigma(B) \geq \frac{1}{2} \left\| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right\|. \quad (2.130)$$

Jest to właśnie *relacja nieoznaczoności Heisenberga*.

Jeśli operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ komutują, wówczas

$$\sigma(A)\sigma(B) = 0, \quad (2.131)$$

więc obie wielkości, A i B mogą zostać zmierzone jednocześnie. W przypadku operatorów nieprze-
miennych zachodzi

$$\sigma(A)\sigma(B) > 0 \quad (2.132)$$

i wielkości A i B nie można dokładnie zmierzyć. W szczególności, dla operatorów położenia x i pędu p_x zgodnie z wzorem (2.36) otrzymujemy

$$\sigma(A)\sigma(B) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.133)$$

Rozdział 3

Ścisłe rozwiązania równania Schrödingera

3.1 Równanie falowe i cząstka swobodna

3.1.1 Równanie falowe

Równanie opisujące propagację w przestrzeni fali (np. dźwiękowej, akustycznej) z prędkością fazową v , czyli *równanie falowe*, ma postać:

$$\Delta_{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (3.1)$$

W przypadku fali rozchodzącej się w jednym wymiarze, np. w kierunku x , równanie (3.1) ma postać

$$\frac{\partial^2 \Psi(x; t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x; t)}{\partial t^2}. \quad (3.2)$$

Zakładając, że

$$\Psi(x; t) = \psi(x)f(t), \quad (3.3)$$

równanie (3.2) można zapisać jako

$$\frac{v^2}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{f(t)} \frac{d^2 f(t)}{dt^2}. \quad (3.4)$$

Zauważmy, że lewa strona równania (3.4) zależy tylko od zmiennej x , a prawa — od zmiennej t . Zatem obie strony są sobie równe dla dowolnych x i t , jeśli są równe pewnej stałej a . Na razie arbitralnie oznaczmy tę stałą jako

$$a = -\omega^2, \quad (3.5)$$

oraz

$$k = \frac{\omega}{v}, \quad (3.6)$$

wówczas otrzymujemy następujący układ równań dla funkcji ψ i f :

$$\begin{cases} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \psi(x) = 0 \\ \frac{d^2 f(t)}{dt^2} + \omega^2 f(t) = 0 \end{cases}, \quad (3.7)$$

którego rozwiązania mają postać

$$\begin{cases} \psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ f(t) = Ce^{i\omega t} + De^{-i\omega t} \end{cases}. \quad (3.8)$$

Tak więc ω jest częstotliwością kołową:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi v}{\lambda}. \quad (3.9)$$

Łącząc (3.6) i (3.9) otrzymujemy

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.10)$$

3.1.2 Cząstka swobodna

Cząstka o masie m porusza się swobodnie wzdłuż osi x . Nie działa na nią żadna siła, czyli jej energia potencjalna jest stała — przyjmijmy $V = 0$. Zatem hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (3.11)$$

zas równanie Schrödingera wygląda następująco:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \Rightarrow \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, \quad (3.12)$$

gdzie

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (3.13)$$

Rozwiązania ogólne takiego równania mają postać

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (3.14)$$

Ponieważ jednocześnie zachodzi

$$e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx, \quad (3.15)$$

rozwiązania (3.14) można zapisać w równoważnej postaci

$$\psi(x) = (A + B) \cos kx + i(A - B) \sin kx = a \cos kx + b \sin kx. \quad (3.16)$$

Zatem bazą rozwiązań może być w tym przypadku zarówno

$$\mathcal{B}_1 = \{e^{ikx}, e^{-ikx}\}, \quad (3.17)$$

jak i

$$\mathcal{B}_2 = \{\cos kx, \sin kx\}. \quad (3.18)$$

Równanie (3.14) opisuje cząstkę, która może znaleźć się w nieskończoności, stąd prawdopodobieństwo znalezienia jej tam jest niezerowe. W związku z tym funkcja falowa cząstki nie znika w nieskończoności, zatem nie można jej unormować.

Ćwiczenie 3.1 Sprawdzić, czy funkcje $\psi_1(x) = e^{ikx}$ i $\psi_2(x) = e^{-ikx}$ są funkcjami własnymi operatora pędu.

Rozwiązanie 3.1 Obliczamy

$$\hat{p}_x\psi_1(x) = -i\hbar \frac{de^{ikx}}{dx} = k\hbar e^{ikx} = k\hbar\psi_1(x). \quad (3.19)$$

Analogicznie,

$$\hat{p}_x\psi_2(x) = -k\hbar\psi_2(x), \quad (3.20)$$

zatem obie funkcje są funkcjami własnymi operatora pędu z wartościami własnymi odpowiednio $k\hbar$ i $-k\hbar$.

Ćwiczenie 3.2 Wyznaczyć energię całkowitą cząstki swobodnej.

Rozwiązanie 3.2 Ponieważ energia jest wartością własną hamiltonianu, znajdujemy ją działając tym operatorem na funkcję falową:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} (ikAe^{ikx} - ikBe^{-ikx}) = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \psi(x), \quad (3.21)$$

stąd

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}. \quad (3.22)$$

Wynik ten pokazuje, że cząstka swobodna może przyjmować dowolną wartość energii w przedziale $(0; \infty)$, zatem jej energia nie jest skwantowana.

Funkcje bazy (3.17) bądź (3.18) rozpinają 2-wymiarową przestrzeń rozwiązań. Każdej funkcji bazy odpowiada ta sama wartość energii, występuje więc 2-krotna degeneracja. Funkcje bazy $\mathcal{B}_1$ opisują cząstkę poruszającą się w lewą lub prawą stronę przestrzeni, zaś k możemy traktować jako ciągły indeks nieskończonej ilości stanów własnych tego zagadnienia:

$$|k_{\pm}\rangle = A_{\pm} e^{\pm ikx}, \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}. \quad (3.23)$$

Fizyka zagadnienia pozwala zapisać rozwiązanie w postaci jednej tylko funkcji, cząstka swobodna porusza się bowiem tylko w prawo albo w lewo, bowiem nie działają na nią żadne siły i nie napotyka na żadne bariery.

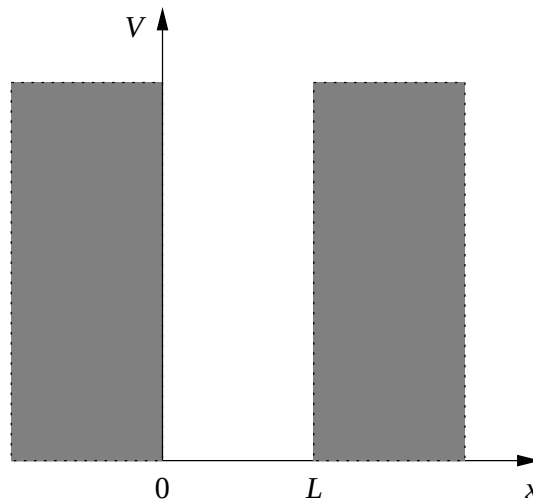
3.2 Cząstka w pudle potencjału

3.2.1 Przypadek jednowymiarowy

Cząstka może poruszać się w ograniczonym obszarze wzdłuż osi x . Potencjał układu opisany jest równaniem:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \in A = \langle 0; L \rangle, \\ \infty, & x \in A', \end{cases} \quad (3.24)$$

co schematycznie przedstawiono na rysunku 3.1. Oznacza to, że cząstka może znajdować się tylko w



Rysunek 3.1: Potencjał dla cząstki w pudle jednowymiarowym

obszarze $\langle 0; L \rangle$, a ponieważ kwadrat modułu funkcji falowej jest proporcjonalny do gęstości prawdopodobieństwa, stąd funkcja falowa musi zniknąć poza tym przedziałem. Równanie Schrödingera dla

tego przedziału jest takie samo, jak równanie (3.12), a jego rozwiązania są dane równaniem (3.14) lub (3.16). Do naszych rozważań wybierzmy tę drugą postać. Ponieważ funkcja falowa musi być ciągła w całej dziedzinie, muszą być spełnione warunki brzegowe:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \\ \psi(L) = 0 \end{cases} \quad (3.25)$$

Łącząc (3.16) i (3.25) otrzymujemy

$$\begin{cases} a = 0 \\ kL = n\pi, n \in \mathbb{N} \end{cases} \quad (3.26)$$

Łącząc (3.13) i (3.26) otrzymujemy wyrażenie na energię cząstki w pudle jednowymiarowym:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad (3.27)$$

oraz jej funkcje falowe:

$$\psi_n(x) = b \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (3.28)$$

Tak więc energia cząstki w pudle jest *skwantowana*. W notacji braketowej Diraca funkcję falową cząstki w stanie kwantowym opisanym liczbą n oznacza się jako $|n\rangle$.

Ćwiczenie 3.3 Znajdź znormalizowaną postać funkcji falowej cząstki w pudle.

Rozwiązanie 3.3 Ponieważ funkcja falowa jest niezerowa tylko wewnątrz pudła, dlatego całkowanie można ograniczyć tylko do tego obszaru. Warunek normalizacji funkcji (3.28) ma postać

$$b^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1. \quad (3.29)$$

Obliczamy całkę

$$\begin{aligned} \int \sin^2 x dx &= \left\{ \begin{array}{l} f(x) = \sin x, f'(x) = \cos x \\ g'(x) = \sin x, g(x) = -\cos x \end{array} \right\} = -\sin x \cos x + \int \cos^2 x dx = \\ &= -\sin x \cos x + \int (1 - \sin^2 x) dx = -\sin x \cos x + x - \int \sin^2 x dx, \end{aligned} \quad (3.30)$$

skąd

$$\int \sin^2 x dx = \frac{1}{2}(x - \sin x \cos x) + C. \quad (3.31)$$

Zatem

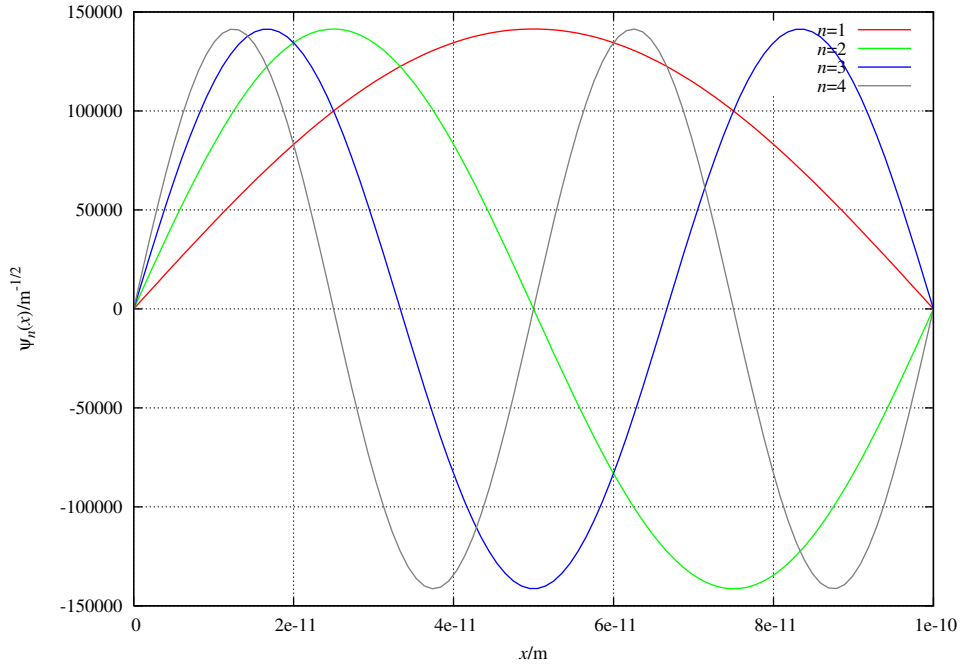
$$\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{n\pi x}{L}, dt = \frac{n\pi}{L} dx \\ x = 0 \Rightarrow t = 0, x = L \Rightarrow t = n\pi \end{array} \right\} = \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 t dt = \frac{L}{2}. \quad (3.32)$$

Z równań (3.29) i (3.32) otrzymujemy

$$b = \sqrt{\frac{2}{L}}, \quad (3.33)$$

zatem unormowana funkcja falowa cząstki w pudle ma postać

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (3.34)$$



Rysunek 3.2: Postać kilku pierwszych funkcji falowych dla cząstki w pudle

Wykresy funkcji falowych dla $n \in \{1; 2; 3; 4\}$ przedstawiono na rysunku 3.2. Punkty, dla których zachodzi $\psi_n(x) = 0$ i w otoczeniu których funkcja falowa zmienia znak to *węzły*. W ogólnym przypadku mogą to być punkty lub powierzchnie (tzw. *powierzchnie węzłowe*). Jak widać, w przypadku cząstki w pudle liczba węzłów wzrasta wraz z liczbą kwantową n . W stanie $|n\rangle$ funkcja falowa posiada $n - 1$ węzłów.

Ćwiczenie 3.4 Obliczyć średnią wartość położenia cząstki w pudle w dowolnym stanie kwantowym.

Rozwiązanie 3.4 Ponieważ $\hat{x} = x$, przeto

$$\langle x \rangle = \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx. \quad (3.35)$$

Obliczamy całkę

$$\begin{aligned} \int x \sin^2 x dx &= \left\{ \begin{array}{l} f(x) = x, f'(x) = 1 \\ g'(x) = \sin^2 x, g(x) = \frac{1}{2}(x - \sin x \cos x) \end{array} \right\} = \\ &= \frac{1}{2}(x^2 - x \sin x \cos x) - \frac{1}{2} \int (x - \sin x \cos x) dx = \\ &= \frac{x^2}{4} - \frac{1}{2} x \sin x \cos x + \frac{1}{2} \int \sin x \cos x dx, \end{aligned} \quad (3.36)$$

oraz całkę

$$\begin{aligned} \int \sin x \cos x dx &= \frac{1}{2} \int \sin 2x dx = \frac{1}{2} \{t = 2x, dt = 2dx\} = \frac{1}{4} \int \sin t dt = -\frac{1}{4} \cos t + C = \\ &= -\frac{1}{4} \cos 2x + C. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Wstawiając (3.37) do (3.36) otrzymujemy

$$\int x \sin^2 x dx = \frac{x^2}{4} - \frac{1}{2} x \sin x \cos x - \frac{1}{8} \cos x + C, \quad (3.38)$$

czyli

$$\int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{n\pi x}{L}, dt = \frac{n\pi}{L} dx \\ x = 0 \Rightarrow t = 0, x = L \Rightarrow t = n\pi \end{array} \right\} = \left(\frac{L}{n\pi} \right)^2 \int_0^{n\pi} t \sin^2 t dt = \frac{L^2}{4}. \quad (3.39)$$

Wstawiając (3.39) do (3.35) otrzymujemy

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2}. \quad (3.40)$$

Ćwiczenie 3.5 Oblicz wartość średnią pędu cząstki w pudle potencjału.

Rozwiązanie 3.5 Ponieważ $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, więc

$$\langle p_x \rangle = \langle \psi_n | \hat{p}_x | \psi_n \rangle, \quad (3.41)$$

obliczamy

$$\hat{p}_x \psi_n(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \right) = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}L^{3/2}} \cos \frac{n\pi x}{L} \quad (3.42)$$

i wstawiamy do (3.41):

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= -\frac{i\hbar}{L^2} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx = -\frac{i\hbar}{L^2} \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{n\pi x}{L}, dt = \frac{n\pi}{L} dx \\ x = 0 \Rightarrow t = 0, x = L \Rightarrow t = n\pi \end{array} \right\} = \\ &= -\frac{i\hbar}{\pi L} \int_0^{n\pi} \sin t \cos t dt = \frac{i\hbar}{4\pi L} \cos t \Big|_0^{n\pi} = 0. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Z równania (3.42) wynika, że funkcja $|n\rangle$ nie jest funkcją własną operatora pędu. Korzystając jednak z zależności

$$\sin \phi = -\frac{i}{2} (e^{i\phi} - e^{-i\phi}), \quad (3.44)$$

można tę funkcję zapisać w postaci kombinacji liniowej funkcji własnych tego operatora:

$$|n\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}L} \left(e^{\frac{in\pi x}{2L}} - e^{-\frac{in\pi x}{2L}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n_+\rangle - |n_-\rangle), \quad (3.45)$$

zachodzi bowiem

$$\begin{cases} \hat{p}_x |n_+\rangle = \frac{n\hbar}{2L} |n_+\rangle \\ \hat{p}_x |n_-\rangle = -\frac{n\hbar}{2L} |n_-\rangle \end{cases}. \quad (3.46)$$

Zatem pomiar pędu cząstki w pudle da wynik $\frac{n\hbar}{2L}$ z prawdopodobieństwem wynoszącym $\left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}$, zaś wynik $-\frac{n\hbar}{2L}$ — z prawdopodobieństwem $\left| -\frac{1}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}$, stąd średnia z pomiarów wyniesie 0. Jest to zgodne z klasycznym obrazem cząstki poruszającej się od jednej ścianki do drugiej i odbijającej się bez strat energii od tych ścianek. Cząstka taka połowę czasu porusza się w prawo, połowę — w lewo. W przeciwieństwie do cząstki swobodnej (3.23), funkcja cząstki w pudle jest zawsze kombinacją (3.45), cząstka w pudle odbija się bowiem od ścian studni i porusza się w obie strony.

3.2.2 Przypadek dwuwymiarowy

Cząstka zamknięta jest w pudle dwuwymiarowym:

$$V(x; y) = \begin{cases} 0, & (x; y) \in A = \langle 0; L_1 \rangle \times \langle 0; L_2 \rangle \\ \infty, & (x; y) \in A' \end{cases}. \quad (3.47)$$

Rozumując analogicznie jak w przypadku dwuwymiarowym dochodzimy do wniosku, że funkcja falowa cząstki nie znika tylko w obszarze A . Równanie Schrödingera w tym obszarze ma postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x; y) = E\psi(x; y). \quad (3.48)$$

Ćwiczenie 3.6 Wykazać, że jeśli hamiltonian $\hat{H}$ daje się przedstawić w postaci sumy hamiltonianów $\hat{H}_1$ i $\hat{H}_2$ zależnych odpowiednio od zmiennych x i y , to wówczas funkcję falową układu można zapisać jako

$$\psi(x; y) = X(x)Y(y), \quad (3.49)$$

zas energię jako

$$E = E_1 + E_2, \quad (3.50)$$

gdzie

$$\hat{H}_1 X(x) = E_1 X(x) \quad (3.51)$$

i

$$\hat{H}_2 Y(y) = E_2 Y(y). \quad (3.52)$$

Rozwiązanie 3.6 Rozpisujemy równanie Schrödingera układu:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(x; y) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)X(x)Y(y) = Y(y)\hat{H}_1 X(x) + X(x)\hat{H}_2 Y(y) = \\ &= E_1 X(x)Y(y) + E_2 X(x)Y(y) = (E_1 + E_2)X(x)Y(y) = E\psi(x; y). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Ponieważ hamiltonian występujący w równaniu (3.48) jest sumą operatorów zależnych wyłącznie od współrzędnych x lub y , stąd, korzystając z zależności (3.51) i (3.52), równanie (3.48) można przedstawić w postaci

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_1 X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_2 Y(y) \end{cases}, \quad (3.54)$$

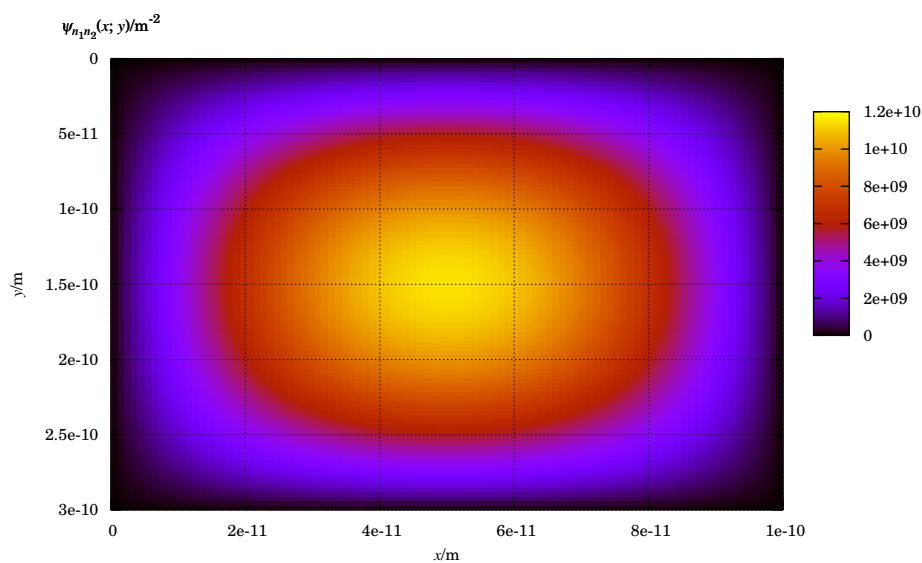
przy czym każde z równań układu (3.54) ma postać taką, jak funkcja (3.34). Tak więc funkcja falowa cząstki w pudle dwuwymiarowym ma postać

$$\psi_{n_1 n_2}(x; y) = \frac{2}{\sqrt{L_1 L_2}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2}, \quad (3.55)$$

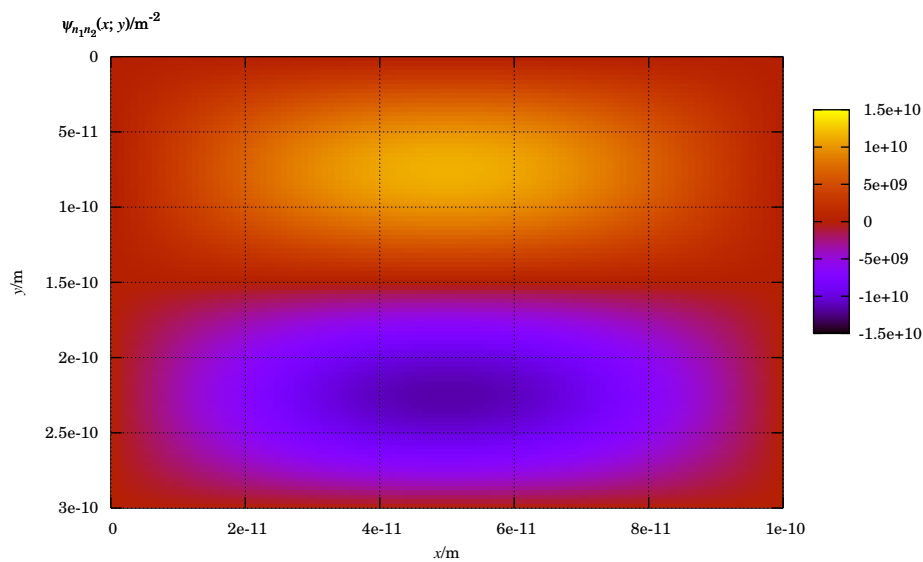
a jej energia dana jest wzorem

$$E_{n_1 n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}, \quad (3.56)$$

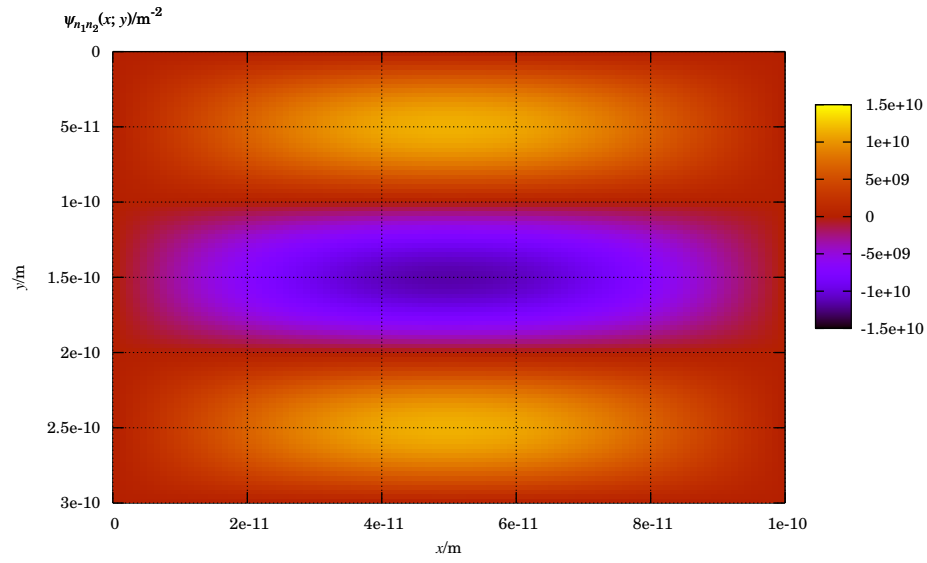
gdzie $n_1, n_2 \in \mathbb{N}$. W notacji braketowej Diraca funkcję falową stanu opisanego liczbami kwantowymi n_1 i n_2 oznacza się jako $|n_1 n_2\rangle$. Na rysunkach 3.3–3.8 przedstawiono wykresy funkcji falowych dla kilku stanów $|n_1 n_2\rangle$ elektronu znajdującego się w studni o wymiarach $L_1 = 1 \text{ Å}$ i $L_2 = 2 \text{ Å}$.



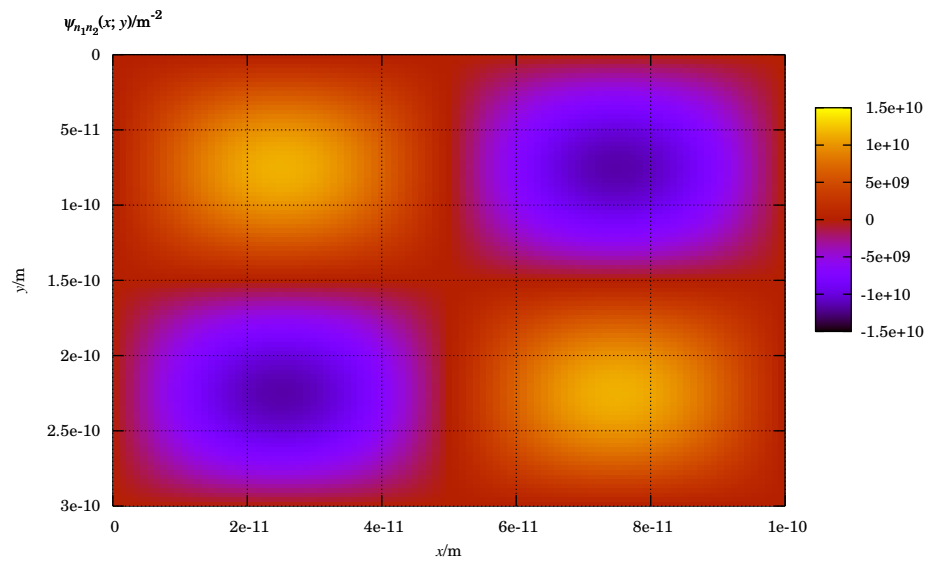
Rysunek 3.3: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 1$ i $n_2 = 1$



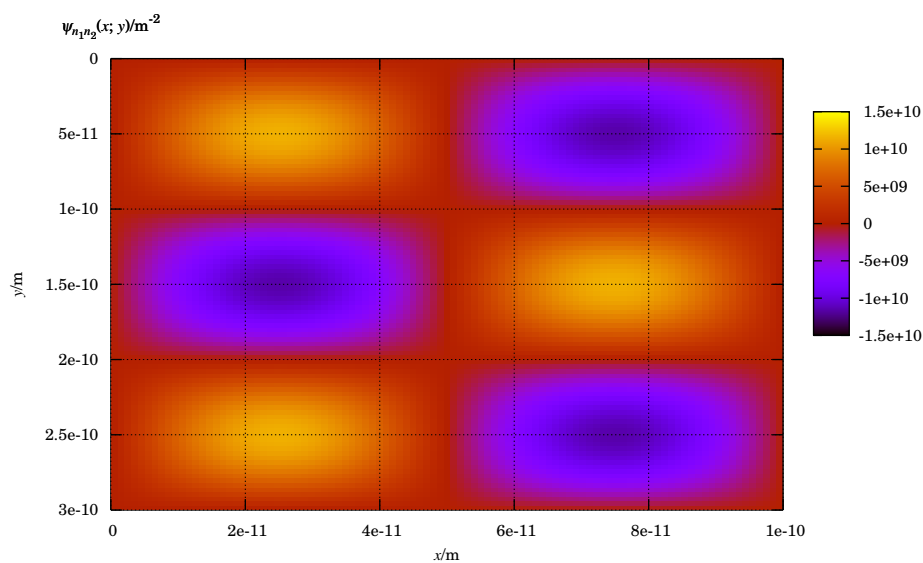
Rysunek 3.4: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 1$ i $n_2 = 2$



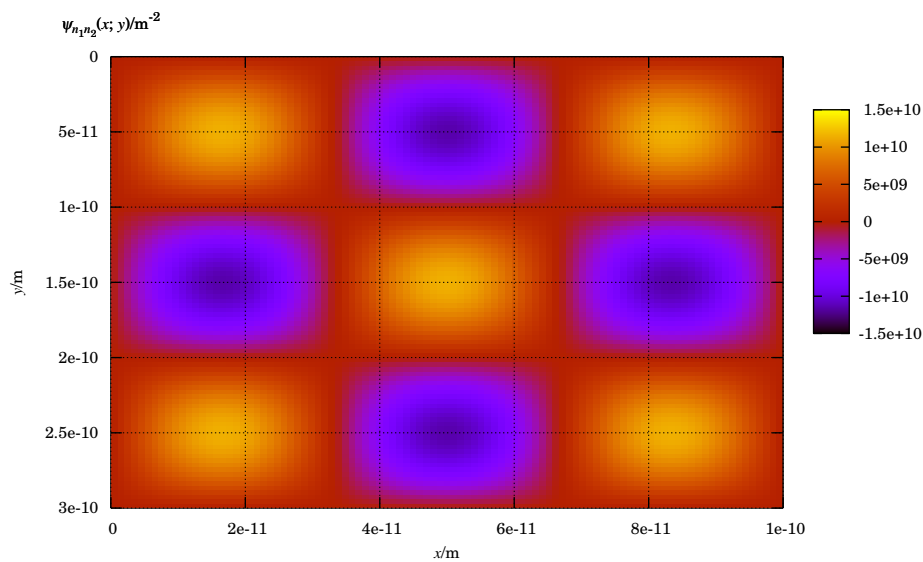
Rysunek 3.5: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 1$ i $n_2 = 3$



Rysunek 3.6: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 2$ i $n_2 = 2$



Rysunek 3.7: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 2$ i $n_2 = 3$



Rysunek 3.8: Postać funkcji falowej dla cząstki w dwuwymiarowym pudle potencjału dla $n_1 = 3$ i $n_2 = 3$

Widać wyraźnie, jak w miarę wzrostu liczb kwantowych n_1 i n_2 rośnie liczba płaszczyzn węzłowych. Gdy cząstka znajduje się w pudle kwadratowym ($L_1 = L_2 = L$), wówczas wyrażenie na energię przyjmuje postać

$$E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2}. \quad (3.57)$$

Jak łatwo zauważyć, stanom $|n_1 n_2\rangle$ i $|n_2 n_1\rangle$ odpowiada ta sama energia dana wzorem (3.57) i jeśli $n_1 \neq n_2$, to stan o tej energii jest *podwójnie zdegenerowany*. W ogólności degeneracja jest związana z symetrią układu i rośnie wraz ze wzrostem tejże symetrii. W naszym przypadku widać, że degeneracja opisana przed chwilą nie wystąpiłaby w przypadku pudła niekwadratowego ($L_1 \neq L_2$).

3.2.3 Cząstka na okręgu

Ruch cząstki odbywa się po okręgu o promieniu R , danym równaniem $x^2 + y^2 = R^2$. Ruch ten jest wymuszony potencjałem

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & x^2 + y^2 = R^2, \\ \infty, & x^2 + y^2 \neq R^2. \end{cases} \quad (3.58)$$

Przypadek ten najwygodniej jest rozpatrzyć w biegunowym układzie współrzędnych,

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi, \\ y = r \sin \varphi. \end{cases} \quad (3.59)$$

Musimy znaleźć postać laplasjanu

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (3.60)$$

w biegunowym układzie współrzędnych. Ponieważ kąt $\varphi \in [0, 2\pi)$ nie daje się wyrazić jednoznacznie przy użyciu którejs z odwrotnych funkcji trygonometrycznych, korzystając z (3.59) wyznaczamy najpierw pochodne

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} \quad (3.61)$$

$$= \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} \quad (3.62)$$

i

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} \quad (3.63)$$

$$= -r \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y}. \quad (3.64)$$

Po prostych przekształceniach, z równań (3.62) i (3.64) dostajemy

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{cases} \quad (3.65)$$

a następnie

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (3.66)$$

Potencjał (3.58) nie pozwala cząstce opuścić okręgu, zatem laplasjan przyjmuje postać

$$\Delta_{\mathbf{r}}|_{r=R} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (3.67)$$

zaś funkcja falowa zależy tylko od kąta φ . Równanie Schrödingera dla naszego problemu ma więc postać

$$-\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{d^2\psi(\varphi)}{d\varphi^2} = E\psi(\varphi). \quad (3.68)$$

Wprowadzając wielkość

$$k^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}, \quad (3.69)$$

gdzie

$$I = mR^2 \quad (3.70)$$

jest momentem bezwładności cząstki, równanie (3.68) przyjmuje postać

$$\frac{d^2\psi(\varphi)}{d\varphi^2} = -k^2\psi(\varphi), \quad (3.71)$$

skąd uzyskujemy

$$\psi(\varphi) = Ae^{ik\varphi} + Be^{-ik\varphi}. \quad (3.72)$$

Ponieważ cząstka porusza się po okręgu, musi być spełniony warunek periodyczności, tzn.

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi). \quad (3.73)$$

Inaczej mówiąc, funkcja $\psi(\varphi)$ musi być jednowartościowa. Z zależności (3.72) i (3.73) wynika

$$k \in \mathbb{Z}. \quad (3.74)$$

Ponieważ cząstka porusza się po okręgu w płaszczyźnie xy , jej moment pędu ma tylko składową zętową. Operator tej składowej we współrzędnych biegunowych łatwo z zależności (2.1) i (3.65):

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3.75)$$

Ponieważ zachodzi

$$\hat{l}_z e^{\pm ik\varphi} = \pm k\hbar e^{\pm ik\varphi}, \quad (3.76)$$

widzimy, że funkcja (3.72) jest kombinacją funkcji opisujących ruch cząstki w przeciwnych kierunkach. Mamy więc do czynienia z sytuacją analogiczną jak w przypadku cząstki swobodnej (3.23). Cząstka w ruchu po okręgu nie zmienia kierunku poruszania, zatem jej stan opisany jest jedną z dwóch funkcji

$$|k_{\pm}\rangle \equiv \psi_{\pm}(\varphi) = A_{\pm} e^{\pm ik\varphi}. \quad (3.77)$$

Z warunku normalizacji

$$\int_0^{2\pi} |\psi_{\pm}(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \quad (3.78)$$

uzyskujemy

$$|k_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm ik\varphi}. \quad (3.79)$$

Stanom $|k_+\rangle$ i $|k_-\rangle$, zgodnie z (3.69), odpowiada energia

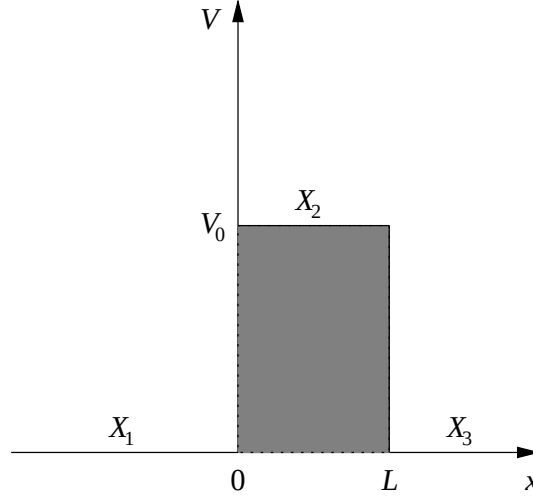
$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2I}, \quad (3.80)$$

zatem stany te mają tę samą energię. Stan o energii E_k jest dwukrotnie zdegenerowany.

W przeciwieństwie do cząstki swobodnej, energia cząstki na okręgu jest skwantowana i przyjmuje tylko ściśle określone wielkości, dane wzorem (3.80).

3.3 Efekt tunelowy

Cząstka o masie m porusza się z energią kinetyczną E w jednym wymiarze wzdłuż osi x od strony ujemnych wartości x i po drodze napotyka na próg potencjału o wysokości V_0 , przedstawiony na rysunku 3.9. Potencjał ten opisany jest równaniem



Rysunek 3.9: Bariera potencjału

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0, & x \in A = \langle 0; L \rangle \\ 0, & x \in A' \end{cases}, \quad (3.81)$$

więc jego wysokość i szerokość wynoszą odpowiednio V_0 i L .

3.3.1 $E < V_0$

Rozważmy najpierw przypadek, gdy cząstka ma energię mniejszą od wysokości bariery potencjału, $E < V_0$. Klasycznie cząstka powinna odbić się od bariery. W mechanice kwantowej jednak możliwe jest wniknięcie cząstki w obszar bariery, a nawet przejście przez barierę, czyli tzw. *tunelowanie*! Podzielmy os x na trzy obszary: $X_1 = (-\infty; 0)$, $X_2 = \langle 0; L \rangle$ i $X_3 = (L; \infty)$. Równanie Schrödingera w obszarach X_1 i X_2 ma postać taką, jak dla cząstki swobodnej, więc ma takie same rozwiązania. Ponieważ jednak w obszarze X_3 cząstka może znaleźć się jedynie na skutek tunelowania przez schodek potencjału, może tam poruszać się wyłącznie w prawo, zatem część funkcji (3.14) opisująca cząstkę poruszającą się w prawo nie występuje w funkcji falowej dla obszaru X_3 . Z kolei w obszarze X_2 równanie Schrödingera ma postać

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \psi_2(x) = E \psi_2(x), \quad (3.82)$$

co można zapisać jako

$$\frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi_2(x). \quad (3.83)$$

Zatem funkcje falowe dla obszarów X_1 , X_2 i X_3 mają odpowiednio postacie

$$\begin{cases} \psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \\ \psi_2(x) = A_2 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} \\ \psi_3(x) = A_3 e^{ikx} \end{cases}, \quad (3.84)$$

gdzie

$$\begin{cases} k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \end{cases} . \quad (3.85)$$

Zauważmy, że

$$\psi_2(x) \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \infty \quad (3.86)$$

z uwagi na pierwszy człon funkcji $\psi_2(x)$, jednakże w przypadku bariery o skończonej długości człon ten jest fizyczny.

Funkcja falowa cząstki oraz jej pierwsza pochodna muszą być ciągłe w całej dziedzinie (czyli w $\mathbb{R}$), w szczególności zaś — na granicach obszarów. Warunki te, czyli warunki zszycia, mają postać:

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \psi'_1(0) = \psi'_2(0) \end{cases} , \quad (3.87)$$

oraz

$$\begin{cases} \psi_2(L) = \psi_3(L) \\ \psi'_2(L) = \psi'_3(L) \end{cases} . \quad (3.88)$$

Z (3.87) otrzymujemy

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \\ A_1 - B_1 = -\frac{i\kappa}{k}(A_2 - B_2) \end{cases} , \quad (3.89)$$

więc

$$\begin{cases} A_1 = \frac{1}{2} \left(A_2 + B_2 - \frac{i\kappa}{k}(A_2 - B_2) \right) \\ B_1 = \frac{1}{2} \left(A_2 + B_2 + \frac{i\kappa}{k}(A_2 - B_2) \right) \end{cases} , \quad (3.90)$$

zaś z (3.88) mamy

$$\begin{cases} A_2 e^{\kappa L} + B_2 e^{-\kappa L} = A_3 e^{ikL} \\ A_2 e^{\kappa L} - B_2 e^{-\kappa L} = \frac{ik}{\kappa} A_3 e^{ikL} \end{cases} , \quad (3.91)$$

skąd

$$\begin{cases} A_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{ik}{\kappa} \right) A_3 e^{(ik-\kappa)L} \\ B_2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{ik}{\kappa} \right) A_3 e^{(ik+\kappa)L} \end{cases} . \quad (3.92)$$

Łącznie mamy więc cztery równania: (3.90) i (3.92) i pięć niewiadomych. Prawdopodobieństwo, że w obszarze X_1 cząstka porusza się w kierunku bariery jest proporcjonalne do $|A_1|^2$, a prawdopodobieństwo, że w obszarze X_3 cząstka oddala się od bariery — do $|A_3|^2$ (wynika to z postaci funkcji falowej; w obszarze X_1 jej składowa opisująca ruch cząstki w kierunku bariery to $A_1 e^{ikx}$, stąd prawdopodobieństwo wystąpienia cząstki w tym stanie jest proporcjonalne do $|A_1|^2$; podobnie jest w obszarze X_3 . Tak więc wielkość

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \quad (3.93)$$

jest prawdopodobieństwem przejścia (*transmisji*) cząstki przez barierę potencjału. Z postaci równań (3.90) i (3.92) wynika, że łatwiej nam będzie wyznaczyć odwrotny stosunek, tj. $\frac{A_1}{A_3}$. Oznaczmy teraz odpowiednimi małymi literami stosunki współczynników do A_3 , więc np.

$$b_1 = \frac{B_1}{A_3}, \quad (3.94)$$

itp., przy czym oczywiście $a_3 = 1$ i

$$T = \frac{1}{|a_1|^2}. \quad (3.95)$$

Stosując powyższą konwencję, z warunków (3.90) i (3.92) uzyskujemy

$$a_1 = \left(\cosh \kappa L + \frac{i}{2} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right) \sinh \kappa L \right) e^{ikL}. \quad (3.96)$$

Zatem

$$|a_1|^2 = a_1 a_1^* = \cosh^2 \kappa L + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2 \kappa L. \quad (3.97)$$

Wprowadzając wielkość

$$\alpha = \frac{E}{V_0} \quad (3.98)$$

oraz korzystając z jedyńki hiperbolicznej,

$$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1, \quad (3.99)$$

uzyskujemy

$$|a_1|^2 = 1 + \frac{\sinh^2 \kappa L}{4\alpha(1-\alpha)}. \quad (3.100)$$

Wprowadzając dodatkowo bezwymiarową wielkość

$$\beta = \frac{\sqrt{2mV_0}L}{\hbar}, \quad (3.101)$$

otrzymujemy ostatecznie,

$$T = \left(1 + \frac{\sinh^2 \sqrt{1-\alpha}\beta}{4\alpha(1-\alpha)} \right)^{-1}. \quad (3.102)$$

Obliczymy teraz współczynnik prawdopodobieństwa odbicia się cząstki od bariery potencjału. Ponieważ prawdopodobieństwo oddalania się cząstki od bariery w obszarze X_1 jest proporcjonalne do $|B_1|^2$, stąd współczynnik odbicia dany jest wzorem

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2. \quad (3.103)$$

Z warunków (3.90) i (3.92) uzyskujemy

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh \kappa L}{(k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa L + 2ik\kappa \cosh \kappa L}, \quad (3.104)$$

i, jak poprzednio, wygodniej będzie nam wyznaczyć odwrotną wielkość:

$$\frac{A_1}{B_1} = \frac{k^2 - \kappa^2}{k^2 + \kappa^2} + \frac{2ik\kappa}{k^2 + \kappa^2} \coth \kappa L = \quad (3.105)$$

$$= 2\alpha - 1 + 2i\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \coth \kappa L. \quad (3.106)$$

Ostatecznie,

$$R = \left(1 + \frac{4\alpha(1-\alpha)}{\sinh^2 \sqrt{1-\alpha}\beta} \right)^{-1}. \quad (3.107)$$

Na zakończenie sprawdzimy jeszcze, czy cząstka nie zatrzymuje się wewnątrz bariery. Prawdopodobieństwo ugrzęźnięcia w barierze wynosi oczywiście

$$S = 1 - (T + R). \quad (3.108)$$

Nietrudno zauważyć, że

$$(1+u)^{-1} + (1+u^{-1})^{-1} \equiv 1, \quad (3.109)$$

skąd natychmiast dostajemy

$$S = 0. \quad (3.110)$$

Tak więc cząstka nie zatrzymuje się w barierze.

Wykreślmy jeszcze zależność funkcji falowej od położenia cząstki dla rozpatrywanego przypadku. Ponieważ nie mamy do czynienia ze stanem związanym, funkcja falowa nie znika w nieskończoności i nie możemy jej unormować. Przyjmijmy arbitralnie

$$A_1 \equiv 1. \quad (3.111)$$

Do wykreślenia potrzebne nam będą wielkości

$$\begin{cases} \frac{k}{\kappa} = \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \\ kL = \sqrt{\alpha}\beta \\ \kappa L = \sqrt{1-\alpha}\beta \\ kx = \sqrt{\alpha}\tilde{x} \\ \kappa x = \sqrt{1-\alpha}\tilde{x} \\ \tilde{x} = \frac{x}{L} \end{cases}. \quad (3.112)$$

Z zależności (3.106) dostajemy

$$B_1 = \left(2\alpha - 1 + 2i\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \coth \sqrt{1-\alpha}\beta\right)^{-1}. \quad (3.113)$$

Z równania (3.96) otrzymujemy

$$A_3 = \left(\cosh \sqrt{(1-\alpha)}\beta + \frac{i}{2} \left(\sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha}} - \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \right) \sinh \sqrt{(1-\alpha)}\beta \right)^{-1} e^{-i\sqrt{\alpha}\beta} \quad (3.114)$$

Współczynniki funkcji falowej w obszarze X_2 mają postać (3.92):

$$\begin{cases} A_2 = \frac{1}{2} \left(1 + i\sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \right) A_3 e^{i\sqrt{\alpha}\beta} e^{-\sqrt{1-\alpha}\beta} \\ B_2 = \frac{1}{2} \left(1 - i\sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \right) A_3 e^{i\sqrt{\alpha}\beta} e^{\sqrt{1-\alpha}\beta} \end{cases}, \quad (3.115)$$

Wykres części rzeczywistej i zespolonej funkcji falowej przedstawiono na rys. 3.10, zaś wykres kwadratu modułu funkcji falowej — na rys. 3.11

3.3.2 $E > V_0$

Rozważmy teraz przypadek $E > V_0$. Rozwiązania równania Schrödingera dla tego przypadku mają postać (3.84) z tym, że

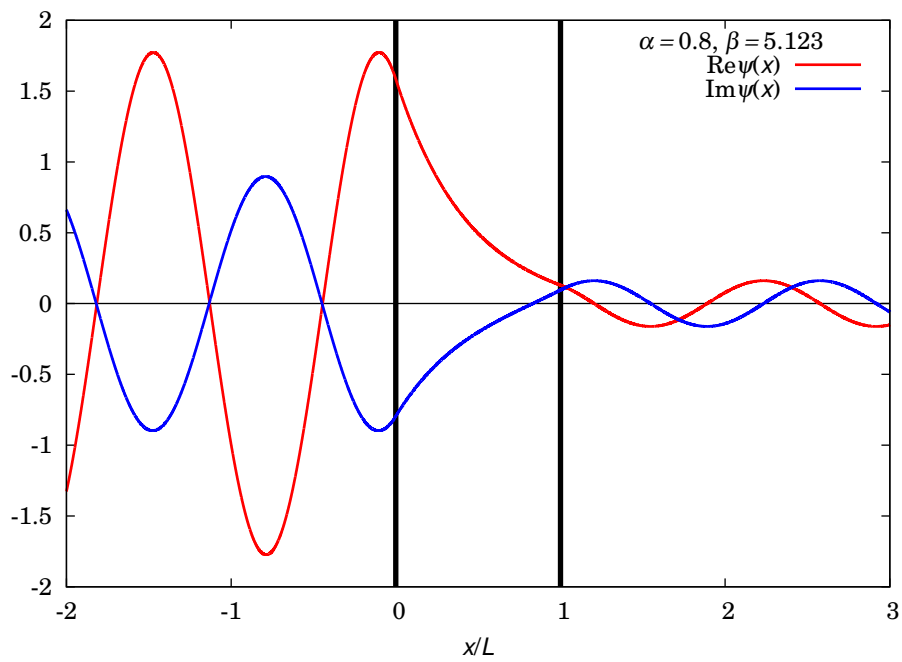
$$\mathbb{C} \ni \kappa = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{-2m(V_0 - E)}}{\hbar} = \sqrt{-1} \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i\tilde{\kappa}, \quad \tilde{\kappa} \in \mathbb{R}. \quad (3.116)$$

Wyrażenie (3.102) jest więc słuszne także dla rozpatrywanego przypadku, ale wygodniej zapisać je korzystając z wielkości rzeczywistych. Korzystając z zależności

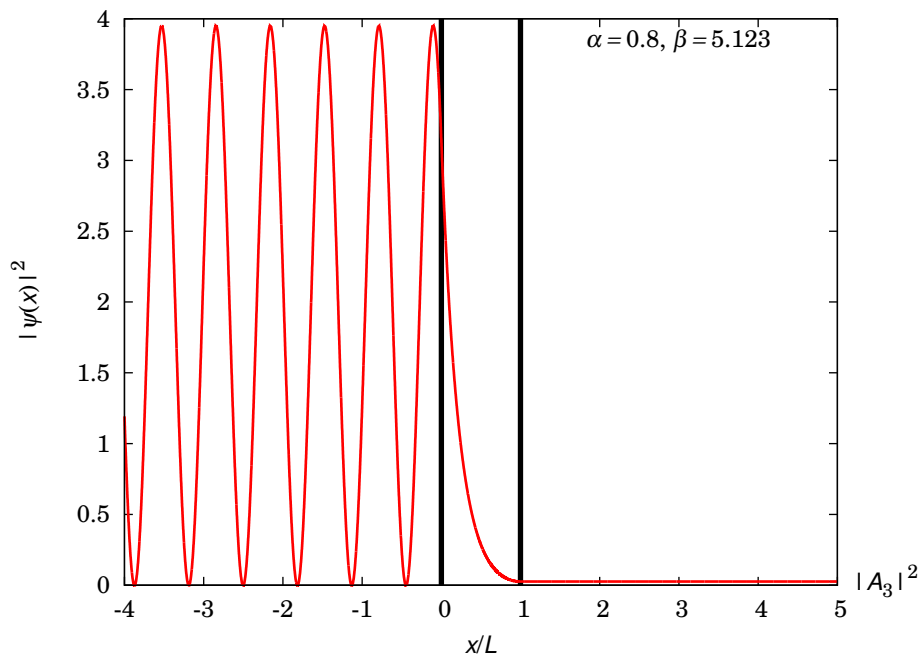
$$\sinh ix = i \sin x, \quad (3.117)$$

uzyskujemy

$$T = \left(1 + \frac{\sin^2 \sqrt{\alpha-1}\beta}{4\alpha(\alpha-1)} \right)^{-1}. \quad (3.118)$$



Rysunek 3.10: Część rzeczywista i zespolona funkcji falowej elektronu padającego na barierę o wymiarach $V_0 = 1$ eV i $L = 10$ Å.



Rysunek 3.11: Kwadrat modułu funkcji falowej elektronu padającego na barierę o wymiarach $V_0 = 1$ eV i $L = 10$ Å. Dla $x > L$, $|\psi(x)|^2 = |A_3|^2$.

3.3.3 $E = V_0$

Do rozpatrzenia pozostaje jeszcze szczególny przypadek $E = V_0$. Dla tej sytuacji funkcja falowa w obszarze X_2 spełnia równanie

$$\psi_2''(x) = 0, \quad (3.119)$$

a więc

$$\psi_2(x) = A_2x + B_2. \quad (3.120)$$

Warunki zszycia (3.87) prowadzą do zależności

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = B_2 \\ A_1 - B_1 = -\frac{i}{k}A_2 \end{cases}, \quad (3.121)$$

skąd

$$\begin{cases} A_1 = \frac{1}{2} \left(B_2 - \frac{i}{k}A_2 \right) \\ B_1 = \frac{1}{2} \left(B_2 + \frac{i}{k}A_2 \right) \end{cases}, \quad (3.122)$$

z kolei z warunków (3.88) uzyskujemy

$$\begin{cases} A_2L + B_2 = A_3e^{ikL} \\ A_2 = ikA_3e^{ikL} \end{cases}, \quad (3.123)$$

skąd

$$B_2 = (1 - ikL)A_3e^{ikL}. \quad (3.124)$$

Stosując konwencję taką, jak w poprzednich przypadkach, z zależności (3.122), (3.123) (3.124) dostajemy

$$a_1 = \left(1 - \frac{ikL}{2} \right) e^{ikL}, \quad (3.125)$$

i ostatecznie

$$\boxed{T = \frac{4}{\beta^2 + 4}}. \quad (3.126)$$

Korzystając z (3.103), (3.122) oraz (3.123) uzyskujemy wyrażenie na współczynnik odbicia dla tego przypadku,

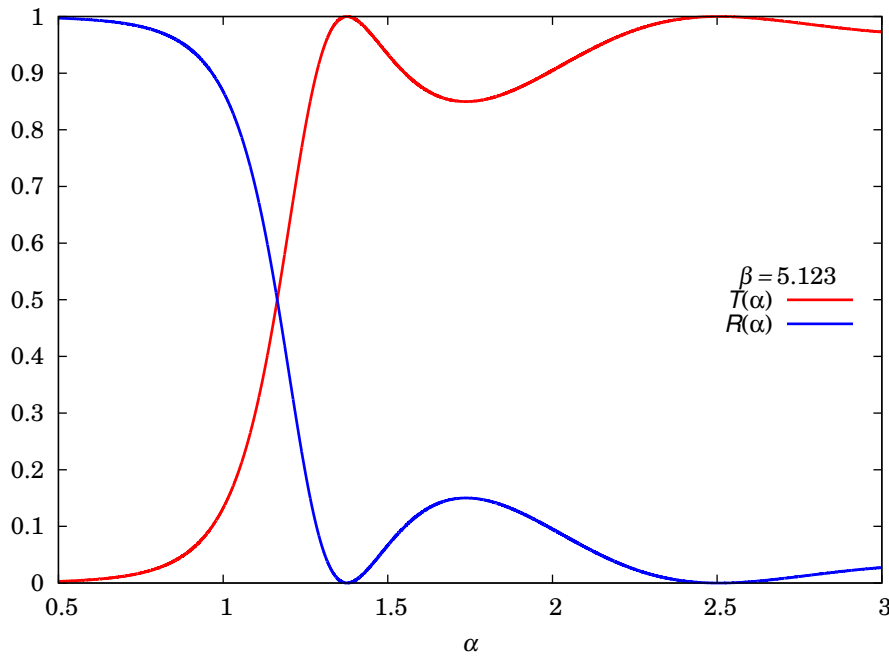
$$\boxed{R = \frac{\beta^2}{\beta^2 + 4}}, \quad (3.127)$$

zatem ponownie współczynnik grzeźnięcia w barierze jest zerowy, $S = 0$.

Podsumowując, zależność współczynnika przejścia od stosunku energii do wysokości bariery jest dana funkcją

$$T(\alpha) = \begin{cases} \left(1 + \frac{\sinh^2 \sqrt{1-\alpha}\beta}{4\alpha(1-\alpha)} \right)^{-1}, & \alpha \in (0; 1) \\ \frac{4}{\beta^2 + 4}, & \alpha = 1 \\ \left(1 + \frac{\sin^2 \sqrt{\alpha-1}\beta}{4\alpha(\alpha-1)} \right)^{-1}, & \alpha > 1 \end{cases}. \quad (3.128)$$

Na rysunku 3.12 przedstawiono przykładową zależność współczynników przejścia i odbicia w zależności od energii padającej cząstki.



Rysunek 3.12: Współczynniki przejścia i odbicia dla elektronu padającego na barierę o wymiarach $V_0 = 1$ eV i $L = 10$ Å.

3.4 Oscylator harmoniczny

3.4.1 Obraz klasyczny oscylatora harmonicznego

Oscylator harmoniczny to punkt wykonujący drgania wokół położenia równowagi pod wpływem siły proporcjonalnej do wychylenia i skierowanej zawsze do punktu równowagi. Siła działająca na ten punkt spełnia więc prawo Hooke'a:

$$\mathbf{F} = -k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e), \quad (3.129)$$

gdzie $\mathbf{r}_e$ oznacza położenie równowagi. Ograniczając nasze rozważania do przypadku jednowymiarowego i zakładając $x_e = 0$, równanie (3.129) przybiera postać

$$F = -kx. \quad (3.130)$$

Korzystając ze związku energii potencjalnej z siłą:

$$F = -\frac{dV}{dx}, \quad (3.131)$$

i zakładając, że energia potencjalna jest zerowa dla zerowego wychylenia z położenia równowagi, otrzymujemy

$$V = \frac{kx^2}{2}. \quad (3.132)$$

W ujęciu klasycznym trajektorię punktu znajdujemy przez rozwiązanie równania Newtona:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \Rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x, \quad (3.133)$$

gdzie

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.134)$$

Równanie (3.133) ma rozwiązanie ogólne postaci

$$x(t) = ae^{i\omega t} + be^{-i\omega t}. \quad (3.135)$$

Zakładając

$$x(0) = 0 \Leftrightarrow a + b = 0, \quad (3.136)$$

otrzymujemy

$$x(t) = a(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = A \sin \omega t, \quad (3.137)$$

gdzie $A = 2ia$ jest amplitudą drgań oscylatora. Łącząc (3.132) i (3.137), otrzymujemy wyrażenie na energię potencjalną oscylatora w funkcji czasu:

$$V = \frac{1}{2}kA^2 \sin^2 \omega t. \quad (3.138)$$

Energię kinetyczną oscylatora klasycznego obliczamy z zależności

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega t. \quad (3.139)$$

Zatem energia całkowita oscylatora klasycznego wynosi

$$E = T + U = \frac{kA^2}{2} \quad (3.140)$$

i, jak widać, może przyjmować dowolne wartości.

3.4.2 Obraz kwantowy oscylatora harmonicznego

Znając z równania (3.132) postać energii potencjalnej jednowymiarowego oscylatora harmonicznego, możemy zapisać równanie Schrödingera dla tego układu:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right) \psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (3.141)$$

Równanie (3.141) można zapisać w zmiennych bezwymiarowych

$$\begin{cases} \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \\ \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \end{cases} \quad (3.142)$$

w postaci

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 \right) \psi(\xi) = -2\epsilon \psi(\xi). \quad (3.143)$$

Zauważmy, że

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{d\xi} - \xi \right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) &= \left(\frac{d}{d\xi} - \xi \right) \left[\frac{d\psi(\xi)}{d\xi} - \xi\psi(\xi) \right] = \frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \underbrace{\psi(\xi) + \xi \frac{d\psi(\xi)}{d\xi} - \xi \frac{d\psi(\xi)}{d\xi} - \xi^2\psi(\xi)}_{\frac{d[\xi\psi(\xi)]}{d\xi}} = \\ &= \left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 \right) \psi(\xi) + \psi(\xi). \end{aligned} \quad (3.144)$$

łącząc (3.142) i (3.144) otrzymujemy

$$\left(\frac{d}{d\xi} - \xi \right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) = (-2\epsilon + 1)\psi(\xi). \quad (3.145)$$

Przekształcenie analogiczne do (3.144) pozwala otrzymać zależność

$$\left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \psi(\xi) = (-2\epsilon - 1)\psi(\xi), \quad (3.146)$$

tak więc zachodzi

$$\left[\left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \psi(\xi) - \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \psi(\xi)\right] \psi(\xi) = 2\psi(\xi). \quad (3.147)$$

Jeśli dana funkcja $\phi_0(\xi)$ spełnia równanie własne (3.145) z wartością własną $-2\epsilon_0 + 1$, to wartość własna ϵ_x , z jaką spełnia równanie (3.146), na podstawie równania (3.147), spełnia zależność

$$-2\epsilon_0 + 1 - \epsilon_x = 2 \Rightarrow \epsilon_x = -2\epsilon_0 - 1. \quad (3.148)$$

Utwórzmy funkcję

$$\phi_1(\xi) = \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) \phi_0(\xi) \quad (3.149)$$

i sprawdźmy, z jaką wartością własną spełnia równanie (3.145):

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \phi_1(\xi) &= -\left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \phi_0(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_0 - 1) \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right) \phi_0(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_0 - 1) \phi_1(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_1 + 1) \phi_1(\xi), \end{aligned} \quad (3.150)$$

gdzie

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + 1. \quad (3.151)$$

Utwórzmy teraz funkcję

$$\phi_{-1}(\xi) = \left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \phi_0(\xi). \quad (3.152)$$

Tym razem sprawdźmy, z jaką wartością własną funkcja ta spełnia równanie (3.146):

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \phi_{-1}(\xi) &= \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} - \xi\right) \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \phi_0(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_0 + 1) \left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \phi_0(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_0 + 1) \phi_{-1}(\xi) = \\ &= (-2\epsilon_{-1} - 1) \phi_{-1}(\xi), \end{aligned} \quad (3.153)$$

gdzie

$$\epsilon_{-1} = \epsilon_0 - 1. \quad (3.154)$$

Zauważmy, że operator $\xi - \frac{d}{d\xi}$ utworzył ze stanu ϕ_0 o energii ϵ_0 stan ϕ_1 o energii $\epsilon_0 + 1$. Z kolei operator $\xi + \frac{d}{d\xi}$ działając na ϕ_0 utworzył stan ϕ_{-1} o energii $\epsilon_0 - 1$. Postępowanie to możemy powtórzyć dla funkcji ϕ_1 i ϕ_{-1} , tworząc funkcje ϕ_2 i ϕ_{-2} . W ogólności powtarzając powyższą procedurę v razy uzyskamy funkcje

$$\begin{cases} \phi_v(\xi) = \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^v \phi_0(\xi) \\ \phi_{-v}(\xi) = \left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)^v \phi_0(\xi) \end{cases}, \quad v \in \mathbb{N}, \quad (3.155)$$

o wartościach własnych

$$\begin{cases} \epsilon_v = \epsilon_0 + v \\ \epsilon_{-v} = \epsilon_0 - v \end{cases}, v \in \mathbb{N}. \quad (3.156)$$

ϵ_v i ϵ_{-v} odpowiadają stanom energetycznym oscylatora [równanie (3.142)]. Energia oscylatora nie jest ograniczona z góry, ale nie może przyjmować dowolnie małych wielkości, co jest dopuszczone w równaniu (3.156). Można zatem przyjąć, że

$$\forall_{v \in \mathbb{N}} : \epsilon_v > 0 \wedge \epsilon_{-v} = 0 \Rightarrow \forall_{v \in \mathbb{N}} : \phi_{-v}(\xi) = 0, \quad (3.157)$$

co pozwala wyznaczyć funkcję $\phi_0(\xi)$ z warunku

$$\phi_{-1}(\xi) = 0 \Leftrightarrow \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \phi_0(\xi) = 0. \quad (3.158)$$

Rozwiązaniem równania (3.158) jest funkcja gaussowska

$$\phi_0(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (3.159)$$

Ćwiczenie 3.7 Sprawdzić, czy funkcja $f(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$ jest funkcją własną operatora $\hat{a} = \left(\frac{d^2}{dx^2} - x^2 \right)$. Jeśli tak, to wyznaczyć jej wartość własną.

Rozwiązanie 3.7 Obliczamy

$$\hat{a}f(x) = \left(\frac{d^2}{dx^2} - x^2 \right) e^{-\frac{x^2}{2}} = -\frac{d}{dx} \left(x e^{-\frac{x^2}{2}} \right) - x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} = -e^{-\frac{x^2}{2}} + x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} - x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} = -f(x), \quad (3.160)$$

zatem funkcja $f(x)$ jest funkcją własną operatora $\hat{a}$ z wartością własną -1 .

Łącząc (3.143) oraz (3.160) otrzymujemy

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}. \quad (3.161)$$

Rozwiązania (3.155) oraz (3.156) można więc zapisać w postaci

$$\begin{cases} \phi_v(\xi) = \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^v e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ \epsilon_v = v + \frac{1}{2} \end{cases}, v \in \mathbb{N} \cap \{0\}. \quad (3.162)$$

W tabeli 3.1 przedstawiono postaci kilku pierwszych funkcji ϕ_v . Łatwo zauważyć, że funkcje $\phi_v(\xi)$ mają postać wielomianu zawierającego tylko parzyste bądź tylko nieparzyste potęgi ξ przemnożonego przez funkcję ϕ_0 . W ogólności funkcje

$$H_v(\xi) = e^{\frac{\xi^2}{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^v e^{-\frac{\xi^2}{2}} = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v e^{-\xi^2}}{d\xi^v} \quad (3.163)$$

to tzw. *wielomiany Hermite'a*. Można je zdefiniować jako współczynniki rozwinięcia w szereg względem zmiennej t funkcji

$$S(\xi; t) = e^{2\xi t - t^2} \quad (3.164)$$

(tak zwanej *funkcji tworzącej*). Rozwinięcie funkcji eksponencjalnej w szereg potęgowy ma postać

$$e^t = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{t^v}{v!}, \quad (3.165)$$

Tablica 3.1: Postać funkcji $\phi_v(\xi)$ dla kilku wartości v

v	$\phi_v(\xi)/e^{-\frac{\xi^2}{2}}$
0	1
1	2ξ
2	$4\xi^2 - 2$
3	$8\xi^3 - 12\xi$
4	$16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$
5	$32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$
6	$64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$
7	$128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi$

stąd wielomiany Hermite'a są zdefiniowane zależnością

$$e^{2\xi t - t^2} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{t^v}{v!}. \quad (3.166)$$

Zróżniczkujemy funkcję tworzącą (3.164) kolejno po ξ i t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\xi; t)}{\partial \xi} &= 2te^{2\xi t - t^2} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2t^{v+1}}{v!} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2(v+1)t^{v+1}}{v!(v+1)} = \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2(v+1)t^{v+1}}{(v+1)!} = \sum_{v=1}^{\infty} H_{v-1}(\xi) \frac{2vt^v}{v!}, \end{aligned} \quad (3.167)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\xi; t)}{\partial t} &= (2\xi - 2t)e^{2\xi t - t^2} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{(2\xi - 2t)t^v}{v!} = \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2\xi t^v}{v!} - \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2(v+1)t^{v+1}}{v!(v+1)} = \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2\xi t^v}{v!} - \sum_{v=1}^{\infty} H_{v-1}(\xi) \frac{2vt^v}{v!}. \end{aligned} \quad (3.168)$$

Następnie powtórzmy tę procedurę, ale dla funkcji tworzącej w postaci (3.166):

$$\frac{\partial S(\xi; t)}{\partial \xi} = \sum_{v=0}^{\infty} H'_v(\xi) \frac{t^v}{v!}, \quad (3.169)$$

$$\frac{\partial S(\xi; t)}{\partial t} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{vt^{v-1}}{v!} = \sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{t^{v-1}}{(v-1)!} = \sum_{v=-1}^{\infty} H_{v+1}(\xi) \frac{t^v}{v!}. \quad (3.170)$$

Porównując wyrazy zawierające jednakowe potęgi t :

$$\sum_{v=1}^{\infty} H_{v-1}(\xi) \frac{2vt^v}{v!} = \sum_{v=0}^{\infty} H'_v(\xi) \frac{t^v}{v!} \quad (3.171)$$

i

$$\sum_{v=0}^{\infty} H_v(\xi) \frac{2\xi t^v}{v!} - \sum_{v=1}^{\infty} H_{v-1}(\xi) \frac{2vt^v}{v!} = \sum_{v=-1}^{\infty} H_{v+1}(\xi) \frac{t^v}{v!}, \quad (3.172)$$

uzyskujemy dwie istotne własności rekurencyjne wielomianów Hermite'a:

$$\boxed{\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2vH_{v-1}(\xi)} \quad (3.173)$$

oraz

$$\boxed{H_{v+1}(\xi) = 2\xi H_v(\xi) - 2vH_{v-1}(\xi)}. \quad (3.174)$$

Wielomiany Hermite'a są ortogonalne z funkcją ważącą $e^{-\xi^2}$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_w(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \delta_{vw} 2^v v! \sqrt{\pi}. \quad (3.175)$$

Parzystość wielomianów Hermite'a jest określona przez parzystość v :

$$H_v(-\xi) = (-1)^v H_v(\xi), \quad (3.176)$$

więc H_v jest funkcją parzystą dla parzystego v , a nieparzystą — dla nieparzystego v . W tabeli 3.2 przedstawiono kilka przykładów tych wielomianów.

Tablica 3.2: Postać wielomianów Hermite'a dla kilku wartości v

v	$H_v(\xi)$
0	1
1	2ξ
2	$4\xi^2 - 2$
3	$8\xi^3 - 12\xi$
4	$16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$
5	$32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$
6	$64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$
7	$128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi$

Zatem funkcja falowa dla oscylatora harmonicznego ma postać

$$\boxed{\psi_v(x) = N_v H_v \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}}, \quad (3.177)$$

zaś dozwolone energie dana są wzorem

$$\boxed{E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)}. \quad (3.178)$$

Ćwiczenie 3.8 Znaleźć stałą normalizacyjną dla funkcji falowej jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.

Rozwiązanie 3.8 Warunek normalizacji dla funkcji (3.177) ma postać

$$N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2 \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} dx = 1. \quad (3.179)$$

Stosując podstawienie jak w równaniach (3.142)¹ i korzystając z zależności (3.175) otrzymujemy

$$N_v^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 2^v v! \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} N_v^2 = 1 \Rightarrow N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (3.180)$$

Zatem unormowana funkcja falowa ma postać

$$\psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_v \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (3.181)$$

Ćwiczenie 3.9 Obliczyć średnią wartość wychylenia z położenia równowagi jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.

Rozwiązanie 3.9 Musimy obliczyć całkę

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_v^2(x) dx = \frac{N_v^2 \hbar}{m\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_v^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \frac{N_v^2 \hbar}{m\omega} \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) \xi H_v(\xi) e^{-\xi^2} d\xi. \quad (3.182)$$

Z zależności (3.174) otrzymujemy

$$\xi H_v(\xi) = \frac{1}{2} H_{v+1}(\xi) + v H_{v-1}(\xi), \quad (3.183)$$

więc

$$\langle x \rangle = \frac{N_v^2 \hbar}{m\omega} \left[\underbrace{\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_{v+1}(\xi) e^{-\xi^2} d\xi}_0 + v \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_{v-1}(\xi) e^{-\xi^2} d\xi}_0 \right] = 0. \quad (3.184)$$

Ćwiczenie 3.10 Obliczyć średnią energię potencjalną i kinetyczną jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.

Rozwiązanie 3.10 Na podstawie równania (3.132) otrzymujemy

$$\langle V \rangle = \frac{k \langle x^2 \rangle}{2}. \quad (3.185)$$

Korzystając z zależności (3.174) i (3.175) obliczamy więc

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \psi_v^2(x) dx = N_v^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 H_v^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = N_v^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi H_v(\xi) \xi H_v(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{N_v^2 \hbar}{m\omega} \left[\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} H_{v+1}^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi + v^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} H_{v-1}^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \right] = \\ &= \frac{N_v^2 \hbar}{m\omega} \left(\frac{1}{4N_{v+1}^2} + \frac{v^2}{N_{v-1}^2} \right), \end{aligned} \quad (3.186)$$

a następnie

$$\left(\frac{N_v}{N_{v+1}} \right)^2 = \frac{2^{v+1}(v+1)!}{2^v v!} = 2(v+1) \quad (3.187)$$

¹W kolejnych obliczeniach będziemy stosować to samo podstawienie.

oraz

$$\left(\frac{N_v}{N_{v-1}}\right)^2 = \frac{2^{v-1}(v-1)!}{2^v v!} = \frac{1}{2v}. \quad (3.188)$$

Zatem

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (3.189)$$

Ponieważ $k = m\omega^2$, średnia energia potencjalna wynosi

$$\langle V \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{E_v}{2}. \quad (3.190)$$

Ponieważ energia całkowita jest funkcją własną hamiltonianu, zachodzi $\langle E_v \rangle = E_v$, a ponieważ na energię ta jest sumą energii potencjalnej i kinetycznej, więc

$$E_v = \langle V \rangle + \langle T \rangle, \quad (3.191)$$

zatem średnia wartość energii kinetycznej wynosi

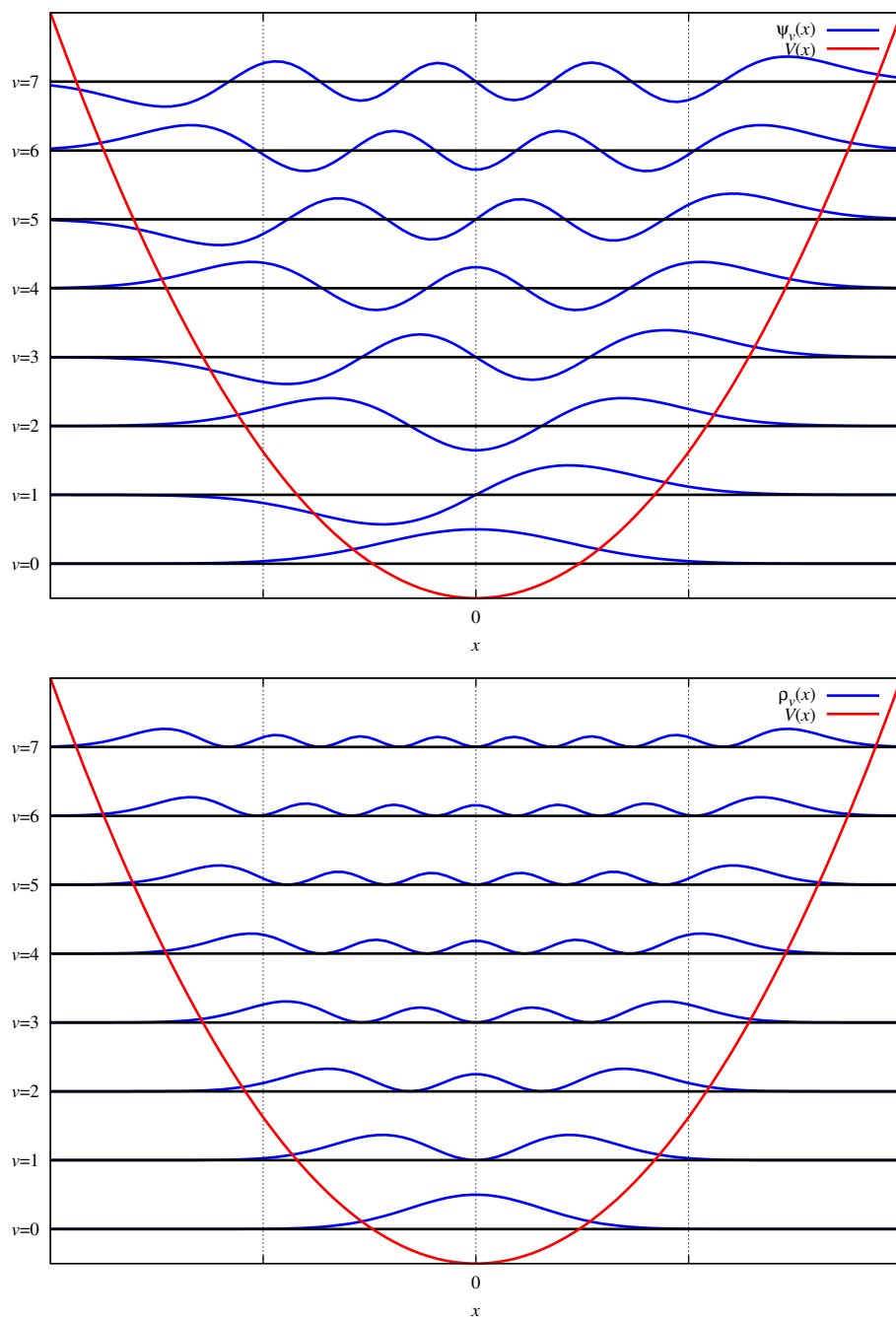
$$\langle T \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{E_v}{2}. \quad (3.192)$$

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym punkcie wynosi

$$\rho_v(x) = |\psi_v(x)|^2 = \psi_v^2(x), \quad (3.193)$$

bo funkcje falowe oscylatora harmonicznego są rzeczywiste. Na rysunku 3.13 przedstawiono osiem pierwszych funkcji falowych i odpowiadających im gęstości prawdopodobieństwa. Jak widać z rysunku 3.13, liczba węzłów funkcji falowej wzrasta z liczbą kwantową v i jest jej równa. Dla stanu podstawowego cząstka z największym prawdopodobieństwem przebywa w położeniu równowagi. Dla wyższych stanów kwantowych sytuacja jest odmienna: maksima gęstości prawdopodobieństwa przesuwają się symetrycznie w kierunku brzegów krzywej energii potencjalnej. Przypomina to przypadek klasyczny, dla którego najbardziej prawdopodobnym położeniem jest to odpowiadające maksymalnemu wychyleniu, a więc punkt zwrotu, w którym energia potencjalna jest równa energii całkowitej (i w związku z tym energia kinetyczna jest zerowa). Ale analogia nie jest pełna! W przypadku oscylatora kwantowego pojęcie wychylenia maksymalnego nie ma sensu, bowiem gęstość prawdopodobieństwa jest niezerowa dla wszystkich możliwych wychyleń z położenia równowagi. W przypadku oscylatora klasycznego wychylenie nie może przekroczyć amplitudy drgań A , bowiem dla $|x| > A$ energia potencjalna byłaby większa od energii całkowitej, a ponieważ działa zasada zachowania energii, stąd energia kinetyczna byłaby ujemna. W przypadku oscylatora kwantowego nie znamy wartości energii kinetycznej ani potencjalnej, tylko ich wartości średnie. Energia całkowita jest oczywiście wartością własną hamiltonianu, ale operatory $\hat{H}$ i $\hat{V}$ nie komutują.

Ćwiczenie 3.11 Obliczyć komutator $[\hat{H}, \hat{V}]$ dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.



Rysunek 3.13: Postać kilku pierwszych funkcji falowych i odpowiadających im gęstości prawdopodobieństwa dla oscylatora harmonicznego

Rozwiązanie 3.11 Rozważamy działanie komutatora na dowolną funkcję $f(x)$:

$$\begin{aligned}
 [\hat{H}, \hat{T}]f(x) &= [\hat{T} + \hat{V}, \hat{T}]f(x) \\
 &= [\hat{V}, \hat{T}]f(x) \\
 &= \left[\frac{kx^2}{2}, -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] f(x) \\
 &= -\frac{k\hbar^2}{4m} \left[x^2, \frac{d^2}{dx^2} \right] f(x) \\
 &= -\frac{k\hbar^2}{4m} \left(x^2 f''(x) - (x^2 f(x))'' \right) \\
 &= -\frac{k\hbar^2}{4m} \left(x^2 f''(x) - (2xf(x) + x^2 f'(x))' \right) \\
 &= \frac{k\hbar^2}{2m} \left(f(x) + 2xf'(x) \right), \tag{3.194}
 \end{aligned}$$

zatem

$$[\hat{H}, \hat{T}] = \frac{k\hbar^2}{2m} \left(1 + 2x \frac{d}{dx} \right). \tag{3.195}$$

Bardzo istotną rolę odgrywa *parzystość* funkcji falowej. W ogólnym przypadku dla v -tego stanu kwantowego funkcja falowa jest iloczynem funkcji gaussowskiej przez wielomian v -tego stopnia zawierający tylko wyrazy parzyste lub tylko nieparzyste w zależności od parzystości v . Parzystość liczby kwantowej v określa więc jednoznacznie parzystość funkcji falowej oscylatora harmonicznego:

$$\begin{cases} \psi_v(x) = \psi_v(x), & v = 2n \\ \psi_v(-x) = -\psi_v(x), & v = 2n + 1 \end{cases}, \quad n \in \mathbb{N} \cup \{0\}. \tag{3.196}$$

3.4.3 Druga kwantyzacja

Druga kwantyzacja jest alternatywnym podejściem do problemu oscylatora harmonicznego, zaproponowanym przez Paula Diraca. Jest to metoda o tyle użyteczna, że pozwala uniknąć konieczności rozwiązywania równania różniczkowego. Poza tym, metoda ta znajduje szerokie zastosowanie w mechanice kwantowej, znakomicie upraszczając szereg skomplikowanych algebraicznie problemów. Wprowadźmy operator

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right). \tag{3.197}$$

Operator ten oczywiście nie jest hermitowski, bowiem jego sprzężenie hermitowskie jest innym operatorem:

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right). \tag{3.198}$$

Naszym celem jest zapisanie hamiltonianu dla oscylatora,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \tag{3.199}$$

przy użyciu operatorów $\hat{a}$ i $\hat{a}^\dagger$. W tym celu wyznaczmy najpierw iloczyn

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger \hat{a} &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(x - \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right) \left(x + \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right) = \frac{m\omega}{2\hbar} \left[x^2 + \frac{i}{m\omega} \underbrace{(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)}_{[x;\hat{p}_x]=i\hbar} + \frac{\hat{p}_x^2}{m^2\omega^2} \right] = \\ &= \frac{\hat{p}_x^2}{2\hbar m\omega} + \frac{m\omega x^2}{2\hbar} - \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) - \frac{1}{2} = \\ &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2},\end{aligned}\tag{3.200}$$

a więc

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)}.\tag{3.201}$$

Oczywiście hamiltonian możemy także wyrazić poprzez iloczyn

$$\begin{aligned}\hat{a} \hat{a}^\dagger &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(x + \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right) \left(x - \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right) = \frac{m\omega}{2\hbar} \left[x^2 + \frac{i}{m\omega} \underbrace{(\hat{p}_x x - x \hat{p}_x)}_{[\hat{p}_x;x]=-i\hbar} + \frac{\hat{p}_x^2}{m^2\omega^2} \right] = \\ &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{3.202}$$

jako

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a} \hat{a}^\dagger - \frac{1}{2} \right)}.\tag{3.203}$$

Ćwiczenie 3.12 Obliczyć komutatory $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$, $[\hat{H}, \hat{a}]$ i $[\hat{H}, \hat{a}^\dagger]$.

Rozwiązanie 3.12 Wyznaczamy kolejne komutatory:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{m\omega}{2\hbar} \left[\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x, \hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p}_x \right]\tag{3.204}$$

$$= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(-\frac{i}{m\omega} \underbrace{[\hat{x}, \hat{p}_x]}_{i\hbar} + \frac{i}{m\omega} \underbrace{[\hat{p}_x, \hat{x}]}_{-i\hbar} \right)\tag{3.205}$$

$$= \frac{m\omega}{2\hbar} \cdot \frac{2\hbar}{m\omega}\tag{3.206}$$

$$= 1,\tag{3.207}$$

$$[\hat{H}, \hat{a}] = \hbar\omega [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}) = -\hbar\omega [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = -\hbar\omega \hat{a}\tag{3.208}$$

oraz

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a}) = \hbar\omega \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega \hat{a}^\dagger.\tag{3.209}$$

Zbierzmy dla porządku komutatory obliczone w ćwiczeniu 3.12:

$$\boxed{\begin{cases} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \\ [\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega \hat{a} \\ [\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \end{cases}}.\tag{3.210}$$

Niech $|E\rangle$ będzie stanem własnym $\hat{H}$ z wartością własną E , czyli

$$\hat{H} |E\rangle = E |E\rangle. \quad (3.211)$$

Wynikiem działania operatora, w szczególności operatora $\hat{a}$, na ten stan jest inny stan, $|P\rangle$:

$$\hat{a} |E\rangle = |P\rangle. \quad (3.212)$$

Stan doń sprzężony znajdujemy z zależności

$$(|P\rangle)^\dagger = \langle P| = \langle E| \hat{a}^\dagger. \quad (3.213)$$

Z definicji iloczynu skalarnego wynika, że

$$\langle P|P\rangle \geq 0. \quad (3.214)$$

Z zależności (3.200) i (3.211)–(3.214) uzyskujemy

$$\langle P|P\rangle = \langle E|\hat{a}^\dagger\hat{a}|E\rangle = \left\langle E \left| \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right| E \right\rangle = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \geq 0, \quad (3.215)$$

skąd mamy

$$\boxed{E \geq \frac{1}{2}\hbar\omega}. \quad (3.216)$$

Warunek (3.216) oznacza, że energia oscylatora harmonicznego nie może być mniejsza aniżeli

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (3.217)$$

Dostaliśmy więc od razu energię drgania zerowego!

Przyjrzyjmy się teraz bliżej stanowi $|P\rangle$. Sprawdźmy, korzystając z relacji komutacyjnych (3.210), czy jest to stan własny $\hat{H}$:

$$\hat{H} |P\rangle = \hat{H} \hat{a} |E\rangle = \left([\hat{H}, \hat{a}] + \hat{a} \hat{H} \right) |E\rangle = (-\hbar\omega \hat{a} + \hat{a} E) |E\rangle = (E - \hbar\omega) |P\rangle. \quad (3.218)$$

Tak więc stan $|P\rangle$ jest stanem własnym $\hat{H}$ z wartością własną $E - \hbar\omega$. W podobny sposób zbadajmy stan

$$|Q\rangle = \hat{a}^\dagger |E\rangle : \quad (3.219)$$

$$\hat{H} |Q\rangle = \hat{H} \hat{a}^\dagger |E\rangle = \left([\hat{H}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger \hat{H} \right) |E\rangle = (\hbar\omega \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger E) |E\rangle = (E + \hbar\omega) |Q\rangle. \quad (3.220)$$

A zatem stan $|Q\rangle$ jest stanem własnym $\hat{H}$ z wartością własną $E + \hbar\omega$. Możemy więc stwierdzić, że operatory $\hat{a}$ i $\hat{a}^\dagger$ działając na stany własne $\hat{H}$ tworzą stany własne tegoż operatora o energii odpowiednio niższej i wyższej, o $\hbar\omega$, od energii stanu wyjściowego. Wiemy już, że energia oscylatora jest ograniczona od dołu — nie może być niższa niż energia drgań zerowych. Oznaczmy stan o tej energii przez $|0\rangle$:

$$\hat{H} |0\rangle = E_0 |0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega |0\rangle. \quad (3.221)$$

Założmy, że stan ten jest unormowany (możemy to zrobić bez starty ogólności naszych rozważań, bo jeśli $|0\rangle$ jest stanem własnym $\hat{H}$, to jest nim także stan $\alpha |0\rangle$, $\alpha \in \mathbb{C}$):

$$\langle 0|0\rangle = 1. \quad (3.222)$$

Z równań (3.218) i (3.220) wiemy też, że poziomy oscylatora są równoodległe na skali energii. Utwórzmy teraz stan

$$|E_1\rangle = \hat{a}^\dagger |0\rangle. \quad (3.223)$$

Na podstawie (3.220) i (3.221) wiemy, że energia tego stanu wynosi

$$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega. \quad (3.224)$$

Powyższą procedurę możemy powtarzać uzyskując stany o coraz większej energii. Po n -tym kroku uzyskamy stan

$$|E_n\rangle = (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (3.225)$$

o energii

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.226)$$

Chcemy jednak, by uzyskiwane przez nas stany były unormowane. Uzyskujemy to mnożąc uzyskane stany przez stałą normalizacyjną:

$$|n\rangle = N_n |E_n\rangle = N_n (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (3.227)$$

W ten sposób uzyskaliśmy dozwolone energie stanów oscylatora (czyli *drabinkę* poziomów energetycznych). Oczywiście stany $|n\rangle$, jako stany własne operatora $\hat{H}$, są wzajemnie ortogonalne. Ponieważ założyliśmy, że są ponadto unormowane, możemy zapisać

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}. \quad (3.228)$$

Energia oscylatora nie może być jednak ujemna — a przecież energia stanu

$$|E_{-1}\rangle = \hat{a} |0\rangle \quad (3.229)$$

powinna, zgodnie z (3.218) i (3.221), wynosić $-\frac{1}{2}\hbar\omega$, więc na pierwszy rzut oka mamy sprzeczność. Istnieje jednak wyjście z tej sytuacji. Podziałajmy operatorem $\hat{a}$ na stan $|n\rangle$ i sprzęgnijmy całą operację; jak już wiemy, stanowi $\hat{a} |n\rangle$ odpowiada energia E_{n-1} , a więc z dokładnością do stałej otrzymujemy stan $|n-1\rangle$:

$$\hat{a} |n\rangle = \beta_n |n-1\rangle \Rightarrow \langle n-1| \beta_n^* = \langle n| \hat{a}^\dagger, \quad (3.230)$$

a ponieważ stany $|n\rangle$ są unormowane, otrzymujemy

$$\langle n| \hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = \langle n-1| \beta_n^* \beta_n |n-1\rangle = |\beta_n|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |\beta_n|^2. \quad (3.231)$$

Korzystając z wyników (3.200) i (3.226) uzyskujemy

$$\langle n| \hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = \left\langle n \left| \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = n + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = n. \quad (3.232)$$

Stąd operator $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ nazywa się *operatorem liczby cząstek*:

$$\boxed{\hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = n |n\rangle}. \quad (3.233)$$

Z zależności (3.231) i (3.233) otrzymujemy

$$\beta_n = \sqrt{n}, \quad (3.234)$$

tak więc

$$\hat{a} |0\rangle = 0. \quad (3.235)$$

Operator $\hat{a}$ *anihiluje* więc stan $|0\rangle$, więc nie uzyskany stan nie ma ujemnej energii, gdyż po prostu stan taki nie istnieje — jest to właśnie wyjście z omawianej wcześniej pozornej, jak się okazało, sprzeczności.

Podobnie jak w przekształceniu (3.230) działamy teraz operatorem $\hat{a}^\dagger$ na stan $|n\rangle$ — otrzymujemy oczywiście, z dokładnością do stałej, stan $|n+1\rangle$:

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \alpha_n |n+1\rangle \Rightarrow \langle n+1 | \alpha_n^* = \langle n | \hat{a}, \quad (3.236)$$

skąd, korzystając z ortonormalności stanów oscylatora, otrzymujemy

$$\langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle = \langle n+1 | \alpha_n^* \alpha_n | n+1 \rangle = |\alpha_n|^2 \langle n+1 | n+1 \rangle = |\alpha_n|^2. \quad (3.237)$$

Korzystamy teraz z wyniku (3.202):

$$\langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle = \left\langle n \left| \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \frac{E_n}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} = n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = n+1, \quad (3.238)$$

tak więc

$$\alpha_n = \sqrt{n+1}. \quad (3.239)$$

Operatory $\hat{a}$ i $\hat{a}^\dagger$ działają więc na stan $|n\rangle$ w następujący sposób:

$$\boxed{\begin{cases} \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \\ \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \end{cases}}. \quad (3.240)$$

Są to odpowiednio *operator anihilacji* (*anihilator*) i *operator kreacji* (*kreator*).

Znajdziemy teraz ogólne wyrażenie na stan $|n\rangle$. Z zależności (3.240) dostajemy

$$\hat{a}^\dagger |n-1\rangle = \sqrt{n} |n\rangle \Rightarrow |n\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} |n-1\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n-1}} |n-2\rangle = \dots = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n-1}} \dots \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{1}} |0\rangle, \quad (3.241)$$

zatem

$$\boxed{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle}. \quad (3.242)$$

Naszym kolejnym celem jest wyrażenie operatorów $\hat{x}$, $\hat{x}^2$ i $\hat{p}_x$ w formalizmie drugiej kwantyzacji, czyli przy użyciu operatorów kreacji i anihilacji. Korzystając z równań (3.197) i (3.198) znajdujemy od razu

$$\boxed{\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)}, \quad (3.243)$$

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) = \frac{\hbar}{2m\omega} \left[\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \underbrace{\hat{a} \hat{a}^\dagger}_{\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}} + \underbrace{\hat{a}^\dagger \hat{a}}_{\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}} \right] = \frac{\hbar}{2m\omega} \left[\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \frac{2\hat{H}}{\hbar\omega} \right] \quad (3.244)$$

oraz

$$\boxed{\hat{p}_x = i\sqrt{\frac{\hbar\omega m}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)}. \quad (3.245)$$

Ćwiczenie 3.13 Obliczyć średnią wartość wychylenia z położenia równowagi, średnią wartość pędu i średnią energię potencjalną jednowymiarowego oscylatora harmonicznego przy użyciu formalizmu drugiej kwantyzacji.

Rozwiązanie 3.13 Korzystając z zależności (3.228), (3.243), (3.244) i (3.245) dostajemy

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle \right) = 0, \quad (3.246)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left\langle n \left| \hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \frac{2\hat{H}}{\hbar\omega} \right| n \right\rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{n(n-1)} \langle n | n-2 \rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle n | n+2 \rangle + 2n+1 \right) = \\ &= \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.247)$$

skąd

$$\langle V \rangle = \frac{k \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{m\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{E_n}{2}. \quad (3.248)$$

Pozostaje jeszcze wyznaczyć

$$\langle p_x \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \langle n | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | n \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \left(\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle - \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle \right) = 0. \quad (3.249)$$

W ćwiczeniu (3.13) otrzymaliśmy oczywiście takie same wyniki jak w podrozdziale 3.4.2, gdzie użyliśmy formalizmu *pierwszej kwantyzacji*. Jak widać, druga kwantyzacja znakomicie upraszcza obliczanie wartości średnich.

Zwróćmy uwagę, że używając drugiej kwantyzacji, nigdzie nie operowaliśmy jawną postacią funkcji falowej oscylatora — taka postać nie była nam w ogóle potrzebna, gdyż interesowały nas wartości oczekiwane operatorów i energie własne. Znalezienie jawnej postaci funkcji wymaga już rozwiązania równania różniczkowego, podobnie jak zrobiliśmy to w podrozdziale 3.4.2. W tym celu do równania (3.235) wstawiamy jawną postać operatora anihilacji (3.197). Oznaczając $|0\rangle = \psi_0(x)$, w wyniku tej operacji uzyskujemy równanie

$$\psi'_0(x) = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0(x), \quad (3.250)$$

którego ogólne rozwiązanie ma postać

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (3.251)$$

Pozostaje już tylko wyznaczenie stałej normalizacyjnej:

$$1 = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = |N_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar}} dx = |N_0|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \Rightarrow N_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (3.252)$$

Oznaczając $|n\rangle = \psi_n(x)$ i wstawiając jawną postać operatora kreacji (3.198) do równania (3.242) otrzymujemy wyrażenie na jawną postać funkcji falowych oscylatora harmonicznego:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}} \sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{2n+1}{4}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (3.253)$$

Oczywiście wyrażenia (3.253) oraz (3.181) są tożsame.

3.5 Rotator sztywny

3.5.1 Podstawy algebry momentu pędu

Cząstka o masie m poruszająca się z prędkością v i opisana wektorem wodzącym $\mathbf{r}$ posiada moment pędu

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times (m\mathbf{v}). \quad (3.254)$$

Zajmijmy się teraz ogólnym momentem pędu $\mathbf{j}$ danej cząstki. Niech jego składowe spełniają warunki komutacyjne takie, jak w przypadku orbitalnego momentu pędu:

$$\begin{cases} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] = i\hbar\hat{j}_z \\ [\hat{j}_y, \hat{j}_z] = i\hbar\hat{j}_x \\ [\hat{j}_z, \hat{j}_x] = i\hbar\hat{j}_y \end{cases} \quad (3.255)$$

Warunek (3.255) oznacza, że stan kwantowy układu może być opisany przez co najwyżej jedną ze składowych momentu pędu. Całkowity moment pędu wynosi oczywiście

$$\mathbf{j}^2 = j^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2. \quad (3.256)$$

Ćwiczenie 3.14 Obliczyć komutator $[\hat{j}^2, \hat{j}_x]$.

Rozwiązanie 3.14 Obliczamy

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_x] &= [\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2, \hat{j}_x] \\ &= [\hat{j}_y^2, \hat{j}_x] + [\hat{j}_z^2, \hat{j}_x] \\ &= \hat{j}_y[\hat{j}_y, \hat{j}_x] + [\hat{j}_y, \hat{j}_x]\hat{j}_y + \hat{j}_z[\hat{j}_z, \hat{j}_x] + [\hat{j}_z, \hat{j}_x]\hat{j}_z \\ &= -\hbar\hat{j}_y\hat{j}_z - i\hbar\hat{j}_z\hat{j}_y + i\hbar\hat{j}_z\hat{j}_y + i\hbar\hat{j}_y\hat{j}_z \\ &= 0. \end{aligned} \quad (3.257)$$

Co oczywiste, wynik uzyskany w ćwiczeniu (3.14) jest prawdziwy dla wszystkich składowych momentu pędu w przestrzeni izotropowej:

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_q] = 0, \quad q \in \{x; y; z\}. \quad (3.258)$$

Wobec tego można skonstruować stany $|jm\rangle$ takie, że ich funkcja falowa jest jednocześnie funkcją własną operatorów kwadratu całkowitego momentu pędu $\hat{j}^2$ i jednej z jego składowych, np. $\hat{j}_z$:

$$\begin{cases} \hat{j}^2 |jm\rangle = \lambda_j \hbar^2 |jm\rangle \\ \hat{j}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle \end{cases} \quad (3.259)$$

Wartości własne operatora hermitowskiego są liczbami rzeczywistymi, stąd wartości własne kwadratu operatora hermitowskiego są nieujemne. Zatem operator $\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 = \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2$ ma nieujemne wartości własne spełniające równanie własne

$$(\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2) |jm\rangle = (\lambda_j - m^2) \hbar^2 |jm\rangle. \quad (3.260)$$

Dla danego j musi zatem istnieć dolne i górne ograniczenie na wartości m : $m \in \langle m_{\min}; m_{\max} \rangle$. Wprowadźmy teraz operatory postaci

$$\begin{cases} \hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y \\ \hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y \end{cases} \quad (3.261)$$

Ćwiczenie 3.15 Obliczyć komutatory $[\hat{j}_z, \hat{j}_\pm]$ i $[\hat{j}_+, \hat{j}_-]$.

Rozwiązanie 3.15 Obliczamy

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_\pm] = [\hat{j}_z, \hat{j}_x] \pm i[\hat{j}_z, \hat{j}_y] = i\hbar\hat{j}_y \pm \hbar\hat{j}_x = \pm\hbar\hat{j}_\pm \quad (3.262)$$

oraz

$$[\hat{j}_+, \hat{j}_-] = [\hat{j}_x + i\hat{j}_y, \hat{j}_x - i\hat{j}_y] = -i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] + i[\hat{j}_y, \hat{j}_x] = -2i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = 2\hbar\hat{j}_z. \quad (3.263)$$

Oczywiście operatory $\hat{j}^2$ i $\hat{j}_\pm$ są przemienne:

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_\pm] = 0. \quad (3.264)$$

Rozważmy funkcję $\hat{j}_\pm |jm\rangle$. Zauważmy, że

$$\hat{j}^2 \hat{j}_\pm |jm\rangle = \hat{j}_\pm \hat{j}^2 |jm\rangle = \lambda_j \hbar^2 \hat{j}_\pm |jm\rangle \quad (3.265)$$

oraz

$$\hat{j}_z \hat{j}_\pm |jm\rangle = (\hat{j}_\pm \hat{j}_z + [\hat{j}_z, \hat{j}_\pm]) |jm\rangle = (m \pm 1)\hbar \hat{j}_\pm |jm\rangle, \quad (3.266)$$

tak więc $\hat{j}_\pm |jm\rangle$ jest funkcją własną operatora $\hat{j}^2$ z wartością własną $\lambda_j \hbar^2$ i operatora $\hat{j}_z$ z wartością własną $(m \pm 1)\hbar$. W wyniku działania operatora $\hat{j}_\pm$ na funkcję $|jm\rangle$ otrzymujemy zatem, z dokładnością do czynnika normalizacyjnego $C_\pm$, funkcję $|jm \pm 1\rangle$:

$$\hat{j}_\pm |jm\rangle = C_\pm |jm \pm 1\rangle. \quad (3.267)$$

Stąd operatory $\hat{j}_+$ i $\hat{j}_-$ to operatory podnoszący i opuszczający.

Ćwiczenie 3.16 Wyrazić iloczyny $\hat{j}_+ \hat{j}_-$ i $\hat{j}_- \hat{j}_+$ przez operatory $\hat{j}^2$ i $\hat{j}_z$.

Rozwiązanie 3.16 Rozpisujemy

$$\begin{aligned} \hat{j}_\pm \hat{j}_\mp &= (\hat{j}_x \pm i\hat{j}_y)(\hat{j}_x \mp i\hat{j}_y) \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 \mp i(\hat{j}_x \hat{j}_y - \hat{j}_y \hat{j}_x) \\ &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 \mp i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] \\ &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 \pm \hbar\hat{j}_z \\ &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z(\hat{j}_z \mp \hbar). \end{aligned} \quad (3.268)$$

Ponieważ zakres wartości, jakie może przyjmować m , jest ograniczony, stąd muszą być spełnione zależności:

$$\hat{j}_+ |jm_{\max}\rangle = 0 \quad (3.269)$$

i

$$\hat{j}_- |jm_{\min}\rangle = 0. \quad (3.270)$$

Działając na równania (3.269) i (3.270) odpowiednio operatorami $\hat{j}_-$ i $\hat{j}_+$ oraz korzystając z zależności (3.268) otrzymujemy

$$\hat{j}_- \hat{j}_+ |jm_{\max}\rangle = [\lambda_j - m_{\max}(m_{\max} + 1)]\hbar^2 |jm_{\max}\rangle \quad (3.271)$$

oraz

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- |jm_{\min}\rangle = [\lambda_j - m_{\min}(m_{\min} - 1)]\hbar^2 |jm_{\min}\rangle. \quad (3.272)$$

Łącząc (3.269), (3.270), (3.271) oraz (3.272) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \begin{cases} \lambda_j - m_{\max}(m_{\max} + 1) = 0 \\ \lambda_j - m_{\min}(m_{\min} - 1) = 0 \end{cases} &\Rightarrow m_{\max}(m_{\max} + 1) = m_{\min}(m_{\min} - 1) \Rightarrow \\ &\Rightarrow (m_{\max} + m_{\min})(m_{\max} - m_{\min} + 1) = 0, \end{aligned} \quad (3.273)$$

a ponieważ $m_{\max} \geq m_{\min}$, równanie (3.273) jest spełnione wówczas, gdy

$$m_{\max} = -m_{\min}. \quad (3.274)$$

Jak wynika z równania (3.266), kolejne wartości liczby m różnią się o 1, zatem w ogólności

$$m_{\max} - m_{\min} \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \quad (3.275)$$

co można zapisać jako

$$m_{\max} - m_{\min} = 2j, \quad j = \frac{n}{2}, \quad n \in \mathbb{N} \cup \{0\}. \quad (3.276)$$

Z równań (3.274) i (3.276) otrzymujemy

$$\begin{cases} m_{\max} = j \\ m_{\min} = -j \end{cases}, \quad (3.277)$$

zatem dla danego j , m przyjmuje $2j + 1$ wartości:

$$m \in \{-j; -j + 1; \dots; j - 1; j\}. \quad (3.278)$$

Z zależności (3.273) i (3.277) wynika, że

$$\lambda_j = j(j + 1). \quad (3.279)$$

Teraz możemy już wyznaczyć stałą normalizacyjną z równania (3.267). W tym celu, korzystając z oczywistej zależności

$$\hat{j}_{\pm}^{\dagger} = \hat{j}_{\mp} \quad (3.280)$$

sprzęgamy równanie (3.267):

$$\langle jm | \hat{j}_{\mp} = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^* \quad (3.281)$$

i obie strony tak uzyskanej zależności mnożymy skalarnie przez odpowiednie strony równania (3.267). Wykorzystując zależność (3.268) oraz ortonormalność funkcji $|jm\rangle$ otrzymujemy

$$|C_{\pm}|^2 = \langle jm | \hat{j}_{\mp} \hat{j}_{\pm} | jm \rangle = j(j + 1) - m(m \pm 1)\hbar^2, \quad (3.282)$$

więc

$$C_{\pm} = \sqrt{j(j + 1) - m(m \pm 1)}\hbar. \quad (3.283)$$

3.5.2 Funkcje falowe momentu pędu

W przypadku $j = l \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ wygodnie jest przejść z reprezentacji stanów $|jm\rangle$ w abstrakcyjnej $(2j + 1)$ -wymiarowej przestrzeni wektorowej do reprezentacji tych stanów względem konkretnego układu współrzędnych. Najdogodniejszym układem jest *sferyczny układ współrzędnych*, związany z układem kartezjańskim zależnościami:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (3.284)$$

skąd łatwo otrzymać zależności odwrotne:

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \phi = \arctan \frac{y}{x} \end{cases} \quad (3.285)$$

Ćwiczenie 3.17 Znaleźć postać operatorów $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ i $\hat{l}^2$ we współrzędnych sferycznych.

Rozwiązanie 3.17 Wyrażenia te znajdujemy korzystając z postaci tych operatorów we współrzędnych kartezjańskich, otrzymanych tak jak w ćwiczeniu (2.1):

$$\begin{cases} \hat{l}_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \hat{l}_z = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{cases} \quad (3.286)$$

oraz z zależności (3.285). W przypadku składowej x -owej otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = \\ &= i\hbar \left[r \cos \theta \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin \theta \sin \phi \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.287)$$

Aby przekształcić dalej wyrażenie (3.287), musimy obliczyć szereg pochodnych cząstkowych, na przykład

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \sin \theta \sin \phi, \quad (3.288)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, \quad (3.289)$$

etc. Ostatecznie otrzymujemy

$$\boxed{\begin{cases} \hat{l}_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{l}_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}} \quad (3.290)$$

oraz

$$\boxed{\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]}. \quad (3.291)$$

Zagadnienie własne (3.259) w tym przypadku ma postać

$$\begin{cases} \hat{l}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle \\ \hat{l}_z |lm\rangle = m\hbar |lm\rangle \end{cases} \quad (3.292)$$

Wprowadzając oznaczenie $Y_l^m(\theta; \phi) = |lm\rangle$ i korzystając z zależności (3.290), (3.291) i (3.292) otrzymujemy równania różniczkowe pozwalające wyznaczyć funkcje falowe $Y_l^m(\theta; \phi)$:

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_l^m(\theta; \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta; \phi) \quad (3.293)$$

i

$$-i \frac{\partial Y_l^m(\theta; \phi)}{\partial \phi} = m Y_l^m(\theta; \phi). \quad (3.294)$$

Przyjrzyjmy się równaniu (3.294). Łatwo zauważyć, że równanie podobne:

$$-i \frac{df(\phi)}{d\phi} = m f(\phi) \quad (3.295)$$

ma rozwiązania postaci

$$f(\phi) = A e^{im\phi}, \quad (3.296)$$

gdzie A jest dowolną stałą. W równaniu (3.294) występuje jednak funkcja dwóch zmiennych, $Y_l^m(\theta; \phi)$. Zauważmy jednak, że w obu równaniach występuje to samo działanie — różniczkowanie po zmiennej ϕ . Rozwiązania równania (3.294) będą mieć więc postać analogiczną do funkcji (3.296), ale w tym rozwiązaniu musi pojawić się zależność od zmiennej θ . Tę zależność można wprowadzić tylko poprzez uzmiennienie stałej w rozwiązaniu (3.296). Uwzględniając ponadto zależność od liczb kwantowych l i m , rozwiązania równania (3.294) przyjmują postać

$$Y_l^m(\theta; \phi) = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\phi), \quad (3.297)$$

gdzie

$$\Phi_m(\phi) = C e^{im\phi}, \quad (3.298)$$

przy czym C oznacza stałą normalizacyjną, którą można wyznaczyć z warunku

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_m(\phi) d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = 2\pi C^2 = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (3.299)$$

Funkcja $\Phi_m(\phi)$ jako funkcja porządkowa musi być funkcją jednoznaczną, a więc musi przyjmować tę samą wartość po obrocie o dowolną wielokrotność kąta pełnego:

$$\begin{aligned} \Phi_m(\phi + 2k\pi) = \Phi_m(\phi), \quad k \in \mathbb{Z} &\Rightarrow e^{im(\phi+2k\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{2ikm\pi} = 1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \cos 2km\pi + i \sin 2km\pi = 1 \Leftrightarrow m \in \mathbb{Z}. \end{aligned} \quad (3.300)$$

A zatem *periodyczny warunek brzegowy* prowadzi do ograniczenia możliwych wartości liczby kwantowej m do zbioru liczb całkowitych. Tak właśnie wynika z naszego założenia, a więc potwierdza to słuszność wyboru reprezentacji uczynionego na początku tego podrozdziału. Ostatecznie,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}. \quad (3.301)$$

Wstawiając funkcję

$$Y_l^m(\theta; \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_l^m(\theta) e^{im\phi} \quad (3.302)$$

do równania (3.293) i korzystając z zależności

$$\frac{\partial^2 Y_l^m(\theta; \phi)}{\partial \phi^2} = -\frac{m^2}{\sqrt{2\pi}} \Theta_l^m(\theta) e^{im\phi} \quad (3.303)$$

otrzymujemy równanie różniczkowe pozwalające wyznaczyć funkcję $\Theta_l^m(\theta)$:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin \theta} + l(l+1) \right] \Theta_l^m(\theta) = 0. \quad (3.304)$$

Rozwiązania równania (3.304) mają postać

$$\Theta_l^m(\theta) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (3.305)$$

gdzie

$$N_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (3.306)$$

jest stałą normalizacyjną,

$$P_l^{|m|} = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} \quad (3.307)$$

jest *stowarzyszonym wielomianem Legendre'a*, zaś

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l} \quad (3.308)$$

jest *zwykłym wielomianem Legendre'a*. Ostatecznie zatem funkcje falowe dla stanów $|lm\rangle$ mają postać

$$Y_l^m(\theta; \phi) = \frac{N_l^m}{\sqrt{2\pi}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (3.309)$$

Są to tzw. *harmoniki sferyczne*. Zauważmy, że zwykłe wielomiany Legendre'a, a więc i harmoniki sferyczne, są niezerowe tylko dla $|m| \leq l$. Fizycznie oznacza to, że rzut wektora nie może być większy od samego wektora. Potwierdza to wyniki, które uzyskaliśmy w podrozdziale 3.5.1 dla liczb kwantowych opisujących rzut momentu pędu i całkowity moment pędu. Możemy więc stwierdzić, że dokonany przez nas wybór reprezentacji momentu pędu okazał się prawidłowy. W tabeli 3.3 podano przykłady kilku pierwszych harmonik sferycznych.

Tablica 3.3: Postać harmonik sferycznych dla kilku wartości l i m

l	m	$Y_l^m(\theta; \phi)$
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

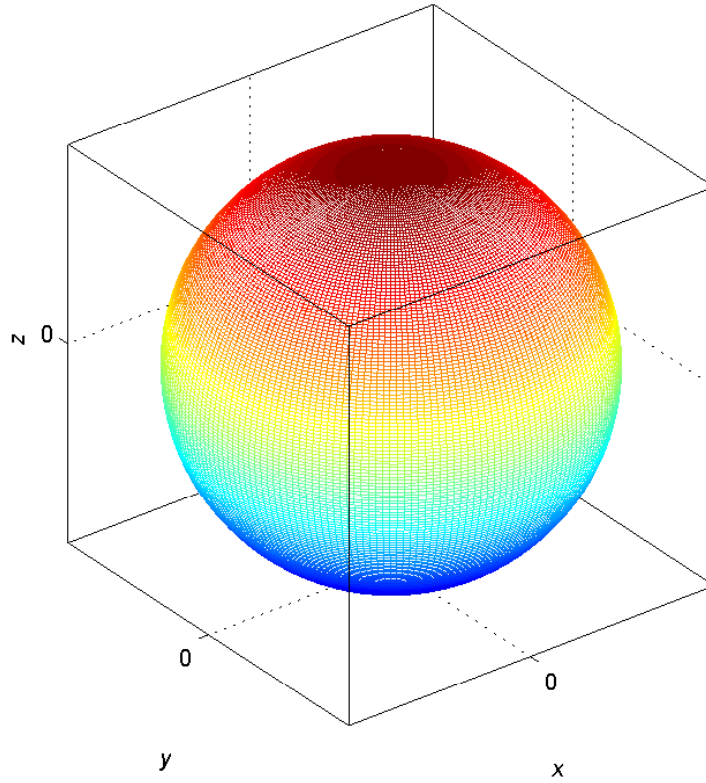
Harmoniki sferyczne dla $m \neq 0$ są funkcjami zespolonymi. Można jednak uzyskać z nich funkcje rzeczywiste biorąc odpowiednie kombinacje liniowe harmonik zespolonych. W ogólności postępuje się zgodnie ze schematem

$$\begin{cases} Y_l^{m+} = \frac{1}{2}(Y_l^m + Y_l^{-m}) \\ Y_l^{m-} = -\frac{i}{2}(Y_l^m - Y_l^{-m}) \end{cases} \quad (3.310)$$

Tak uzyskane rzeczywiste funkcje można zwizualizować wykreślając na przykład odpowiadającą im gęstość prawdopodobieństwa:

$$\rho_l^{m\delta}(\theta; \phi) = (Y_l^{m\delta}(\theta; \phi))^2, \delta \in \{+; -\}. \quad (3.311)$$

Wykresy kilku takich funkcji we współrzędnych kartezjańskich przedstawiono na rysunkach 3.14-3.23.



Rysunek 3.14: Wykres funkcji ρ_0^0

W przypadku połówkowych wartości liczby j nie można skonstruować funkcji falowych $|jm\rangle$ tak jak w przypadku funkcji $|lm\rangle$. Można natomiast zbudować te funkcje wychodząc z funkcji falowych dla $j = s = \frac{1}{2}$, a więc z funkcji spinowych pojedynczego elektronu. Funkcje te mają następującą postać:

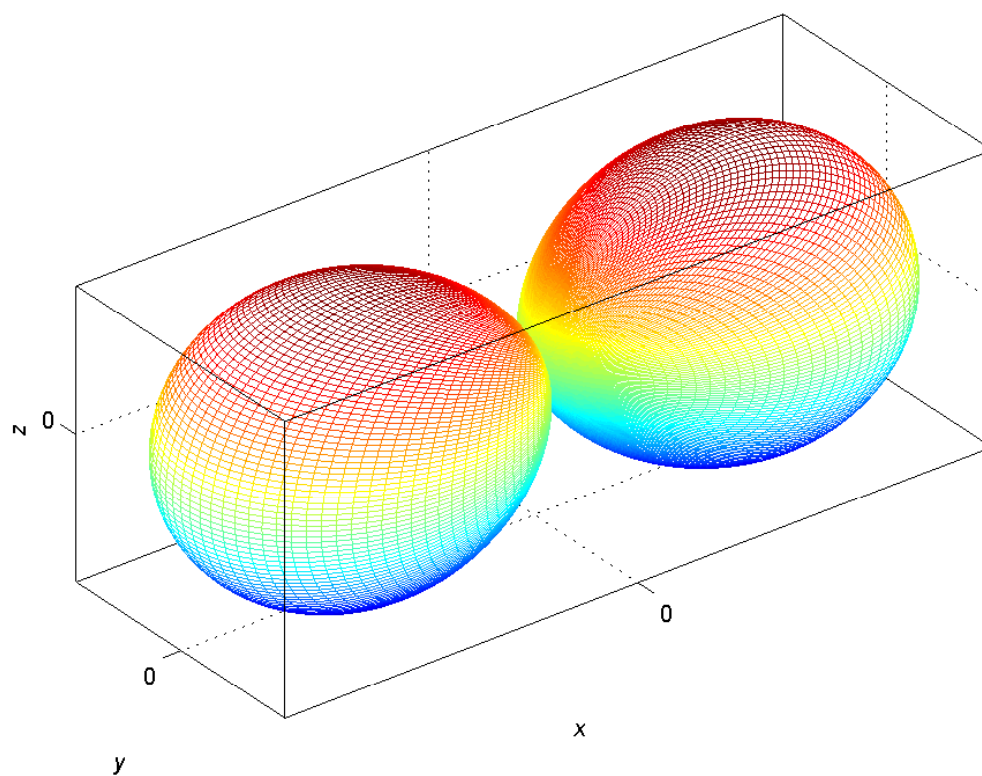
$$|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.312)$$

i

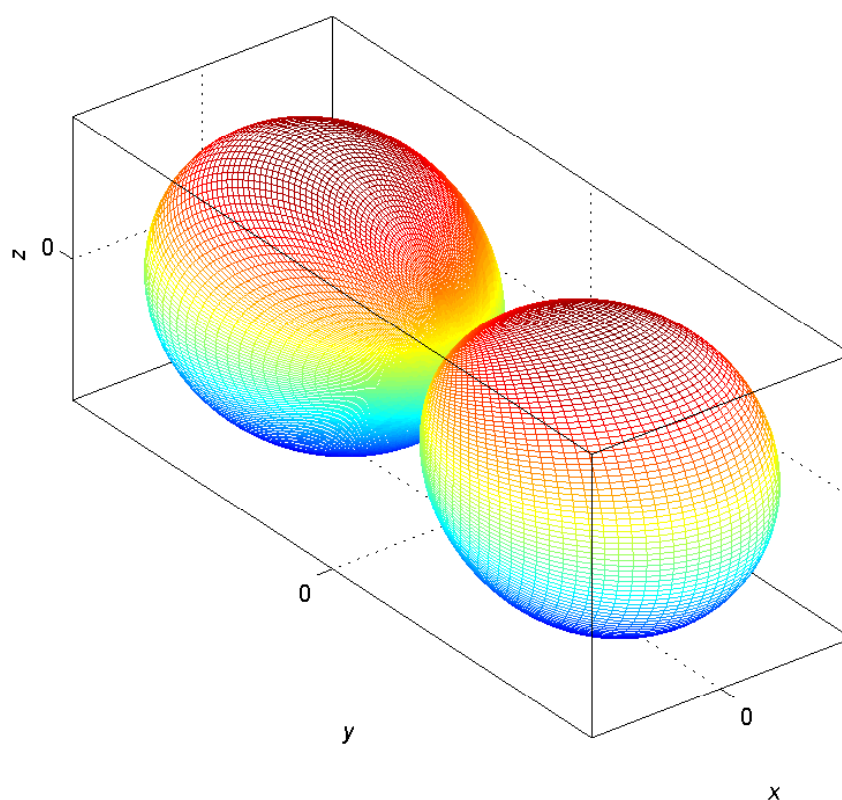
$$|\beta\rangle = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.313)$$

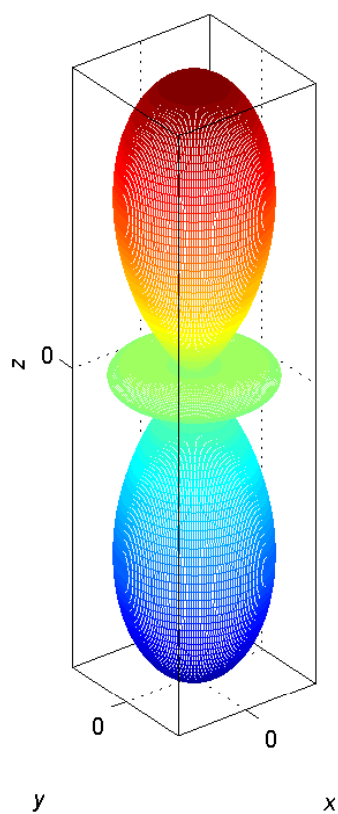
Przy takim zapisie operatory składowych momentu pędu mają postać macierzową:

$$\hat{j}_q = \hat{s}_q = \frac{\hbar}{2} \sigma_q, \quad q \in \{x; y; z\}, \quad (3.314)$$

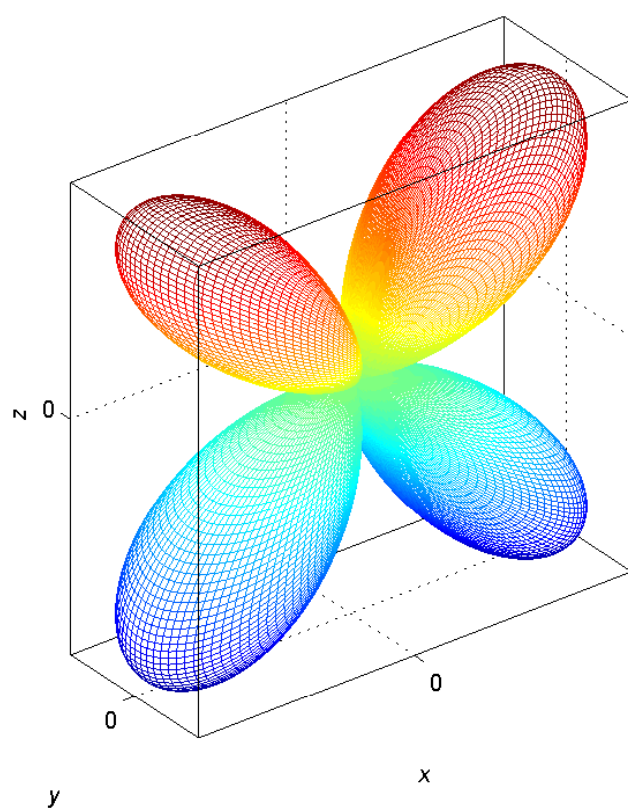


Rysunek 3.15: Wykres funkcji ρ_1^{1+}

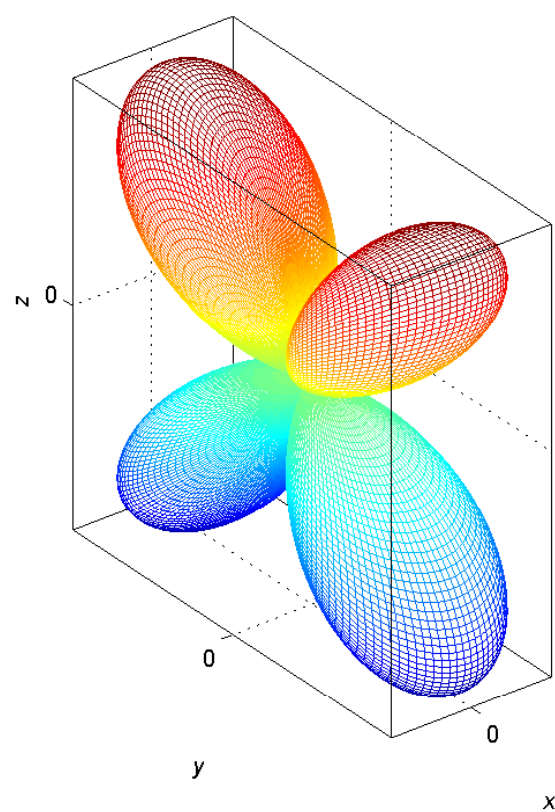
Rysunek 3.16: Wykres funkcji ρ_1^{1-}



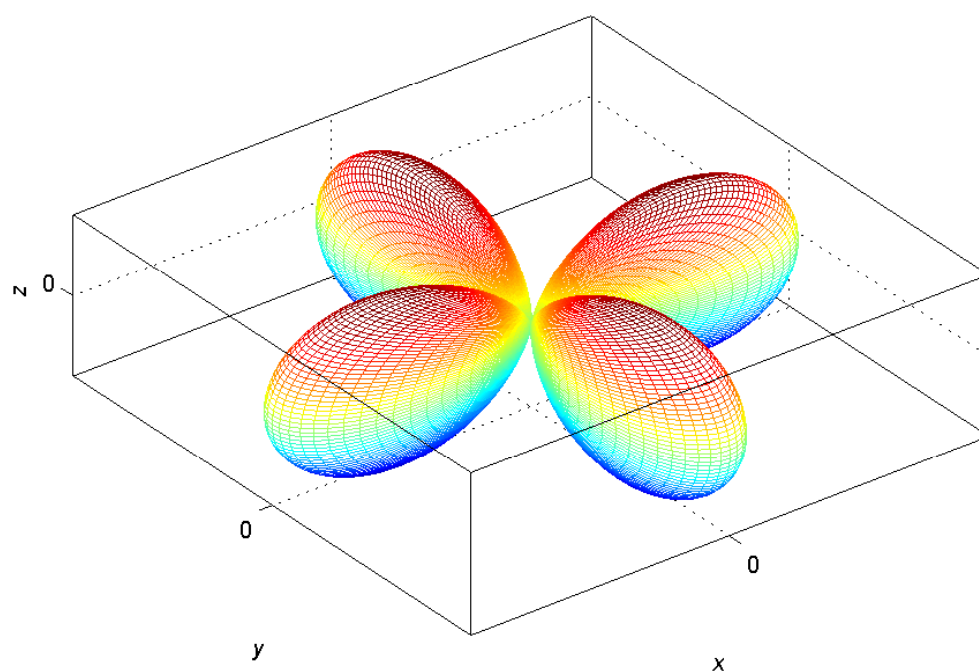
Rysunek 3.17: Wykres funkcji ρ_2^0



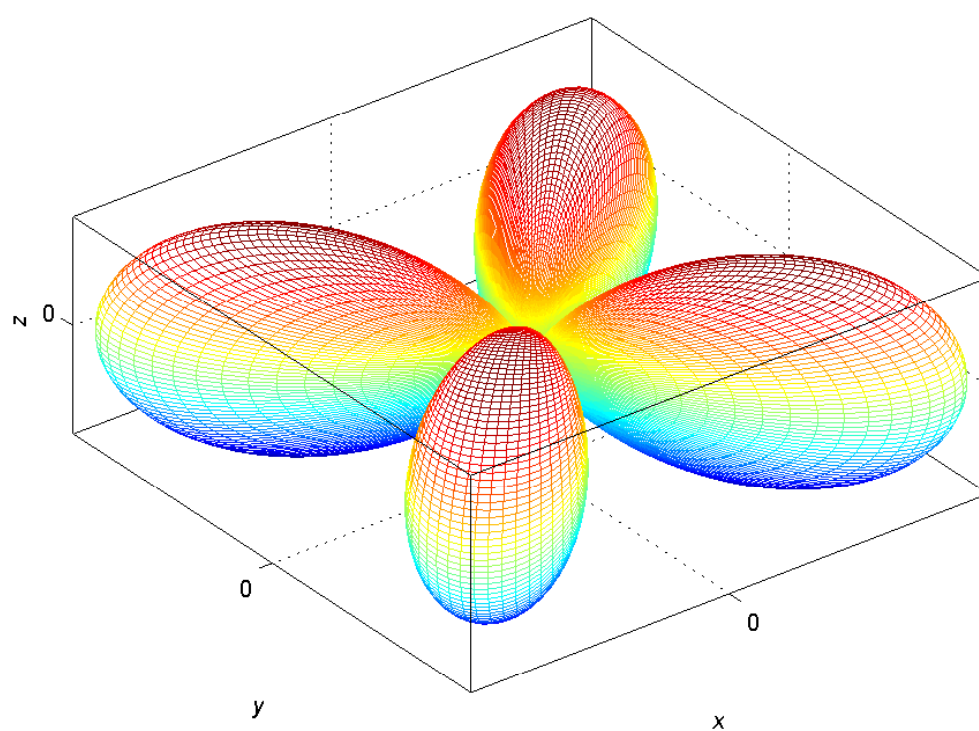
Rysunek 3.18: Wykres funkcji ρ_2^{1+}



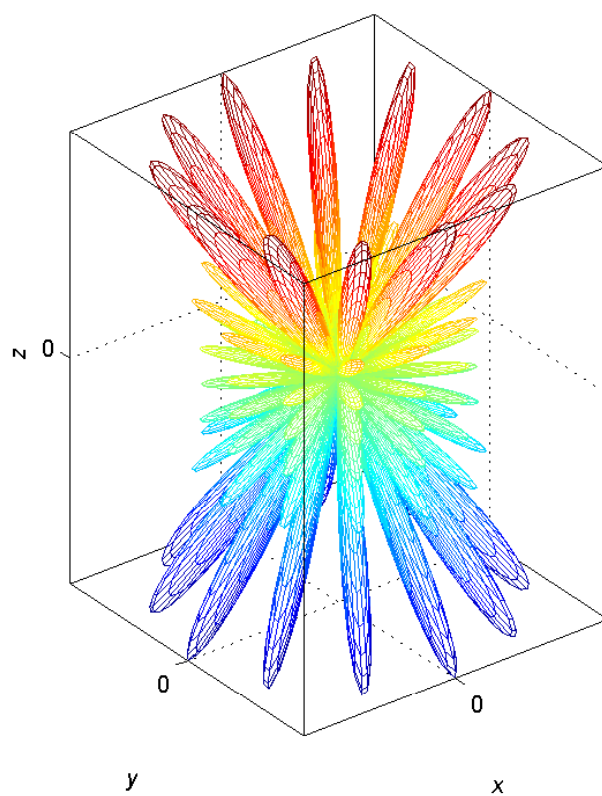
Rysunek 3.19: Wykres funkcji ρ_2^{1-}



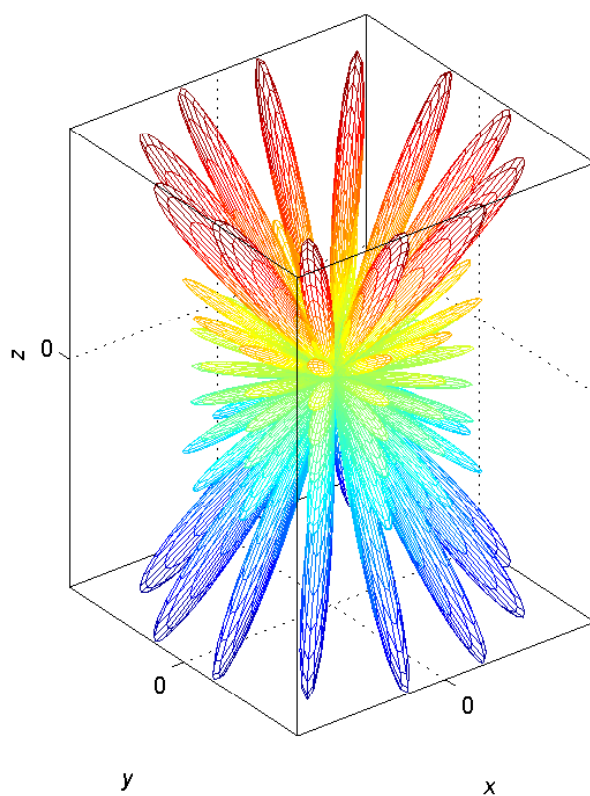
Rysunek 3.20: Wykres funkcji ρ_2^{2+}



Rysunek 3.21: Wykres funkcji ρ_2^{2-}



Rysunek 3.22: Wykres funkcji ρ_{12}^{6+}



Rysunek 3.23: Wykres funkcji ρ_{12}^{6-}

gdzie σ_q oznacza macierze Pauliego:

$$\begin{cases} \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \\ \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{cases} . \quad (3.315)$$

Operatory podnoszenia i opuszczania momentu pędu mają więc postać

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.316)$$

i

$$\hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} . \quad (3.317)$$

Operator kwadratu momentu pędu ma postać

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} . \quad (3.318)$$

Korzystając z zależności (3.312)–(3.318) uzyskujemy

$$\begin{cases} \hat{s}_x |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \\ \hat{s}_y |\alpha\rangle = \frac{i\hbar}{2} |\beta\rangle \\ \hat{s}_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{s}_+ |\alpha\rangle = \mathbf{0} \\ \hat{s}_- |\alpha\rangle = \hbar |\beta\rangle \\ \hat{s}^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\alpha\rangle \end{cases} , \quad \begin{cases} \hat{s}_x |\beta\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{s}_y |\beta\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{s}_z |\beta\rangle = \frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \\ \hat{s}_+ |\beta\rangle = \hbar |\alpha\rangle \\ \hat{s}_- |\beta\rangle = \mathbf{0} \\ \hat{s}^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\beta\rangle \end{cases} . \quad (3.319)$$

3.5.3 Sprzężenie dwóch wektorów momentu pędu w ujęciu mechaniki kwantowej

W mechanice klasycznej całkowity moment pędu układu złożonego z podukładów o momentach pędu odpowiednio $\mathbf{j}_1$ i $\mathbf{j}_2$ dany jest sumą wektorową

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 . \quad (3.320)$$

Moment pędu uzyskany wg równania (3.320) zachowuje swój charakter także w ujęciu kwantowomechanicznym, w sensie spełnienia relacji komutacyjnych (3.255).

Ćwiczenie 3.18 Obliczyć komutator składowych $\hat{j}_x$ i $\hat{j}_y$ operatora całkowitego momentu pędu (3.320).

Rozwiązanie 3.18 Korzystając z zależności (3.255), z faktu, iż składowe wektorów dodają się skalarnie oraz z przemienności operatorów z różnych przestrzeni, uzyskujemy

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = [\hat{j}_1x + \hat{j}_2x, \hat{j}_1y + \hat{j}_2y] = \underbrace{[\hat{j}_1x, \hat{j}_1y]}_{i\hbar\hat{j}_{1z}} + \underbrace{[\hat{j}_1x, \hat{j}_2y]}_0 + \underbrace{[\hat{j}_2x, \hat{j}_1y]}_0 + \underbrace{[\hat{j}_2x, \hat{j}_2y]}_{i\hbar\hat{j}_{2z}} = i\hbar\hat{j}_z . \quad (3.321)$$

W zależności od wyboru zestawu przemienialnych operatorów (a więc operatorów mających wspólny zestaw funkcji własnych), dwuciałowemu układowi można przypisać dwa typy funkcji falowych. Przy wyborze operatorów $A = \{\hat{j}_1^2; \hat{j}_1 z; \hat{j}_2^2; \hat{j}_2 z\}$ stany własne układu mają postać $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ i są funkcjami własnymi tych operatorów:

$$\begin{cases} \hat{j}_i^2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ \hat{j}_i z |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = m_i \hbar |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \end{cases}, \quad i \in \{1; 2\}. \quad (3.322)$$

Wektory własne $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ stanowią *reprezentację niesprzężoną* i rozpinają $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -wymiarową przestrzeń. Z kolei wybierając zestaw operatorów $B = \{\hat{j}_1^2; \hat{j}_2^2; \hat{j}^2; \hat{j}_z\}$, gdzie

$$\hat{j}^2 = (\hat{j}_1 + \hat{j}_2)^2, \quad (3.323)$$

stany własne układu możemy zapisać w postaci $|jm\rangle \equiv |j_1 j_2 jm\rangle$, przy czym zagadnienia własne mają postać

$$\begin{cases} \hat{j}_i^2 |jm\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2 |jm\rangle \\ \hat{j}^2 |jm\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |jm\rangle \\ \hat{j}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle \end{cases}, \quad i \in \{1; 2\}. \quad (3.324)$$

Wektory własne $|jm\rangle$ stanowią *reprezentację sprzężoną* i rozpinają $(2j + 1)$ -wymiarową przestrzeń dla danego j . Ponieważ $\bar{A} = \bar{B}$ (oba zbiory odpowiadają tej samej liczbie obserwacji), obie reprezentacje są równoważne i powiązane ze sobą przez przekształcenia unitarne:

$$|jm\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (3.325)$$

oraz

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^j \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle |jm\rangle, \quad (3.326)$$

gdzie $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \in \mathbb{R}$ to tzw. *współczynniki Clebscha-Gordana*, w miejsce których często używa się *symboli 3-j Wignera* z uwagi na ich większą symetrię:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle. \quad (3.327)$$

3.5.4 Separacja translacji dla układu dwóch cząstek

Rozpatrzmy ruch układu dwóch cząstek o masach m_1 i m_2 , których położenia opisują wektory wodzące $\mathbf{r}_1 = (x_1; y_1; z_1)$ i $\mathbf{r}_2 = (x_2; y_2; z_2)$. Operator energii kinetycznej takiego układu ma postać

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\mathbf{r}_2}, \quad (3.328)$$

gdzie

$$\Delta_{\mathbf{r}_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (3.329)$$

Zatem układ opisywany jest przez sześć współrzędnych położeniowych. Można jednak opisać układ wprowadzając trzy współrzędne środka masy układu $\mathbf{R} = (X; Y; Z)$:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.330)$$

oraz trzy współrzędne względne $\mathbf{r} = (x; y; z)$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (3.331)$$

Aby zapisać hamiltonian w nowych współrzędnych, musimy obliczyć drugie pochodne występujące w laplasjanach (3.329). W tym celu obliczamy najpierw pierwsze pochodne według receptury:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.332)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} = \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.333)$$

podobnie dla pozostałych współrzędnych i następnie drugie pochodne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} &= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) = \\ &= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (3.334)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right) = \\ &= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (3.335)$$

i znów analogicznie dla pozostałych współrzędnych. Po podstawieniu drugich pochodnych (3.334) i (3.335) do operatora (3.328) otrzymujemy

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}}, \quad (3.336)$$

gdzie

$$\Delta_{\mathbf{R}} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad (3.337)$$

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (3.338)$$

$M = m_1 + m_2$ jest całkowitą masą układu, zaś μ jest *masą zredukowaną* układu:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (3.339)$$

Jeśli układ dwóch cząstek porusza się swobodnie w przestrzeni (czyli cząstki ze sobą nie oddziałują, $V = 0$), wówczas operator (3.336) jest hamiltonianem układu. Zauważmy, że można go zapisać w postaci

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (3.340)$$

gdzie $\hat{H}_1$ zależy od zestawu zmiennych $(X; Y; Z)$, a $\hat{H}_2$ — od $(x; y; z)$. Jak wykazaliśmy w ćwiczeniu 3.6, oznacza to, iż całkowite równanie Schrödingera dla tego układu:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \quad (3.341)$$

można rozdzielić na dwa równania:

$$\hat{H}_1\psi_1(\mathbf{R}) = E_1\psi_1(\mathbf{R}) \quad (3.342)$$

i

$$\hat{H}_2\psi_2(\mathbf{r}) = E_2\psi_2(\mathbf{r}), \quad (3.343)$$

przy czym

$$\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{R})\psi_2(\mathbf{r}) \quad (3.344)$$

oraz

$$E = E_1 + E_2. \quad (3.345)$$

Zauważmy, że równanie (3.342) jest *de facto* równaniem Schrödingera dla cząstki swobodnej o masie $m = m_1 + m_2$ opisaną wektorem wodzącym $\mathbf{R}$. Równanie to opisuje zatem ruch translacyjny środka masy układu. Z kolei równanie (3.343) opisuje ruch cząstki o masie μ opisaną wektorem wodzącym $\mathbf{r}$.

3.5.5 Obraz klasyczny rotatora sztywnego

Rotator sztywny jest układem dwóch cząstek mogących swobodnie rotować w przestrzeni przy zachowaniu stałej odległości między cząstkami. *Moment bezwładności* dla tego układu względem środka masy

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \quad (3.346)$$

przy czym

$$r = r_1 + r_2 \quad (3.347)$$

jest odległością rotujących cząstek. r_1 i r_2 to odległości cząstki pierwszej i drugiej od środka masy, więc zachodzi

$$m_1 r_1 = m_2 r_2. \quad (3.348)$$

Z równań (3.347) i (3.348) otrzymujemy

$$\begin{cases} r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} r \\ r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} r \end{cases}, \quad (3.349)$$

zaś podstawiając wynik (3.349) do wyrażenia (3.346) uzyskujemy równoważną definicję momentu bezwładności względem środka masy układu:

$$\boxed{I = \mu r^2}, \quad (3.350)$$

gdzie μ jest masą zredukowaną obu cząstek.

Moment pędu rotatora sztywnego jest sumą momentów pędu obu cząstek:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = m_1(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{v}_1) + m_2(\mathbf{r}_2 \times \mathbf{v}_2), \quad (3.351)$$

a ponieważ $\angle(\mathbf{r}_i; \mathbf{v}_i) = \frac{\pi}{2}$ oraz wektory $\mathbf{J}_1$ i $\mathbf{J}_2$ są równoległe, stąd wyrażenie (3.351) przyjmuje postać

$$J = m_1 r_1 v_1 + m_2 r_2 v_2, \quad (3.352)$$

a korzystając z zależności pomiędzy prędkością liniową i kątową:

$$v_i = r_i \omega \quad (3.353)$$

uzyskujemy

$$J = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega = I \omega. \quad (3.354)$$

Energia rotacji rotatora sztywnego jest sumą energii kinetycznych obu rotujących cząstek:

$$E = T_1 + T_2 = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2}{2} \omega^2 = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{J^2}{2I}. \quad (3.355)$$

3.5.6 Obraz kwantowy rotatora sztywnego

Jak już wiemy, rotator sztywny jest układem dwóch cząstek mogących wzajemnie obracać się przy zachowaniu stałej odległości między cząstkami. Hamiltonian takiego układu ma postać (3.328), i daje się rozdzielić na człon opisujący ruch translacyjny środka masy i człon opisujący ruch wewnętrzny obu cząstek w układzie środka mas. Ponieważ w ruchu translacyjnym nie ma dla nas nic ciekawego, przeto zajmiemy się tym drugim członem, a więc będziemy rozwiązywać równanie postaci (3.343). W równaniu (3.328) nie ma jednak żadnego ograniczenia na odległość między cząstkami — układ ma więc trzy stopnie swobody i funkcja będąca rozwiązaniem równania (3.328) zależy od trzech współrzędnych. W przypadku rotatora sztywnego na współrzędne nakładamy jednak *więz*

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 = \text{const}. \quad (3.356)$$

Ponieważ układ bez więzów miał trzy stopnie swobody, zaś obecnie na układ nałożony jest jeden więz, przeto układ ma już tylko dwa stopnie swobody i funkcja falowa tego układu zależeć będzie od dwóch zmiennych. Równanie (3.328) w tym przypadku ma więc postać

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}}|_{r=\text{const}} \psi(\hat{\mathbf{r}}) = E \psi(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.357)$$

gdzie $\hat{\mathbf{r}}$ oznacza współrzędne katowe wektora $\mathbf{r}$:

$$\hat{\mathbf{r}} = (\theta; \phi), \quad (3.358)$$

bowiem najdogodniej jest narzucić więz stałej odległości między cząstkami we współrzędnych sferycznych.

Ćwiczenie 3.19 Wyrazić laplasjan $\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ we współrzędnych sferycznych.

Rozwiązanie 3.19 Korzystając ze związku (3.285) musimy wyrazić drugie pochodne występujące w laplasjanie we współrzędnych sferycznych. W tym celu najpierw wyznaczamy pierwsze pochodne według receptury:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.359)$$

zaś pochodne cząstkowe obliczyliśmy już w rozdziale 3.5.2. Otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.360)$$

co pozwala nam obliczyć drugą pochodną:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (3.361)$$

Podobnie postępujemy dla pozostałych pochodnych cząstkowych. Po prostych, acz uciążliwych, przekształceniach otrzymujemy

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3.362)$$

Po narzuceniu więzu stałej odległości laplasjan ma więc postać

$$\Delta_{\mathbf{r}}|_{r=\text{const}} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3.363)$$

Teraz możemy zapisać już hamiltonian rotatora sztywnego:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (3.364)$$

gdzie I jest momentem bezwładności rotatora, określonym równaniem (3.350), oraz równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi(\theta; \phi) = E \psi(\theta; \phi). \quad (3.365)$$

Jest to równanie analogiczne do równania (3.293), różni się jedynie stałą. Zatem zagadnieniu własnemu (3.365) odpowiadają takie same funkcje własne jak w przypadku równania (3.293), a więc harmoniki sferyczne, w przypadku rotatora sztywnego oznaczane zwyczajowo jako

$$|JM\rangle = Y_J^M(\theta; \phi) \quad (3.366)$$

zaś wartość własna, czyli energia rotatora sztywnego, jest, podobnie jak moment pędu, kwantowana. Możemy ją obliczyć wstawiając do wyrażenia klasycznego (3.355) wyrażenie kwantowe na kwadrat momentu pędu:

$$|\mathbb{J}|^2 = J(J+1)\hbar^2. \quad (3.367)$$

Uzyskujemy

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (3.368)$$

gdzie

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (3.369)$$

jest *stałą rotacyjną*. Oczywiście liczby kwantowe J i M spełniają zależności

$$J \in \mathbb{N} \cap \{0\} \quad (3.370)$$

oraz

$$M \in \{-J; -J+1; \dots; J-1; J\}, \quad (3.371)$$

więc dla danego J liczba M przyjmuje $2J+1$ wartości. Oznacza to, że dla danego J mamy do czynienia z $(2J+1)$ -krotną degeneracją, gdyż w wyrażeniu na energię (3.368) występują tylko zależności od J , zaś funkcja falowa zależy od liczb J i M .

3.6 Atom wodoru i jon wodoropodobny

3.6.1 Zagadnienie własne i liczby kwantowe

Hamiltonian dla atomu wodoru bądź jonu wodoropodobnego, czyli układu złożonego z elektronu o masie m_1 , opisanego wektorem wodzącym $\mathbf{r}_1$, i punktowego jądra o ładunku Ze o masie m_2 , opisanego wektorem wodzącym $\mathbf{r}_2$, składa się z operatora energii kinetycznej układu [równanie (3.328)] oraz operatora energii potencjalnej:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_{\mathbf{r}_2} + \hat{V}, \quad (3.372)$$

gdzie

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.373)$$

Dokonując separacji translacji tak, jak zrobiliśmy to w rozdziale 3.5.4 i korzystając z zależności

$$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (3.374)$$

możemy zapisać hamiltonian w układzie środka mas:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.375)$$

Ponieważ potencjał (3.373) jest sferycznie symetryczny, dogodnie jest przedstawić hamiltonian (3.375) we współrzędnych sferycznych. Łącząc (3.362) i (3.375) otrzymujemy

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.376)$$

Porównując uzyskane wyrażenie z wyrażeniem (3.291) łatwo zauważyć, że hamiltonian daje się przedstawić w postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.377)$$

gdzie $\hat{l}^2$ jest operatorem kwadratu momentu pędu.

Ćwiczenie 3.20 Obliczyć komutatory $[\hat{H}, \hat{l}^2]$ i $[\hat{H}, \hat{l}_z]$.

Rozwiązanie 3.20 Aby obliczyć powyższe komutatory, wystarczy przyjrzeć się wyrażeniom opisującym $\hat{H}$ [(3.377)], $\hat{l}^2$ [(3.291)] i $\hat{l}_z$ [(3.290)]. Zauważamy, że w wyrażeniu opisującym $\hat{H}$ współrzędne sferyczne $(\theta; \phi)$ występują tylko w części zawierającej operator $\hat{l}^2$, zaś w wyrażeniach opisujących $\hat{l}^2$ i $\hat{l}_z$ nie występuje zależność od r . Wiedząc ponadto, że operatory $\hat{l}^2$ i $\hat{l}_z$ komutują, od razu stwierdzamy, że pary operatorów $\hat{H}, \hat{l}^2$ oraz $\hat{H}, \hat{l}_z$ są przemienne, zatem

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0 \quad (3.378)$$

i

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0. \quad (3.379)$$

Jak wynika z zależności (3.378) i (3.379) możemy stwierdzić, że rozwiązania równania Schrödingera

$$\hat{H}\psi(r; \theta; \phi) = E\psi(r; \theta; \phi) \quad (3.380)$$

są także funkcjami własnymi operatorów $\hat{l}^2$ i $\hat{l}_z$. Układ funkcji własnych tych operatorów już znamy z rozdziału 3.5.2 — to harmoniki sferyczne. Całkowita funkcja falowa spełniająca równanie (3.380) musi więc być iloczynem harmonik sferycznych i jakiejś funkcji zależnej od r . Jeśli ponadto poziomy energetyczne ponumerujemy indeksem n , szukaną funkcję falową można zapisać w postaci iloczynu części radialnej i części kątowej:

$$\psi_{nlm}(r; \theta; \phi) = R_{nlm}(r)Y_l^m(\theta; \phi). \quad (3.381)$$

Oczywiście zachodzi

$$\begin{cases} \hat{l}^2 \psi_{nlm}(r; \theta; \phi) = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm}(r; \theta; \phi) \\ \hat{l}_z \psi_{nlm}(r; \theta; \phi) = m\hbar \psi_{nlm}(r; \theta; \phi) \end{cases}, \quad (3.382)$$

zatem hamiltonian układu można zapisać w postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - l(l+1) \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.383)$$

Podstawiając do równania (3.380) hamiltonian (3.383) i funkcję (3.381) i podzieleniu całości obustronnie przez $Y_l^m(\theta; \phi)$ (możemy to zrobić, bo hamiltonian nie zależy od kątów sferycznych) otrzymujemy równanie różniczkowe pozwalające wyznaczyć funkcję radialną:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - l(l+1) \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} R_{nl}(r) = E_n R_{nl}(r), \quad (3.384)$$

przy czym w opisie funkcji radialnej opuściliśmy indeks m , bowiem w części operatorowej równania (3.384) liczba ta nie występuje. Rozwiązania równania (3.384) dla stanów związanych mają postać

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}, \quad (3.385)$$

gdzie

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (3.386)$$

jest promieniem pierwszej orbity Bohra,

$$L_n^m(x) = \frac{d^m L_n(x)}{dx^m} \quad (3.387)$$

jest stowarzyszonym wielomianem Laguerre'a, zaś

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n (x^n e^{-x})}{dx^n} \quad (3.388)$$

jest zwykłym wielomianem Laguerre'a. Poziomy energetyczne dla stanów związanych są skwantowane:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{8n^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}. \quad (3.389)$$

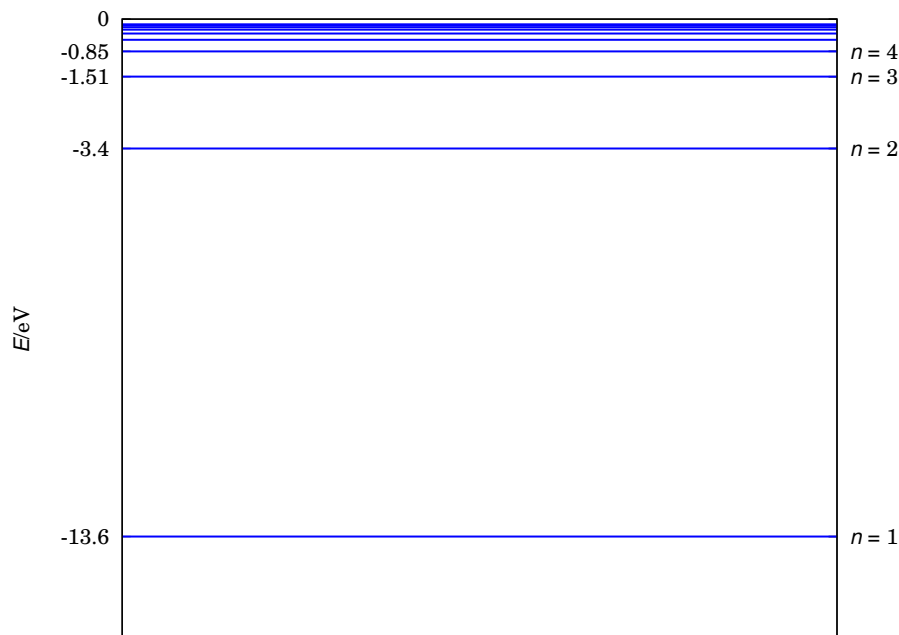
Funkcje falowe atomu wodoru oznacza się czasem w uproszczony sposób jako $|nlm\rangle$. W tabeli 3.4 przedstawiono jawne postacie kilku funkcji falowych $\psi_{nlm}(r; \theta; \phi)$, zaś na rysunku 3.24 — schemat poziomów energetycznych atomu wodoru.

Indeksy n , l i m pojawiające się w wyrażeniach na funkcje falowe to liczby kwantowe, odpowiednio: *główna*, *poboczna* i *magnetyczna*. Nie mogą one przyjmować dowolnych wartości, a tylko ściśle określone:

$$\begin{cases} n \in \mathbb{N} \\ l \in \langle 0; n-1 \rangle \cap \mathbb{Z} \\ m \in \langle -l; l \rangle \cap \mathbb{Z} \end{cases}. \quad (3.390)$$

Tablica 3.4: Postać funkcji falowych jonu wodoropodobnego dla kilku wartości n , l i m

n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$
	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$
	1	± 1	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	1	0	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \cos \theta$
	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \left(27 - \frac{18Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right)$



Rysunek 3.24: Schemat poziomów energetycznych atomu wodoru

Ograniczenie możliwych wartości l wynika bezpośrednio z postaci wielomianów Laguerre'a. Z równań (3.387) i (3.388) wynika, że $L_n(x)$ i $L_n^m(x)$ są wielomianami stopni odpowiednio n i $n-m$, zatem wielomian $L_n^m(x)$ nie znika dla $m \leq n$. W przypadku funkcji radialnej warunek ten przyjmuje postać $2l+1 \leq n+l$, czyli $l \leq n-1$. Warunek ten można otrzymać też w nieco odmienny sposób. Oczywiście jest, że radialna energia kinetyczna² nie może być ujemna, więc to samo stwierdzenie jest prawdziwe także dla jej wartości średniej. W ogólności energia elektronu znajdującego się w odległości r od jądra jest sumą radialnej energii kinetycznej T_{rad} , energii kinetycznej rotacji

$$T_{\text{rot}} = \frac{|\mathbf{l}|}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}, \quad (3.391)$$

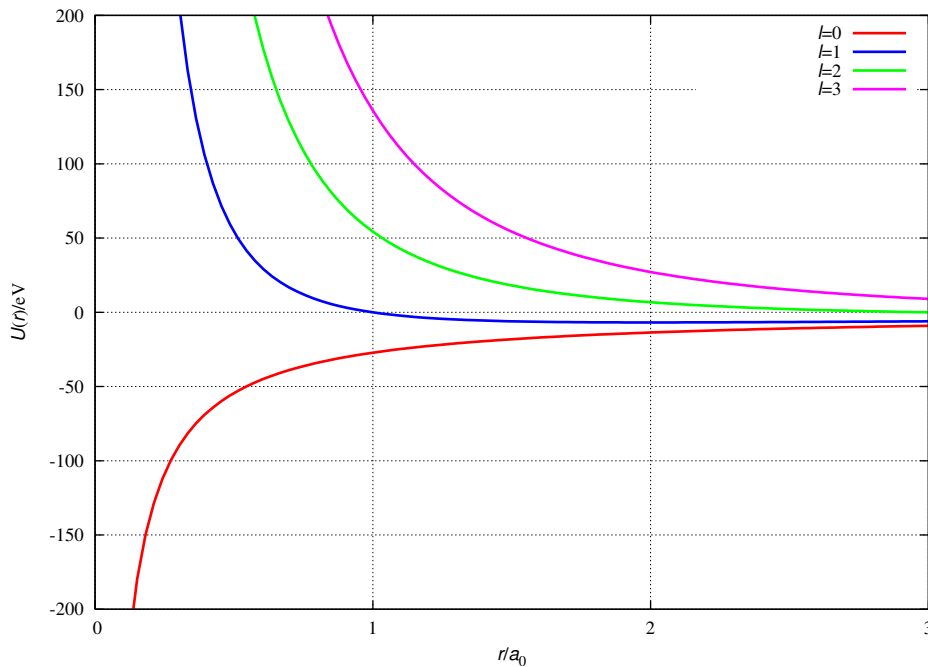
gdzie $|\mathbf{l}|$ oznacza długość wektora momentu pędu elektronu i energii potencjalnej

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.392)$$

Wkład dwóch ostatnich udziałów do energii elektronu wynosi

$$U(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.393)$$

Warto zauważyć, że $U(r)$ jest też *potencjałem efektywnym* występującym w hamiltonianie (3.383) z tą różnicą, że w wyrażeniu na $U(r)$ występuje masa elektronu m zamiast masy zredukowanej μ układu elektron-proton, ale liczby te są sobie niemalże równe z uwagi na to, że masa protonu jest znacznie większa od masy elektronu.³



Rysunek 3.25: Postać funkcji $U(r)$ dla kilku wartości liczby kwantowej l

Ćwiczenie 3.21 Wyznaczyć minimum funkcji $U(r)$.

²Jest to energia związana ze zmianą w czasie odległości elektronu od jądra.

³W dalszej części będziemy zakładać $m = \mu$.

Rozwiązanie 3.21 Obliczamy pierwszą i drugą pochodną funkcji $U(r)$:

$$U'(r) = -\frac{l(l+1)\hbar^2}{mr^3} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.394)$$

i

$$U''(r) = \frac{3l(l+1)\hbar^2}{mr^4} - \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (3.395)$$

Odległość, dla której funkcja $U(r)$ ma minimum, wyznaczamy z warunków $U'(r_{\min}) = 0$ i $U''(r_{\min}) < 0$. Otrzymujemy

$$r_{\min} = \frac{4l(l+1)\pi\epsilon_0\hbar^2}{Zme^2}. \quad (3.396)$$

Zakładając $m = \mu$ i korzystając ze wzorów (3.393) i (3.389) otrzymujemy

$$U_{\min} = U(r_{\min}) = -\frac{Z^2me^4}{8l(l+1)\epsilon_0^2\hbar^2} = \frac{E_1}{l(l+1)}. \quad (3.397)$$

Co oczywiste, wartość średnia potencjału efektywnego musi być większa od jego najmniejszej wartości. Stąd dla energii całkowitej elektronu zachodzi

$$E_n = \langle T_{\text{rad}} \rangle + \langle U \rangle \geq \langle T_{\text{rad}} \rangle + U_{\min}, \quad (3.398)$$

zatem

$$\langle T_{\text{rad}} \rangle \in \langle 0; E_n - U_{\min} \rangle \Rightarrow E_n - U_{\min} = \frac{E_1}{n^2} - \frac{E_1}{l(l+1)} \geq 0. \quad (3.399)$$

Ponieważ $E_1 < 0$, otrzymujemy

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{l(l+1)} \leq 0, \quad (3.400)$$

co prowadzi do warunku $l(l+1) \leq n^2$, który w zbiorze $\mathbb{N} \cup \{0\}$ jest spełniony dla $l \leq n-1$.

Ponieważ energia zależna jest tylko od liczby kwantowej n , jest ona zdegenerowana.

Ćwiczenie 3.22 Wyznaczyć stopień degeneracji energii dla danego n .

Rozwiązanie 3.22 Jak wynika z warunków (3.390), dla danego n liczba kwantowa l przyjmuje n wartości: $l \in \{0; 1; \dots; n-1\}$, a dla danego l liczba kwantowa m przyjmuje $2l+1$ wartości: $m \in \{-l; -l+1; \dots; l-1; l\}$. Stopień degeneracji energii wynosi zatem

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1). \quad (3.401)$$

Zauważmy, że wyrażenie (3.401) jest sumą n pierwszych wyrazów ciągu arytmetycznego $(1; 3; 5; 7; \dots)$, a więc opisanego przez liczby

$$\begin{cases} a_1 = 1 \\ d = a_{k+1} - a_k = 2 \end{cases} \quad (3.402)$$

n -ty wyraz tego ciągu wynosi

$$a_n = a_1 + d(n-1) = 2n-1, \quad (3.403)$$

a suma n jego początkowych wyrazów

$$S_n = \frac{n(a_1 + a_n)}{2} = n^2, \quad (3.404)$$

więc

$$d_n = n^2. \quad (3.405)$$

3.6.2 Orbitale

Funkcje falowe ψ_{nlm} to *orbitale*, oznaczane zazwyczaj symbolem

$$n\gamma(l)_m, \quad (3.406)$$

gdzie $\gamma(l)$ jest tradycyjnym oznaczeniem pobocznej liczby kwantowej l (tab. 3.5). W przypadku

Tablica 3.5: Oznaczenie liczby l w symbolu orbitalu

l	0	1	2	3	4	...
$\gamma(l)$	s	p	d	f	g	...

$l = 0$ pomija się liczbę m . Dla przejrzystości notacji w dalszej części ogólne symboliczne oznaczenia orbitali (3.406) będziemy podawać w kecie:

$$n\gamma(l)_m \equiv |n\gamma(l)_m\rangle, \quad (3.407)$$

oznaczenia szczegółowe, jak $2p_x$, pozostawiając na wolności. W tab. 3.6 podano przykłady symbolicznych oznaczeń orbitali.

Tablica 3.6: Przykłady symbolicznych oznaczeń orbitali

ψ_{nlm}	$n\gamma(l)_m$
ψ_{100}	1s
ψ_{211}	2p ₁
ψ_{32-1}	3d ₋₁
ψ_{432}	4f ₂

Dla $m \neq 0$ orbitale są funkcjami zespolonymi. Można jednakże stworzyć z nich orbitale rzeczywiste — jako kombinacje liniowe orbitali zespolonych. Przykładami takich kombinacji są orbitale:

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \theta \cos \phi, \quad (3.408)$$

$$2p_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \theta \sin \phi, \quad (3.409)$$

z kolei dla rzeczywistego orbitalu $2p_0$ stosuje się zamiennie oznaczenie $2p_z$. W ogólności dla $m > 0$ z pary zespolonych orbitali

$$\left\{ |n\gamma(l)_m\rangle, |n\gamma(l)_{-m}\rangle \right\} \quad (3.410)$$

tworzy się parę orbitali rzeczywistych

$$\left\{ |n\gamma(l)_a\rangle, |n\gamma(l)_b\rangle \right\} \quad (3.411)$$

zgodnie z konwencją

$$|n\gamma(l)_a\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n\gamma(l)_m\rangle + |n\gamma(l)_{-m}\rangle \right), & m \text{ nieparzyste} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n\gamma(l)_{-m}\rangle - |n\gamma(l)_m\rangle \right), & m \text{ parzyste,} \end{cases} \quad (3.412)$$

$$|n\gamma(l)_b\rangle = \begin{cases} -\frac{i}{\sqrt{2}} \left(|n\gamma(l)_m\rangle - |n\gamma(l)_{-m}\rangle \right), & m \text{ nieparzyste} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \left(|n\gamma(l)_m\rangle + |n\gamma(l)_{-m}\rangle \right), & m \text{ parzyste.} \end{cases} \quad (3.413)$$

Indeksy a i b rozróżniające uzyskane orbitale są zwykle przyjmowane w postaci kombinacji współrzędnych kartezjańskich związanych z orientacją orbitali w przestrzeni.

Zauważmy, że z układu zagadnień własnych dla orbitali (3.410):

$$\hat{H} |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle = E_n |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle \quad (3.414)$$

$$\hat{l}^2 |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle = l(l+1)\hbar^2 |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle \quad (3.415)$$

$$\hat{l}_z |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle = \pm l\hbar |n\gamma(l)_{\pm m}\rangle \quad (3.416)$$

i kombinacji (3.412) oraz (3.413) wynika, że orbitale rzeczywiste (3.411) są funkcjami własnymi operatorów $\hat{H}$ i $\hat{l}^2$, ale już nie operatora $\hat{l}_z$.

Wizualizacja orbitali polega na przedstawieniu konturów ich powierzchni granicznych. Kontury takie są zbiorem wszystkich punktów przestrzeni, którym odpowiada arbitralnie zadana wartość modułu orbitalu φ :

$$|\varphi(r, \theta, \phi)| = \epsilon, \quad (3.417)$$

co można zapisać równoważnie we współrzędnych kartezjańskich

$$|\varphi(x, y, z)| = \epsilon, \quad (3.418)$$

są to więc wykresy funkcji uwikłanej

$$F(x, y, z) = |\varphi(x, y, z)| - \epsilon = 0. \quad (3.419)$$

Na rysunkach przedstawiono kontury graniczne kilku orbitali atomu wodoru dla $\epsilon = 0,01 a_0^{-\frac{3}{2}}$. Warto zwrócić uwagę na wzrost rozmiarów orbitali (w sensie rozrastania się konturów dla tej samej wartości ϵ) w miarę wzrostu liczby kwantowej n .

Ćwiczenie 3.23 Znaleźć powierzchnię węzłową dla orbitalu $3d_{z^2}$ atomu wodoru.

Rozwiązanie 3.23 Wystarczy rozważyć tę część orbitalu, która może zmieniać znak:

$$f(r; \theta; \phi) = r^2(3 \cos^2 \theta - 1). \quad (3.420)$$

Zapiszmy funkcję f we współrzędnych kartezjańskich:

$$f(x; y; z) = 3z^2 - r^2 = 2z^2 - x^2 - y^2. \quad (3.421)$$

Powierzchnia węzłowa jest zbiorem tych punktów, dla których wartość orbitalu jest zerowa i w otoczeniu których wartość ta zmienia znak. Punkty tej powierzchni wyznaczamy z równania

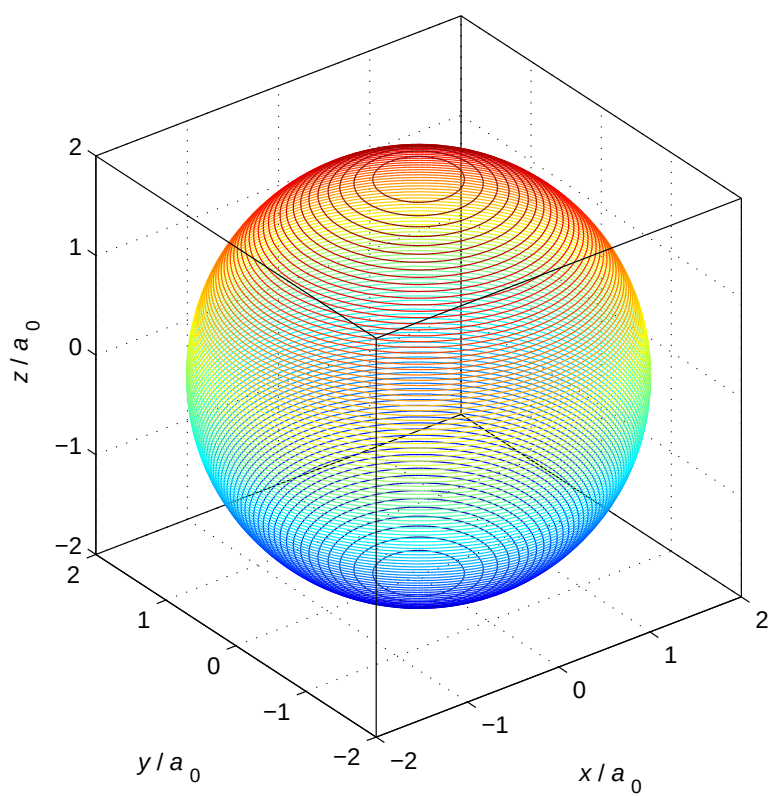
$$f(x; y; z) = 0 \Leftrightarrow z^2 = \frac{x^2 + y^2}{2} \Rightarrow z = \pm \sqrt{\frac{x^2 + y^2}{2}}. \quad (3.422)$$

Tak więc powierzchnią węzłową orbitalu $3d_{z^2}$ jest stożek eliptyczny opisany równaniem $x^2 + y^2 = 2z^2$. Jego wykres wraz z orbitalem $3d_{z^2}$ przedstawiono na rysunku 3.32.

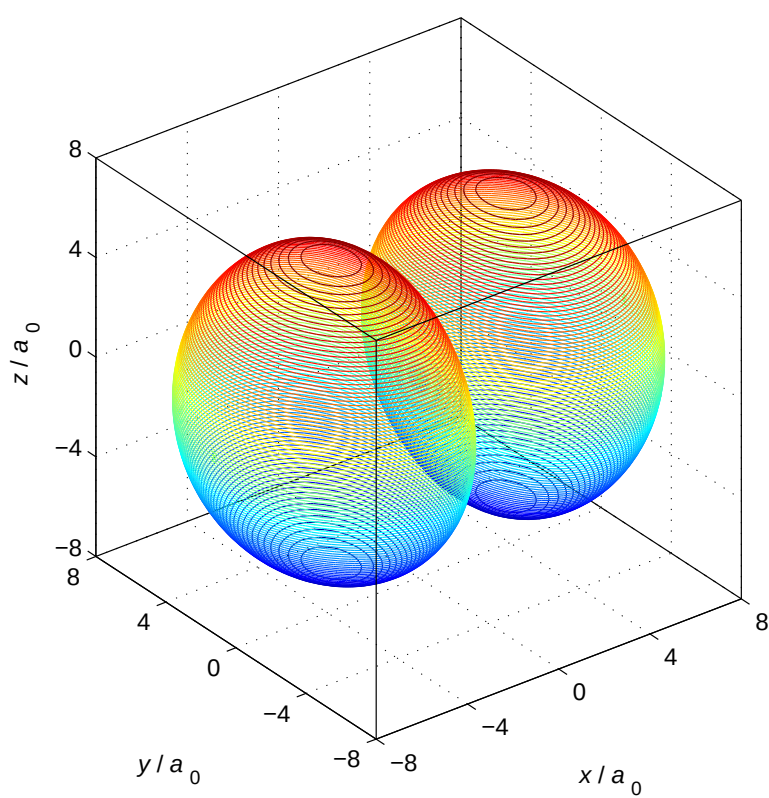
3.6.3 Radialna gęstość prawdopodobieństwa

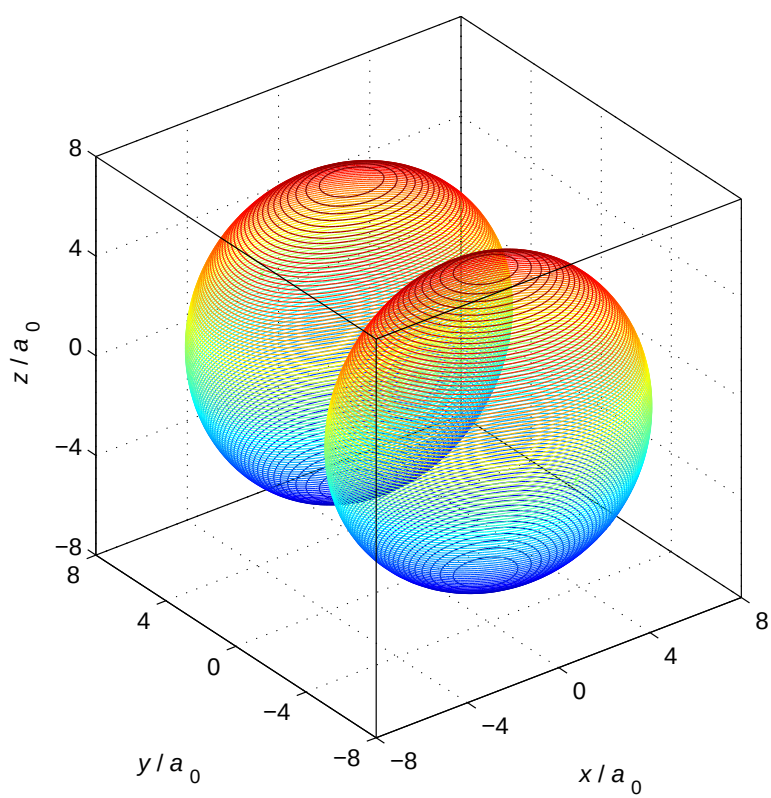
Radialna gęstość prawdopodobieństwa określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w odległości r od jądra niezależnie od kątów sferycznych i jest dana wzorem

$$\rho_{nl}(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r; \theta; \phi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi, \quad (3.423)$$

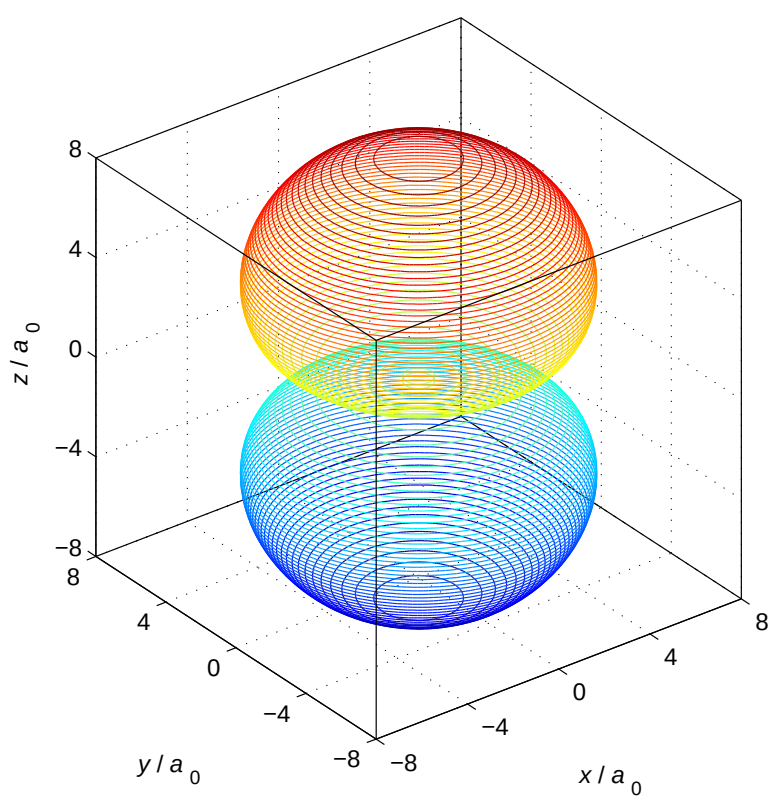


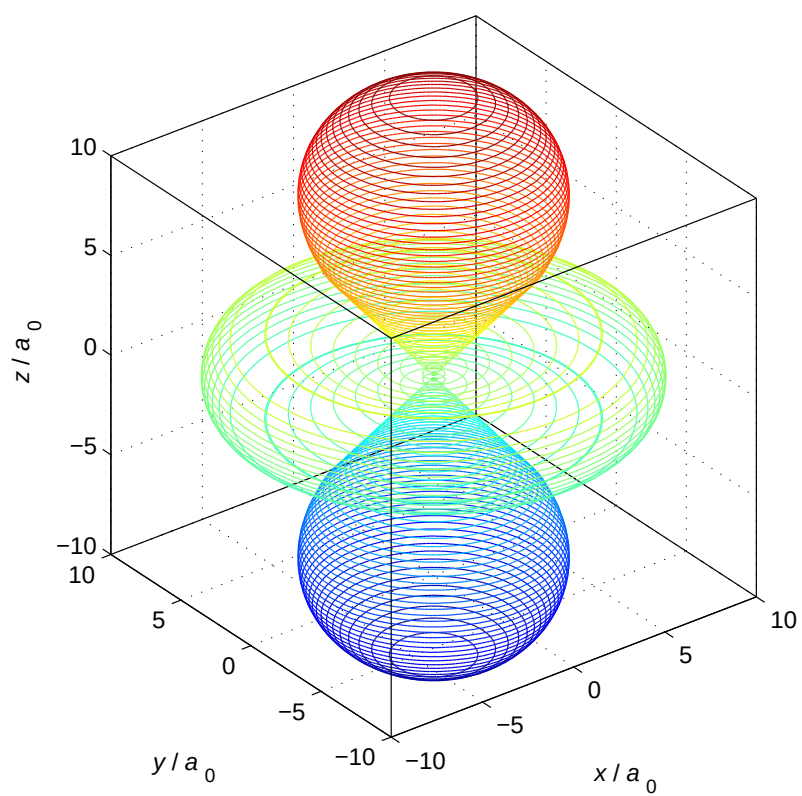
Rysunek 3.26: Kontur orbitalu 1s atomu wodoru

Rysunek 3.27: Kontur orbitalu $2p_x$ atomu wodoru

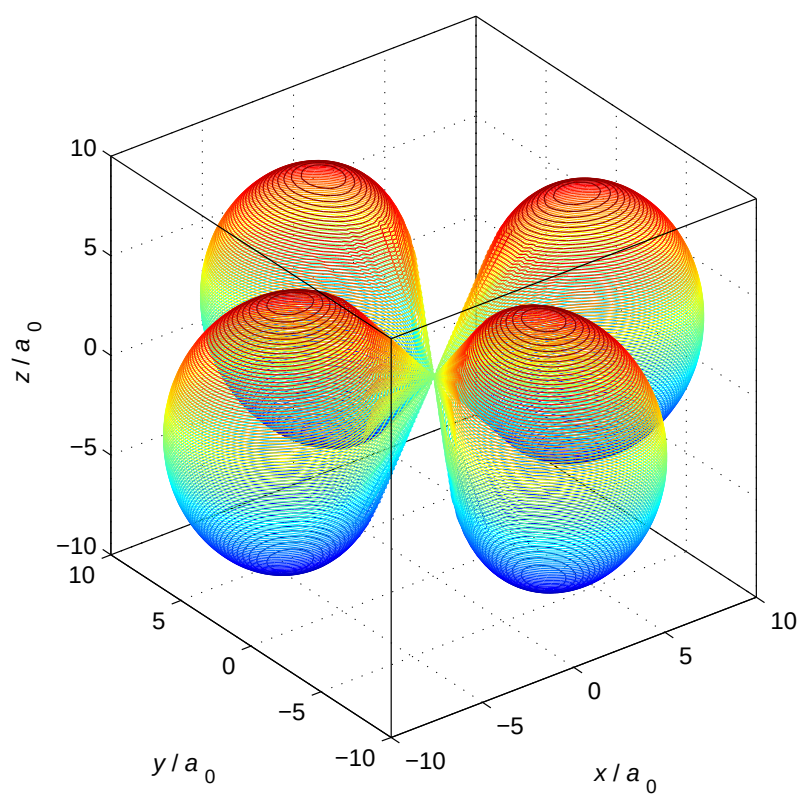


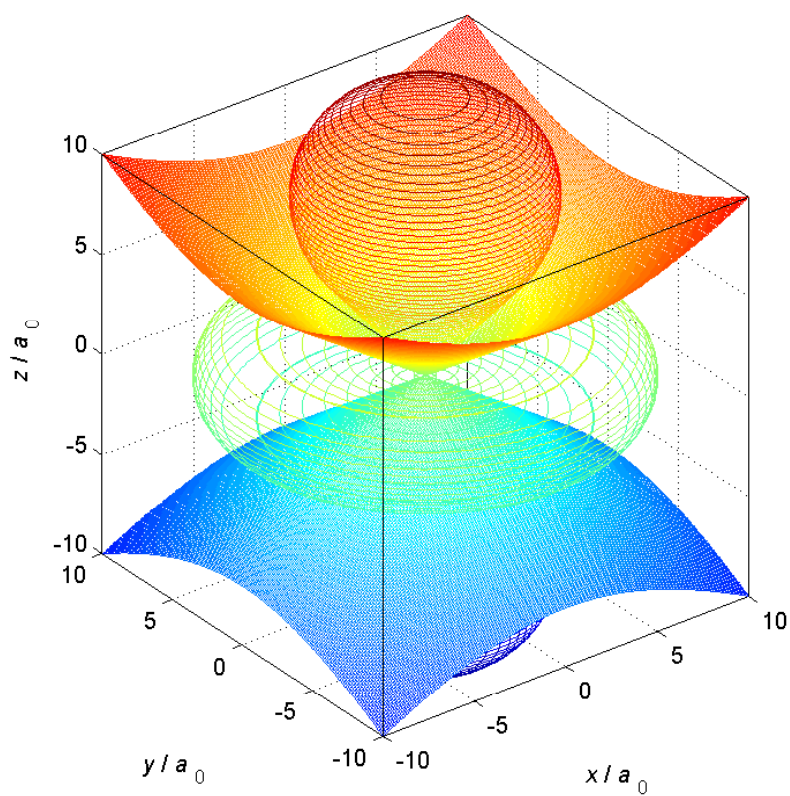
Rysunek 3.28: Kontur orbitalu $2p_y$ atomu wodoru

Rysunek 3.29: Kontur orbitalu $2p_z$ atomu wodoru

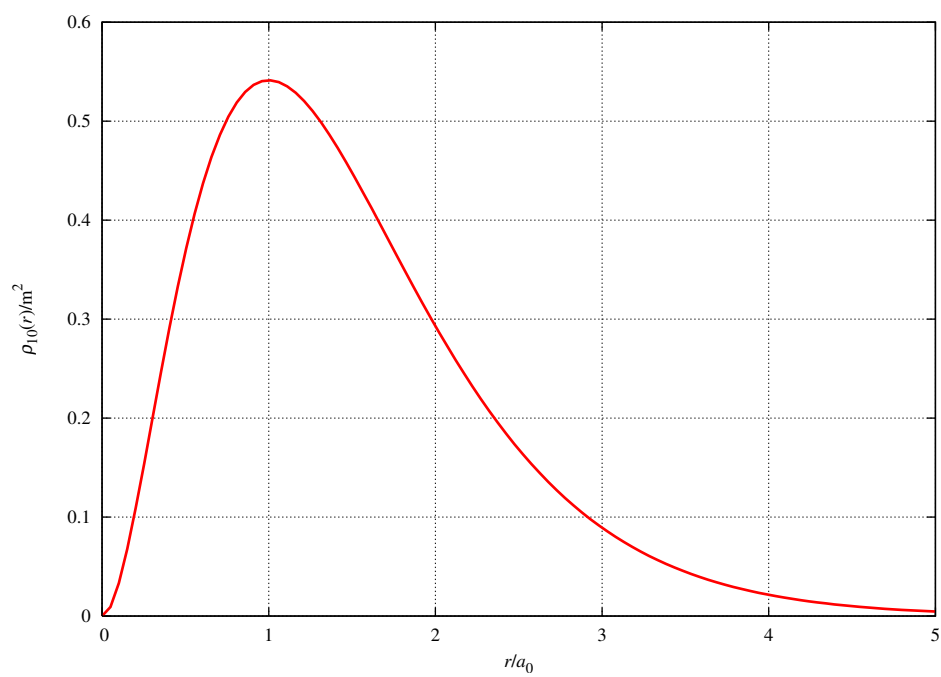


Rysunek 3.30: Kontur orbitalu $3d_{z^2}$ atomu wodoru

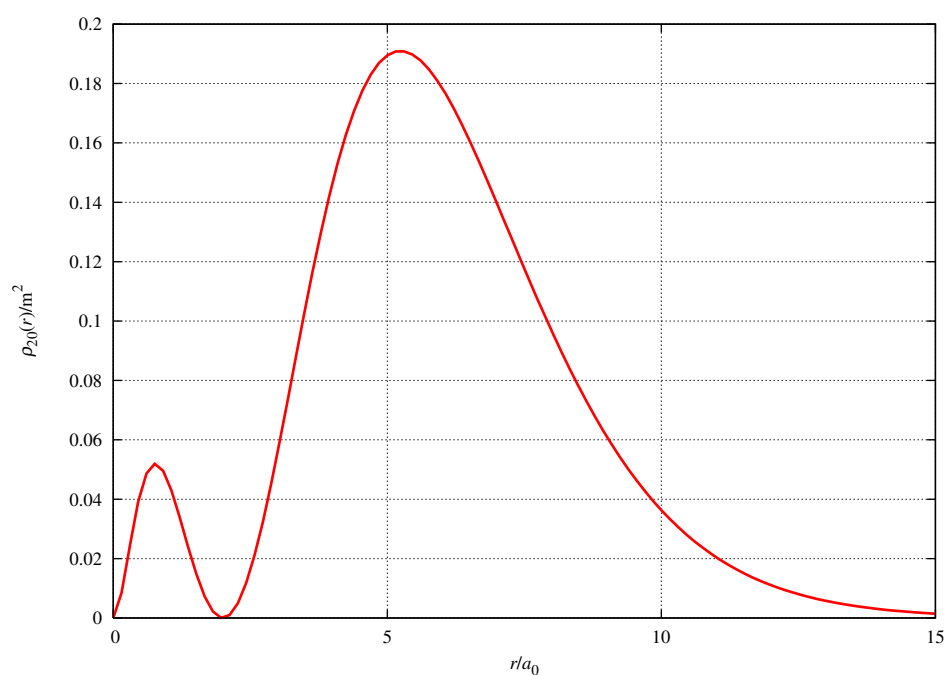
Rysunek 3.31: Kontur orbitalu $3d_{x^2-y^2}$ atomu wodoru



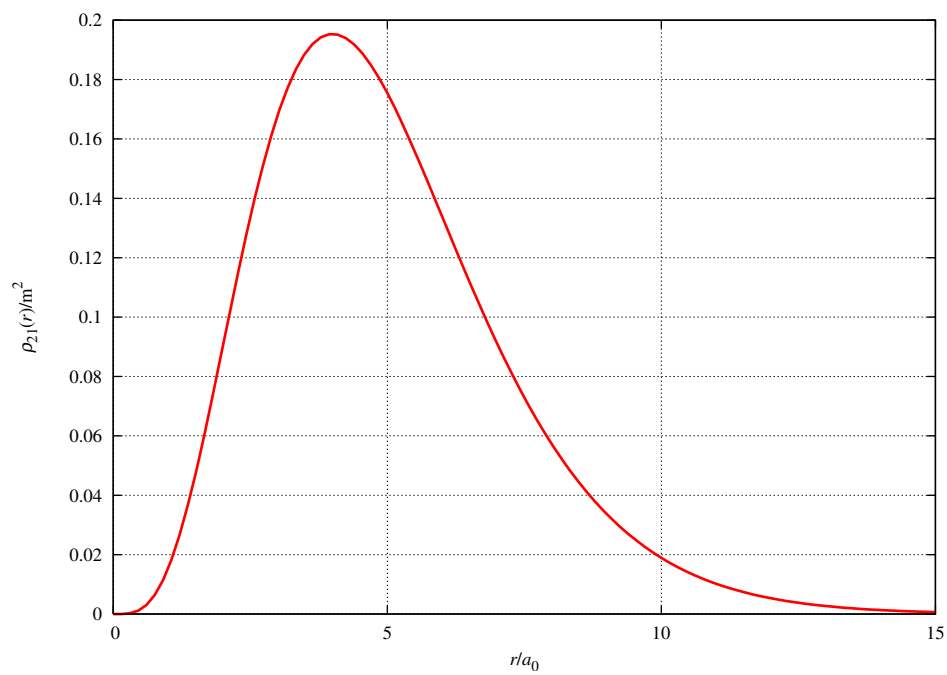
Rysunek 3.32: Powierzchnia węzłowa dla orbitalu $3d_{z^2}$ wraz z konturem orbitalu



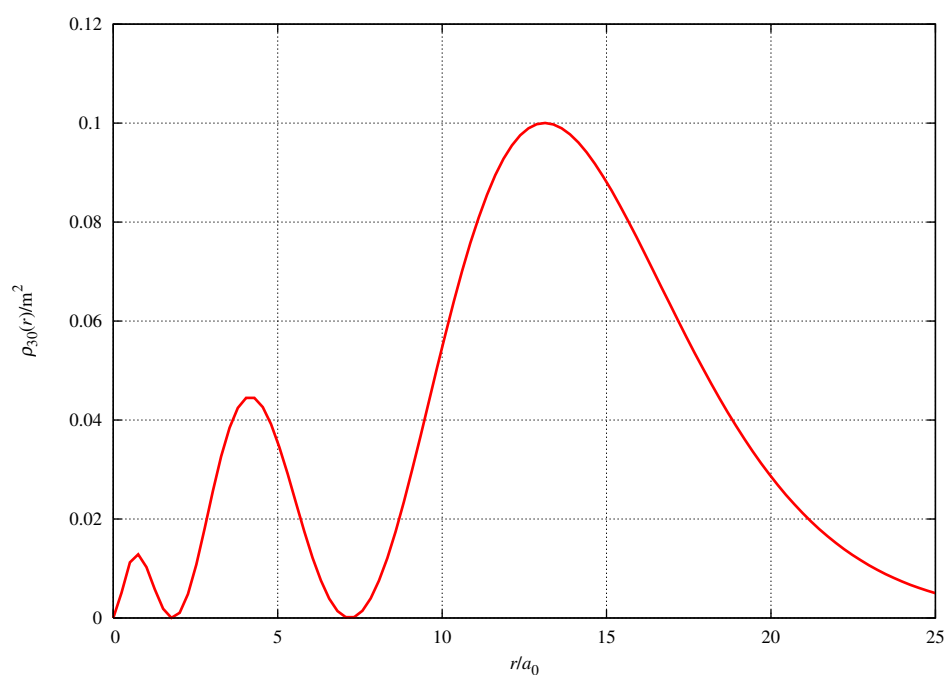
Rysunek 3.33: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu $1s$ atomu wodoru



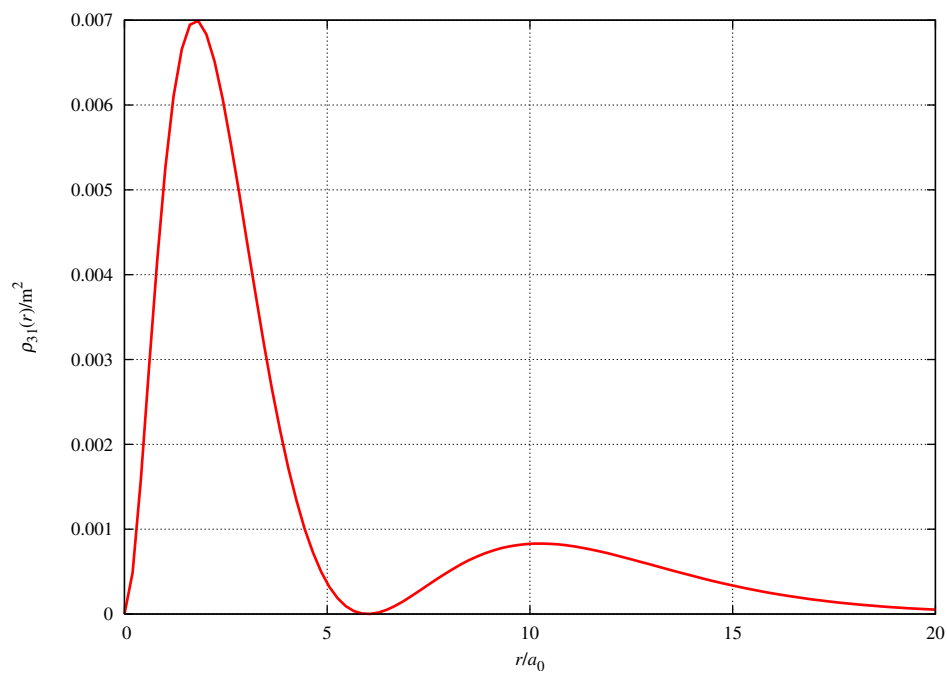
Rysunek 3.34: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu 2s atomu wodoru



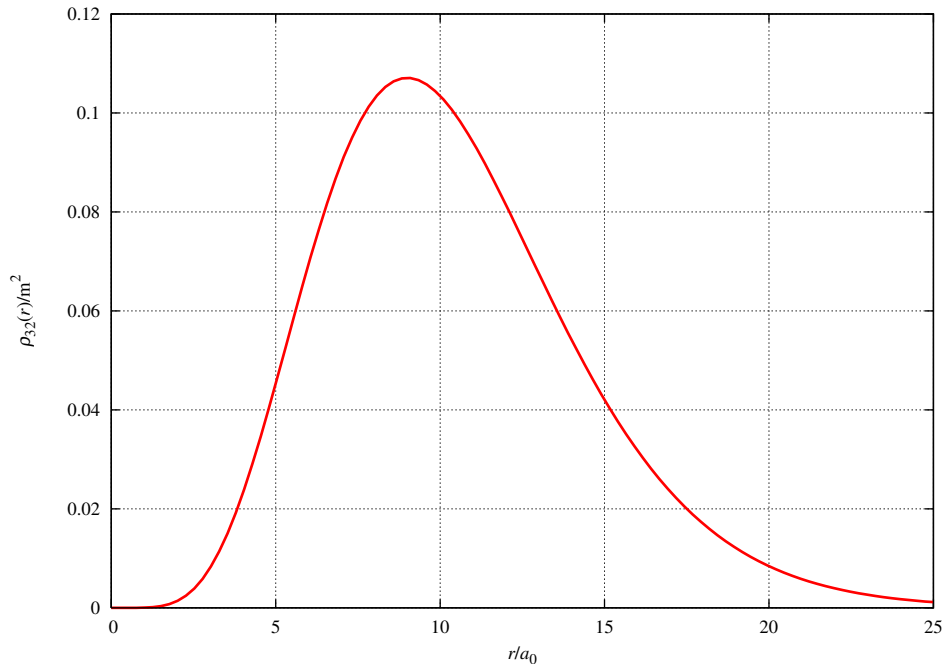
Rysunek 3.35: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu 2p atomu wodoru



Rysunek 3.36: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu 3s atomu wodoru



Rysunek 3.37: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu 3p atomu wodoru



Rysunek 3.38: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla orbitalu 3d atomu wodoru

a ponieważ składowa radialna funkcji falowej jest rzeczywista, wzór (3.423) przyjmuje postać

$$\rho_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta; \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta d\phi = r^2 R_{nl}^2. \quad (3.424)$$

Na rysunkach 3.33–3.38 przedstawiono wykresy radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla kilku wartości n i l .

Ćwiczenie 3.24 Wyznaczyć najbardziej prawdopodobną i oczekiwaną odległość elektronu na orbitalu 2p atomu wodoru.

Rozwiązanie 3.24 Odległość najbardziej prawdopodobną znajdujemy wyznaczając maksimum radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 2p:

$$\rho_{21}(r) = \frac{1}{24a_0^5} r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} = N r^4 e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (3.425)$$

Obliczamy

$$\rho'_{21}(r) = N r^3 \left(4 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (3.426)$$

i

$$\rho''_{21}(r) = N r^2 \left[12 - \frac{8r}{a_0} + \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (3.427)$$

Odległość r_{max} , dla której funkcja $\rho_{21}(r)$ ma maksimum, wyznaczamy z warunków $\rho'_{21}(r_{max}) = 0$ i $\rho''_{21}(r_{max}) < 0$. Otrzymujemy

$$r_{max} = 4a_0. \quad (3.428)$$

Obliczamy teraz wartość oczekiwaną odległości:

$$\begin{aligned}
 \langle r \rangle &= \langle \psi_{210} | \hat{r} | \psi_{210} \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{210}(r; \theta; \phi)| r^3 \sin \theta dr d\theta d\phi = \\
 &= \frac{1}{32\pi a_0^5} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^5 e^{-\frac{r}{a_0}} \sin \theta \cos^2 \theta dr d\theta d\phi = \\
 &= \frac{1}{32\pi a_0^5} \int_0^\infty r^5 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi.
 \end{aligned} \tag{3.429}$$

Obliczamy całkę

$$\int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \left\{ \begin{array}{l} t = -\cos \theta, dt = \sin \theta d\theta \\ \theta = 0 \Rightarrow t = -1, \theta = \pi \Rightarrow t = 1 \end{array} \right\} = \int_{-1}^1 t^2 dt = \frac{2}{3}. \tag{3.430}$$

Z kolei korzystając ze wzoru (1.132) obliczamy metodą różniczkowania po parametrach całkę

$$\int_0^\infty x^5 e^{-\alpha x} dx = \frac{120}{\alpha^6}. \tag{3.431}$$

Więc ostatecznie

$$\langle r \rangle = 5a_0. \tag{3.432}$$

Tak więc $\langle r \rangle > r_{\max}$, co jest intuicyjnie zrozumiałe, jeśli spojrzeć na rozkład radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla orbitalu 2p (rysunek 3.35).

Ćwiczenie 3.25 Obliczyć średnią wartość energii kinetycznej elektronu znajdującego się w stanie podstawowym dla jonu wodoropodobnego.

Rozwiązanie 3.25 Ponieważ

$$T = \frac{p^2}{2m}, \tag{3.433}$$

stąd

$$\langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m}. \tag{3.434}$$

Obliczamy zatem

$$\langle p^2 \rangle = \langle \psi_{100} | \hat{p}^2 | \psi_{100} \rangle = -\hbar^2 \langle \psi_{100} | \Delta_{\mathbf{r}} | \psi_{100} \rangle \tag{3.435}$$

Ponieważ funkcja falowa stanu podstawowego nie zależy od kątów sferycznych, stąd w laplasjanie (3.336) możemy pominąć człony zawierające różniczkowanie po kątach. Tak więc

$$\Delta_{\mathbf{r}} \psi_{100}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi_{100}(r)}{dr} \right] = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{2}{r} - \frac{Z}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \tag{3.436}$$

Wstawiając (3.436) do (3.435) otrzymujemy

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{100}^*(r) \Delta_{\mathbf{r}} \psi_{100}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 4\hbar^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \int_0^\infty \left(2r - \frac{Zr^2}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr, \tag{3.437}$$

a po wykonaniu prostego całkowania korzystając z zależności (1.132) otrzymujemy

$$\langle p^2 \rangle = \left(\frac{Z\hbar}{a_0} \right)^2. \tag{3.438}$$

Korzystając ze wzorów (3.386), (3.434) i (3.438) otrzymujemy ostatecznie

$$\langle T \rangle = \frac{Z^2 m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -E_n. \tag{3.439}$$

Ćwiczenie 3.26 Wyznaczyć średni pęd elektronu w stanie podstawowym jonu wodoropodobnego.

Rozwiązanie 3.26 Ponieważ pęd jest wielkością wektorową, musimy obliczyć średnie wszystkich składowych wektora pędu. Musimy ponadto zapisać operatory składowych pędu we współrzędnych sferycznych — postępujemy tak samo, jak w ćwiczeniu 3.17. Można dodatkowo wykorzystać fakt, że funkcja falowa ψ_{100} nie zależy od kątów sferycznych, zatem wystarczy rozważyć tylko część operatorów zawierającą różniczkowanie po r :

$$\hat{p}_q \psi_{100}(r) = -i\hbar \frac{\partial r}{\partial q} \frac{d\psi_{100}(r)}{dr}, \quad q \in \{x; y; z\}. \quad (3.440)$$

Obliczamy kolejne pochodne:

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \end{cases} \quad (3.441)$$

Średnią wartość składowych pędu wyznaczamy z zależności

$$\langle p_q \rangle = \langle \psi_{100} | \hat{p}_q | \psi_{100} \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{100}^*(r) \hat{p}_q \psi_{100}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi. \quad (3.442)$$

Z wyrażeń (3.441) wynika, że we wzorze (3.442) dla wszystkich składowych pędu pojawiają się zerowe całki

$$\int_0^{2\pi} \sin \phi d\phi = \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = 0, \quad (3.443)$$

zatem średnie wartości wszystkich składowych pędu są zerowe:

$$\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0 \quad (3.444)$$

i to samo dotyczy średniej wartości pędu:

$$\langle p \rangle = \sqrt{\langle p_x \rangle^2 + \langle p_y \rangle^2 + \langle p_z \rangle^2} = 0. \quad (3.445)$$

3.6.4 Jednostki atomowe

Jak zauważyliśmy w poprzednich podrozdziałach, obliczając różne wartości oczekiwane dla atomu wodoru mamy w ogólności do czynienia z dość niewygodnymi, z uwagi na piętrowość stałych, całkami. Pojawiła się więc potrzeba wprowadzenia dogodniejszego układu jednostek, pozwalającego na prostszy i klarowniejszy zapis wyrażeń, nie tylko dla atomu wodoru, ale i pozostałych atomów. Wprowadźmy nową zmienną bezwymiarową $\vec{\mathcal{R}}$ taką, że

$$\mathbf{r} = \lambda \vec{\mathcal{R}}, \quad (3.446)$$

wówczas

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial (\lambda \mathcal{X})^2} + \frac{\partial^2}{\partial (\lambda \mathcal{Y})^2} + \frac{\partial^2}{\partial (\lambda \mathcal{Z})^2} = \frac{1}{\lambda^2} \Delta_{\vec{\mathcal{R}}}. \quad (3.447)$$

Oczywiste jest, że λ ma wymiar długości. Zapiszmy równanie Schrödingera dla atomu wodoru z hamiltonianem (3.375) w nowych zmiennych:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu\lambda^2} \Delta_{\vec{\mathcal{R}}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda\mathcal{R}} \right) \psi(\lambda\vec{\mathcal{R}}) = E\psi(\lambda\vec{\mathcal{R}}). \quad (3.448)$$

Dobierzmy stałą λ tak, by współczynniki przy części kinetycznej i potencjalnej hamiltonianu były jednakowe i równe stałej $\mathcal{E}_h$, mającej wymiar energii, to znaczy

$$\frac{\hbar^2}{\mu\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = \mathcal{E}_h, \quad (3.449)$$

skąd otrzymujemy

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (3.450)$$

a zatem λ jest po prostu zredukowanym promieniem Bohra:

$$\lambda = \tilde{a}_0. \quad (3.451)$$

Wprowadzając bezwymiarową zmienną proporcjonalną do energii,

$$\mathcal{E} = \frac{E}{\mathcal{E}_h}, \quad (3.452)$$

otrzymujemy równanie Schrödingera dla atomu wodoru w *jednostkach atomowych*:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{\vec{\mathcal{R}}} - \frac{1}{\mathcal{R}} \right) \phi(\vec{\mathcal{R}}) = \mathcal{E} \phi(\vec{\mathcal{R}}), \quad (3.453)$$

gdzie $\phi(\vec{\mathcal{R}})$ jest bezwymiarową funkcją falową. Hamiltonian w jednostkach atomowych dla atomu wodoru ma więc postać

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\Delta_{\vec{\mathcal{R}}} - \frac{1}{\mathcal{R}}. \quad (3.454)$$

Postać funkcji falowej w jednostkach atomowych znajdujemy z warunku normalizacji funkcji ψ :

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathbf{r}} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \lambda^3 \int_{\vec{\mathcal{R}}} \psi^*(\lambda\vec{\mathcal{R}}) \psi(\lambda\vec{\mathcal{R}}) d^3\vec{\mathcal{R}} = \int_{\vec{\mathcal{R}}} \left[\lambda^{\frac{3}{2}} \psi(\lambda\vec{\mathcal{R}}) \right]^* \lambda^{\frac{3}{2}} \psi(\lambda\vec{\mathcal{R}}) d^3\vec{\mathcal{R}}, \quad (3.455)$$

czyli

$$\phi(\vec{\mathcal{R}}) = \tilde{a}_0^{\frac{3}{2}} \psi(\tilde{a}_0 \vec{\mathcal{R}}). \quad (3.456)$$

Oczywiście funkcja falowa w jednostkach atomowych jest także unormowana, co wynika bezpośrednio z przekształceń (3.455). Jednostki atomowe to więc **bezwymiarowe** zmienne proporcjonalne do zmiennych wymiarowych. Na przykład chcąc uzyskać wartość energii w danych jednostkach, E , mając jej wartość w jednostkach atomowych, $\mathcal{E}$, musimy tę wartość przemnożyć przez współczynnik proporcjonalności dla energii, którym w tym przypadku jest $\mathcal{E}_h$:

$$E = \mathcal{E} \mathcal{E}_h. \quad (3.457)$$

Współczynniki proporcjonalności dla pozostałych jednostek tworzymy wyrażając je przez współczynniki proporcjonalności dla energii i długości, czyli przez $\mathcal{E}_h$ i $\tilde{a}_0$. $\mathcal{E}_h$ jest często używaną jednostką energii i nosi nazwę hartree (h):

$$\mathcal{E}_h = \frac{\mu e^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} = 1 \text{ h}. \quad (3.458)$$

Współczynnik proporcjonalności dla czasu, $\mathcal{T}$, możemy znaleźć ze współczynnika dla energii. W jednostkach SI mamy $[\hbar] = \text{J} \cdot \text{s}$, zatem

$$\mathcal{T} = \frac{\hbar}{\mathcal{E}_h} = \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{e^2} \right)^2 \frac{\hbar}{\mu}. \quad (3.459)$$

W dalszej części jednostki atomowe będziemy oznaczać tymi samymi symbolami co jednostki wymiarowe, sygnalizując, że obliczenia będziemy prowadzić w jednostkach atomowych.

Ćwiczenie 3.27 Wyrazić energię n -tego stanu jonu wodoropodobnego i funkcję falową dla stanu $2p_0$ atomu wodoru w jednostkach atomowych.

Rozwiązanie 3.27 Wstawiając (3.381) do równania (3.457) uzyskujemy

$$\mathcal{E}_n = \frac{E_n}{\mathcal{E}_h} = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (3.460)$$

w szczególności dla atomu wodoru $\mathcal{E}_1 = -\frac{1}{2}$. Funkcja dla stanu $2p_0$ atomu wodoru ma postać

$$\psi_{210}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^{5/2}} r \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}}. \quad (3.461)$$

Korzystając z zależności (3.456) uzyskujemy

$$\phi_{210}(\vec{\mathcal{R}}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \mathcal{R} \cos \theta e^{-\frac{\mathcal{R}}{2}}. \quad (3.462)$$

Rozdział 4

Przybliżone metody rozwiązywania równania Schrödingera

Równanie Schrödingera możemy rozwiązać analitycznie w bardzo niewielu przypadkach, omawianych w poprzednich rozdziałach. Stąd niezbędne stało się opracowanie metod służących przynajmniej do podania przybliżonych rozwiązań tegoż równania. W poniższych podrozdziałach omówimy dwie takie metody.

4.1 Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera

Interesuje nas rozwiązanie zagadnienia własnego

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (4.1)$$

w przypadku, gdy hamiltonian układu daje się rozseparować na sumę

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\mathcal{V}}, \quad (4.2)$$

gdzie $\hat{H}_0$ jest *niezaburzonym* hamiltonianem, którego widmo jest znane:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (4.3)$$

zaś *zaburzenie* $\hat{\mathcal{V}}$ jest małe w porównaniu z $\hat{H}_0$ i jest operatorem hermitowskim.

Skoro zaburzenie jest małe, spodziewamy się, że dokładna funkcja falowa i energia jest zbliżona do znanej funkcji i energii niezaburzonych. *Rachunek zaburzeń* jest procedurą, która pozwala na wyznaczanie kolejnych poprawek do funkcji i energii niezaburzonych tak, by po ich dodawaniu stawały się coraz bliższe rzeczywistej funkcji i energii. W tym celu wprowadzamy parametr porządkowy λ , który będzie regulował wielkość zaburzenia, a więc uziemienniamy hamiltonian:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{\mathcal{V}}, \quad (4.4)$$

przy czym na końcu przyjmujemy $\lambda = 1$, aby równanie (4.4) było identyczne z (4.2). Skoro hamiltonian układu stał się zależny od parametru λ , a więc odeń zależą też funkcja falowa i energia. Równanie Schrödingera (4.1) możemy więc zapisać w postaci

$$\hat{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle. \quad (4.5)$$

Nie znamy oczywiście zależności funkcji falowej ani energii od λ , ale możemy je rozwinąć w szereg Taylora wokół punktu $\lambda = 0$:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\psi_n^{(i)}\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (4.6)$$

i

$$E_n(\lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (4.7)$$

gdzie

$$\begin{cases} |\psi_n^{(k)}\rangle = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k |\psi_n(\lambda)\rangle}{\partial \lambda^k} \\ E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n(\lambda)}{\partial \lambda^k} \end{cases}. \quad (4.8)$$

Zakładamy teraz, że niezaburzona funkcja falowa jest unormowana:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1 \quad (4.9)$$

oraz, że dokładna funkcja falowa jest sumą niezaburzonej funkcji i funkcji ortogonalnych do niezaburzonej funkcji, czyli

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1. \quad (4.10)$$

Warunek (4.10) oznacza *normalizację pośrednią* dokładnej funkcji falowej. Nie powoduje on starty ogólności naszych rozważań. Poprawek szukamy co prawda w podprzestrzeni prostopadłej do funkcji niezaburzonej, ale i tak jesteśmy w stanie utworzyć każdy wektor tej przestrzeni, bowiem mamy do dyspozycji całą podprzestrzeń prostopadłą (przy użyciu której możemy tworzyć tylko wektory prostopadłe do niezaburzonej funkcji) i funkcję niezaburzoną (a więc teraz możemy utworzyć dowolny wektor z przestrzeni). Normalizacja pośrednia jest wygodna, powoduje bowiem zerowanie się wielu całek w dalszej części wyprowadzenia. Łącząc tenże warunek i rozwinięcie (4.6) otrzymujemy ponadto

$$\langle \psi_n^{(k)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{0k}. \quad (4.11)$$

Wstawiając rozwinięcia (4.6) i (4.7) z hamiltonianem (4.4) do równania (4.1) otrzymujemy

$$\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i (\hat{H}_0 + \lambda \hat{\mathcal{V}}) |\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^{i+j} E_n^{(i)} |\psi_n^{(j)}\rangle. \quad (4.12)$$

Ponieważ równanie (4.12) musi być spełnione dla każdej możliwej wartości λ , wyrażenia stojące przy odpowiednich potęgach λ po obu stronach tego równania muszą być sobie równe. Na przykład, z warunku równości wyrazów stojących przy λ^0 , λ^1 i λ^2 otrzymujemy kolejno równania:

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (4.13)$$

a więc po prostu równanie Schrödingera dla funkcji niezaburzonej,

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (4.14)$$

i

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (4.15)$$

W ogólności z porównania wyrazów przy λ^k ($k > 0$) otrzymujemy

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(k)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\psi_n^{(k-1)}\rangle = \sum_{i=0}^k E_n^{(i)} |\psi_n^{(k-i)}\rangle. \quad (4.16)$$

Chcemy znaleźć wynik mnożenia skalarne równania (4.16) przez $\langle \psi_n^{(0)} |$. Skorzystamy przy tym z hermitowskości hamiltonianu i zależności (4.11), dzięki czemu wyznaczamy iloczyn

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(k)} \rangle = \langle \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = 0 \quad (4.17)$$

oraz

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \sum_{i=0}^k E_n^{(i)} \psi_n^{(k-i)} \right. \right\rangle = \sum_{i=0}^{k-1} E_n^{(i)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k-i)} \rangle}_0 + E_n^{(k)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1 = E_n^{(k)}. \quad (4.18)$$

W końcu uzyskujemy wyrażenie na k -tą poprawkę do energii,

$$E_n^{(k)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{\mathcal{V}} \right| \psi_n^{(k-1)} \right\rangle, \quad (4.19)$$

a w szczególności

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{\mathcal{V}} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (4.20)$$

i

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{\mathcal{V}} \right| \psi_n^{(1)} \right\rangle. \quad (4.21)$$

Jeśli więc chcemy obliczyć drugą poprawkę do energii, musimy znać pierwszą poprawkę do funkcji falowej. Skorzystamy tu ze znajomości widma operatora $\hat{H}_0$: funkcje własne tego operatora tworzą bazę przestrzeni wektorowej, do której należy także dokładna funkcja falowa układu oraz poprawki. Zatem pierwszą poprawkę możemy rozwinąć w bazie funkcji własnych niezaburzonego hamiltonianu:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_{kn} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.22)$$

Pojawia się jednak problem: założyliśmy uprzednio, że funkcje $|\psi_n^{(1)}\rangle$ i $|\psi_n^{(0)}\rangle$ są ortogonalne. Wstawiając rozwinięcie (4.22) do warunku (4.11) uzyskujemy

$$\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_{kn} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\delta_{kn}} = c_{nn} = 0. \quad (4.23)$$

Oznacza to, że w sumie (4.22) znika człon dla $k = n$, zatem wzór (4.22) możemy zapisać w postaci

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} c_{kn} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.24)$$

Wstawiając wyrażenie (4.24) do równania (4.14) otrzymujemy

$$\sum_{k \neq n}^{\infty} c_{kn} (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} c_{kn} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_k^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{V}}) |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (4.25)$$

Mnożąc skalarnie równanie (4.25) przez $\langle \psi_m^{(0)} |$, $m \neq n$, otrzymujemy wyrażenie pozwalające wyznaczyć nieznane współczynniki:

$$c_{mn} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.26)$$

Zatem pierwszą poprawkę do funkcji falowej możemy obliczyć ze wzoru

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.27)$$

Łącząc (4.21) i (4.27) możemy już obliczyć drugą poprawkę do energii:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\left\| \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_n^{(0)} \rangle \right\|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4.28)$$

Zauważmy, że do obliczenia pierwszej i drugiej poprawki całkowicie wystarcza nam znajomość widma niezaburzonego hamiltonianu i zaburzenia. W ogólności naszym celem jest wyrażenie kolejnych poprawek do energii poprzez energie własne $\hat{H}_0$ i elementy macierzowe

$$\mathcal{V}_{kl} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_l^{(0)} \rangle \quad (4.29)$$

zaburzenia z funkcjami własnymi $\hat{H}_0$. Zrobiliśmy to już dla pierwszej,

$$E_n^{(1)} = \mathcal{V}_{nn}, \quad (4.30)$$

i drugiej,

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{|\mathcal{V}_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (4.31)$$

poprawki do energii. Znajdziemy jeszcze wyrażenie na trzecią poprawkę do energii. Z zależności (4.19) wynika, że

$$E_n^{(3)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_n^{(2)} \rangle. \quad (4.32)$$

Tok postępowania jest analogiczny jak przy wyprowadzeniu wzoru na drugą poprawkę. Najpierw rozwijamy nieznaną funkcję $|\psi_n^{(2)}\rangle$ w bazie funkcji własnych niezaburzonego hamiltonianu, podobnie jak w równaniu (4.24):

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} d_{kn} |\psi_k^{(0)}\rangle, \quad (4.33)$$

przy czym znów suma nie obejmuje członu $k = n$. Wstawiając rozwinięcia (4.33) i (4.27) do równania (4.15) uzyskujemy

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq n}^{\infty} d_{kn} (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\psi_k^{(0)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{k \neq n}^{\infty} d_{kn} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_k^{(0)}\rangle = \\ &= (E_n^{(1)} - \hat{\mathcal{V}}) \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\mathcal{V}_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Aby wyznaczyć nieznane współczynniki d_{kn} , mnożymy równanie (4.34) skalarnie przez $\langle \psi_m^{(0)} |$, $m \neq n$. Po prostych przekształceniach otrzymujemy

$$d_{mn} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\mathcal{V}_{kn} \mathcal{V}_{mk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{\overbrace{E_n^{(1)}}^{\mathcal{V}_{nn}} \mathcal{V}_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \quad (4.35)$$

Tak więc druga poprawka do funkcji falowej dana jest wzorem

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \left\{ \sum_{k \neq n}^{\infty} \sum_{l \neq n}^{\infty} \frac{\mathcal{V}_{kl} \mathcal{V}_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \mathcal{V}_{nn} \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\mathcal{V}_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right\} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.36)$$

Wstawiając poprawkę (4.36) do równania (4.32) uzyskujemy ogólny wzór na trzecią poprawkę do energii:

$$E_n^{(3)} = \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\mathcal{V}_{nk} \mathcal{V}_{kl} \mathcal{V}_{ln}}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) \left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)}\right)} - \mathcal{V}_{nn} \sum_{k \neq n} \frac{|\mathcal{V}_{nk}|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2}. \quad (4.37)$$

Ćwiczenie 4.1 Obliczyć pierwszą i drugą poprawkę do energii dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego umieszczonego w jednorodnym polu magnetycznym o natężeniu F . Wynik porównać ze ścisłą wartością energii.

Rozwiązanie 4.1 Hamiltonian oscylatora w polu elektrycznym ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} - eFx. \quad (4.38)$$

Hamiltonian (4.38) możemy zapisać w nieco innej postaci:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2} \left(x^2 - \frac{2eF}{k} x \right) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2} \left[\left(x - \frac{eF}{k} \right)^2 - \left(\frac{eF}{k} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2} \left(x - \frac{eF}{k} \right)^2 - \frac{e^2 F^2}{2k}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Wprowadźmy teraz nową zmienną

$$q = x - \frac{eF}{k}, \quad (4.40)$$

co odpowiada przesunięciu zmiennej x . Oczywiście

$$\frac{d}{dq} = \frac{d}{dx}. \quad (4.41)$$

Zapiszmy hamiltonian (4.38) w nowej zmiennej:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_q^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} - \frac{e^2 F^2}{2k}. \quad (4.42)$$

Skorzystajmy teraz z oczywistego faktu: jeśli zachodzi $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, to $(\hat{A} + b)|\psi\rangle = (a + b)|\psi\rangle$. Hamiltonian (4.38) ma postać taką jak hamiltonian (3.199) niezaburzonego oscylatora, różni się tylko nazwą zmiennej i jest przesunięty o

$$\Delta E = -\frac{e^2 F^2}{2k}. \quad (4.43)$$

Tak więc jego funkcje własne ($\tilde{\psi}_n$) uzyskujemy z funkcji własnych oscylatora bez pola przez translację zmiennej:

$$\tilde{\psi}_n(x) = \psi_n(q) = \psi_n\left(x - \frac{eF}{k}\right), \quad (4.44)$$

zaś energie otrzymujemy przesuwając energie oscylatora bez pola (E_n) o ΔE :

$$\tilde{E}_n = E_n - \frac{e^2 F^2}{2k} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{e^2 F^2}{2k}. \quad (4.45)$$

Jest to ścisła wartość energii oscylatora w polu elektrycznym. Obecnie sprawdzimy, czy formalizm rachunku zaburzeń pozwoli uzyskać podobny wynik. Jako zaburzenie przyjmujemy

$$\hat{\mathcal{V}} = -eFx. \quad (4.46)$$

Zapiszmy operator zaburzenia w drugiej kwantyzacji: korzystając z zależności (3.243) otrzymujemy

$$\hat{\mathcal{V}} = -eF\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger). \quad (4.47)$$

Znajdziemy teraz ogólne wyrażenie na elementy macierzowe zaburzenia z funkcjami własnymi oscylatora ($|n\rangle$):

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{kn} &= \langle k | \hat{\mathcal{V}} | n \rangle = -eF\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle k | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle = \\ &= -eF\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n} \langle k | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle k | n+1 \rangle \right) = \\ &= -eF\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n} \delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} \right). \end{aligned} \quad (4.48)$$

Tak więc jedyne niezerowe elementy macierzowe to

$$\mathcal{V}_{n-1,n} = -eF\sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \quad (4.49)$$

i

$$\mathcal{V}_{n+1,n} = -eF\sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}}. \quad (4.50)$$

Od razu dostajemy wzory na pierwszą i drugą poprawkę do energii:

$$E_n^{(1)} = \mathcal{V}_{nn} = 0, \quad (4.51)$$

$$E_n^{(2)} = \frac{\mathcal{V}_{n-1,n}^2}{E_n - E_{n-1}} + \frac{\mathcal{V}_{n+1,n}^2}{E_n - E_{n+1}} = \frac{ne^2F^2}{2m\omega^2} - \frac{(n+1)e^2F^2}{2m\omega^2} = -\frac{e^2F^2}{2m\omega^2} = -\frac{e^2F^2}{2k}. \quad (4.52)$$

A więc już druga poprawka daje ścisłą wartość energii:

$$\tilde{E}_n = E_n + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}. \quad (4.53)$$

Ćwiczenie 4.2 Obliczyć pierwszą poprawkę do energii elektronu w stanie podstawowym jonu wodoropodobnego wynikającą z relatywistycznej zmiany masy elektronu poruszającego się z prędkością v :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (4.54)$$

gdzie m_0 jest masą spoczynkową elektronu.

Rozwiązanie 4.2 Energia kinetyczna elektronu wynosi

$$T = mc^2. \quad (4.55)$$

Obliczmy wyrażenie

$$T^2 - (m_0c^2)^2 = (m^2 - m_0^2)c^4 = m_0^2c^4 \left(\frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 \right) = m_0^2c^4 \frac{v^2}{c^2 - v^2} = \frac{m_0^2v^2c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = m^2v^2c^2 = p^2c^2, \quad (4.56)$$

zatem

$$T = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}. \quad (4.57)$$

Energię kinetyczną można więc potraktować jako funkcję pędu i rozwinąć ją w szereg Taylora (1.115) względem $p = 0$. Ograniczając rozwinięcie do członów kwadratowych w p (czyli do czwartej pochodnej T względem p) uzyskujemy

$$T = \underbrace{m_0 c^2}_{T_{\text{sp}}} + \underbrace{\frac{p^2}{2m_0}}_{T_0} + \underbrace{\left(-\frac{p^4}{8m_0^3 c^2}\right)}_{T_{\text{mv}}}. \quad (4.58)$$

Jak wynika z wyrażenia (4.58), T_{sp} jest energią spoczynkową elektronu (jest to nieistotna dla nas wielkość, bowiem wybór zera na skali energii jest dowolny i możemy wybrać zero właśnie w $m_0 c^2$), a T_0 jest nierelatywistyczną energią kinetyczną elektronu [operator tej energii występuje w hamiltonianie (3.377)]. A więc T_{mv} jest relatywistyczną poprawką do energii kinetycznej elektronu. Możemy więc zapisać operator zaburzenia jako

$$\hat{\mathcal{V}} = \hat{H}_{\text{mv}} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2}. \quad (4.59)$$

Przy obliczeniu poprawki do energii możemy skorzystać z hermitowskości operatora $\hat{p}^2$:

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \langle \psi_{100} | \hat{H}_{\text{mv}} | \psi_{100} \rangle = -\frac{1}{8m_0^3 c^2} \langle \psi_{100} | \hat{p}^4 | \psi_{100} \rangle = -\frac{1}{8m_0^3 c^2} \langle \hat{p}^2 \psi_{100} | \hat{p}^2 \psi_{100} \rangle = \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \langle \Delta_{\mathbf{r}} \psi_{100} | \Delta_{\mathbf{r}} \psi_{100} \rangle. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Wyrażenie $\Delta_{\mathbf{r}} \psi_{100}(\mathbf{r})$ obliczyliśmy już w równaniu (3.436). Tak więc

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= -\frac{\hbar^4}{8\pi m_0^3 c^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{2}{r} - \frac{Z}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi = \\ &= -\frac{\hbar^4}{2m_0^3 c^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \int_0^\infty \left[4 - \frac{4Z}{a_0} r + \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r^2\right] e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr = -\frac{5Z^4 \hbar^4}{8m_0^3 c^2 a_0^4}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Korzystając z wyrażen (3.386), (3.389) i (4.61) możemy zapisać pierwszą poprawkę do energii jako

$$E_1^{(1)} = -\frac{5}{2m_0 c^2} \left[E_1^{(0)}\right]^2. \quad (4.62)$$

Ćwiczenie 4.3 Dla stanu podstawowego jonu wodoropodobnego znaleźć poprawkę pierwszego rzędu spowodowaną skończonymi rozmiarami jądra atomowego. Potraktować jądro atomowe jako jednorodnie naładowaną kulę o promieniu R .

Rozwiązanie 4.3 Niepunktowość jądra powoduje zmianę oddziaływania z elektronem. Aby wyznaczyć postać funkcyjną tego oddziaływania, korzystamy z prawa Gaussa:

$$\oint_S \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{\epsilon_0} \int_V \rho(\mathbf{r}) dV, \quad (4.63)$$

gdzie $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ jest natężeniem pola elektrostatycznego w danym punkcie, zaś $\rho(\mathbf{r})$ — gęstością ładunku elektrycznego. Ponieważ mamy do czynienia z jednorodnie naładowaną kulą, więc zależności wektorowe sprowadzają się do zależności radialnych i prawo Gaussa przyjmuje postać

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^r \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \int_0^r \rho(r) r^2 dr \Rightarrow E(r) = \frac{1}{\epsilon_0 r^2} \int_0^r \rho(r) r^2 dr. \quad (4.64)$$

Gęstość ładunku dla kuli jednorodnie naładowanej o ładunku Ze i promieniu R , czyli objętości $\frac{4}{3}\pi R^3$, wynosi oczywiście

$$\rho(r) = \frac{3Ze}{4\pi R^3}. \quad (4.65)$$

Aby uzyskać zależność $E(r)$, musimy rozważyć dwa przypadki: $r \in \langle 0; R \rangle$ i $r > R$. Dla $r \in \langle 0; R \rangle$ otrzymujemy

$$E(r) = \frac{3Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2 R^3} \int_0^r r^2 dr = \frac{Ze r}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (4.66)$$

zaś dla $r > R$ mamy¹

$$E(r) = \frac{3Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2 R^3} \int_0^R r^2 dr = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (4.67)$$

Potencjał elektrostatyczny w danym punkcie wynosi

$$\varphi(r) = - \int E(r) dr = \begin{cases} -\frac{Ze r^2}{8\pi\epsilon_0 R^3} + C_1, & r \in \langle 0; R \rangle, \\ \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} + C_2, & r > R. \end{cases} \quad (4.68)$$

Zakładając, że potencjał elektrostatyczny znika w nieskończoności, wyznaczamy stałą C_2 :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi(r) = 0 \Leftrightarrow C_2 = 0, \quad (4.69)$$

zaś stałą C_1 — z warunku zszycia potencjału elektrostatycznego na powierzchni kuli o promieniu R :

$$-\frac{Ze}{8\pi\epsilon_0 R} + C_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R} \Rightarrow C_1 = \frac{3Ze}{8\pi\epsilon_0 R}. \quad (4.70)$$

Szukany potencjał oddziaływania obliczamy z zależności

$$V(r) = -e\varphi(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right), & r \in \langle 0; R \rangle, \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r > R. \end{cases} \quad (4.71)$$

Zaburzenie obliczamy jako różnicę wyznaczonego potencjału oddziaływania i zwykłego potencjału kulombowskiego:

$$V'(r) = V(r) - \mathcal{V}_c(r), \quad (4.72)$$

przy czym oczywiście

$$\mathcal{V}_c(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.73)$$

Zaburzenie wynosi zatem

$$V'(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) - \frac{1}{r} \right], & r \in \langle 0; R \rangle, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (4.74)$$

Poprawka do energii stanu podstawowego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń wynosi

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \langle \psi_{100} | V'(r) | \psi_{100} \rangle = -\frac{Z^4 e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 a_0^3} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{r^2}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) - r \right] e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \sin \theta dr d\theta d\phi = \\ &= -\frac{Z^4 e^2}{\pi \epsilon_0 a_0^3} \int_0^R \left(\frac{3r^2}{2R} - \frac{r^4}{2R^3} - r \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr. \end{aligned} \quad (4.75)$$

¹Tym razem całkujemy w granicach od 0 do R , bowiem cały ładunek jądra jest zawarty w kuli o promieniu R .

Ponieważ $\frac{R}{a_0} \approx 10^{-5}$, możemy założyć, że dla $r \in \langle 0; R \rangle$ zachodzi $e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = 1$ i wówczas

$$E_1^{(1)} = -\frac{Z^4 e^2}{\pi \epsilon_0 a_0^3} \int_0^R \left(\frac{3r^2}{2R} - \frac{r^4}{2R^3} - r \right) dr = \frac{Z^4 e^2 R^2}{10 \pi \epsilon_0 a_0^3}. \quad (4.76)$$

Korzystając z zależności (3.386), (3.389) i (4.76) otrzymujemy

$$E_1^{(1)} = -\frac{4}{5} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 E_1^{(0)}. \quad (4.77)$$

4.2 Metoda wariacyjna

4.2.1 Zasada wariacyjna

Jeśli nie znamy rozwiązań równania Schrödingera

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (4.78)$$

wówczas możemy w ogólności posłużyć się *metodą wariacyjną*. W metodzie tej wybieramy porządną funkcję próbną ϕ zależną od tego samego zestawu zmiennych co funkcja ψ_n i obliczamy wartość średnią hamiltonianu z tą funkcją:

$$\epsilon = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (4.79)$$

Zasada wariacyjna stwierdza, że

$$\epsilon \geq E_0 \wedge \epsilon = E_0 \Leftrightarrow \phi = \psi_0. \quad (4.80)$$

Dowód zasady wariacyjnej jest prosty. Od razu widać, że jeśli wziąć $\phi = \psi_0$, wówczas z równania (4.79) otrzymujemy $\epsilon = E_0$. Rozwińmy funkcję próbną ϕ w bazie funkcji własnych hamiltonianu:

$$|\phi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |\psi_k\rangle, \quad (4.81)$$

przy czym oczywiście zachodzi

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (4.82)$$

Założmy, że funkcja $|\phi\rangle$ jest znormalizowana:

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 = 1. \quad (4.83)$$

Z wyrażeń (4.78), (4.79), (4.81) i (4.83) otrzymujemy

$$\epsilon = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_k^* c_l \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_l \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_k^* c_l E_l \delta_{kl} = \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_k, \quad (4.84)$$

tak więc

$$\epsilon - E_0 = \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_k - E_0 \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2}_1 = \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 (E_k - E_0) \geq 0. \quad (4.85)$$

W praktyce wprowadza się do funkcji próbnej ϕ pewien zestaw *parametrów wariacyjnych* $\{c_1; c_2; \dots; c_p\}$, zatem jeśli funkcja $|\psi_n\rangle$ zależy od m współrzędnych: $\psi_n(q_1; q_2; \dots; q_m)$, to funkcja ϕ zależy już od $m + p$ współrzędnych: $\phi(q_1; q_2; \dots; q_m; c_1; c_2; \dots; c_p)$. Obliczając ϵ zgodnie z wzorem (4.79), wykonujemy całkowanie po współrzędnych $\{q_1; q_2; \dots; q_m\}$, zatem ϵ jest funkcją p współrzędnych: $\epsilon(c_1; c_2; \dots; c_p)$. Naszym celem jest znalezienie minimum tej funkcji. Optymalne wartości parametrów wariacyjnych można wyznaczyć z warunku znikania pochodnych cząstkowych w ekstremum:

$$\frac{\partial \epsilon(c_1; c_2; \dots; c_p)}{\partial c_i} = 0, \quad i \in \langle 1; p \rangle \cap \mathbb{N}. \quad (4.86)$$

Wyrażenie (4.86) jest układem p równań algebraicznych, najczęściej nieliniowych. Co więcej, jest tylko warunkiem koniecznym występowania ekstremum funkcji $\epsilon(c_1; c_2; \dots; c_p)$, zaś znalezienie minimum globalnego tej funkcji jest już zagadnieniem zupełnie nietrywialnym. Jeśli oznaczymy zestaw parametrów minimalizujących wartość funkcji $\epsilon(c_1; c_2; \dots; c_p)$ przez $\{\mathcal{C}_1; \mathcal{C}_2; \dots; \mathcal{C}_p\}$, wówczas najlepszym przybliżeniem funkcji stanu podstawowego jest funkcja $\phi(q_1; q_2; \dots; q_m; \mathcal{C}_1; \mathcal{C}_2; \dots; \mathcal{C}_p)$, zaś najlepszym przybliżeniem energii tego stanu jest liczba $\epsilon(\mathcal{C}_1; \mathcal{C}_2; \dots; \mathcal{C}_p)$.

Ćwiczenie 4.4 Przy użyciu metody wariacyjnej oszacować energię stanu podstawowego atomu wodoru używając funkcji próbnej ($c > 0$)

$$\phi(\mathbf{r}; c) = N(c)e^{-cr}. \quad (4.87)$$

Obliczenia przeprowadzić w jednostkach atomowych.

Rozwiązanie 4.4 Zaczynamy od znalezienia stałej normalizacyjnej funkcji próbnej:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \phi | \phi \rangle &= |N(c)|^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 e^{-2cr} \sin \theta \, dr d\theta d\phi = 4\pi |N(c)|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2cr} \, dr = \\ &= \frac{\pi}{c^3} |N(c)|^2 \Rightarrow N(c) = \sqrt{\frac{c^3}{\pi}}. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Znajdujemy teraz wynik działania hamiltonianu (3.454) na funkcję próbną. Zauważmy przy tym, że funkcja próbna nie zależy jawnie od współrzędnych kątowych, zatem wystarczy rozważyć działanie części radialnej hamiltonianu:

$$\begin{aligned} \hat{H}\phi(\mathbf{r}; c) &= -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\phi(\mathbf{r}; c)}{dr} \right] - \frac{1}{r} \phi(\mathbf{r}; c) \\ &= c \left(\frac{1}{r} - \frac{c}{2} \right) \phi(\mathbf{r}; c) - \frac{1}{r} \phi(\mathbf{r}; c) \\ &= \left(\frac{c-1}{r} - \frac{c^2}{2} \right) \phi(\mathbf{r}; c). \end{aligned} \quad (4.89)$$

Teraz wyznaczamy wartość średnią hamiltonianu:

$$\epsilon(c) = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = 4c^3 \int_0^\infty \left[(c-1)r - \frac{c^2 r^2}{2} \right] e^{-2cr} \, dr = c \left(\frac{c}{2} - 1 \right). \quad (4.90)$$

Wyznaczamy ekstremum energii:

$$\epsilon'(c) = 0 \Leftrightarrow c = \mathcal{C} = 1, \quad (4.91)$$

a zatem

$$\mathcal{E} = \epsilon(\mathcal{C}) = -\frac{1}{2}. \quad (4.92)$$

Otrzymaliśmy więc dokładną energię stanu podstawowego atomu wodoru. Wynika to z wyboru funkcji próbnej — w tym przypadku użyliśmy, z dokładnością do parametru wariacyjnego c , dokładnej funkcji falowej stanu podstawowego.

Ćwiczenie 4.5 Przy użyciu metody wariacyjnej oszacować energię stanu podstawowego atomu wodoru używając funkcji próbnej ($c > 0$)

$$\phi(\mathbf{r}; c) = N(c)e^{-cr^2}. \quad (4.93)$$

Obliczenia przeprowadzić w jednostkach atomowych.

Rozwiązanie 4.5 Zaczynamy od znalezienia stałej normalizacyjnej funkcji próbnej:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \phi | \phi \rangle &= |N(c)|^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 e^{-2cr^2} \sin \theta dr d\theta d\phi = 4\pi |N(c)|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2cr^2} dr = \\ &= \left(\frac{\pi}{2c}\right)^{\frac{3}{2}} |N(c)|^2 \Rightarrow N(c) = \left(\frac{2c}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}. \end{aligned} \quad (4.94)$$

Podobnie jak w zadaniu 4.4 działamy hamiltonianem na funkcję próbną, która także nie zależy od współrzędnych kątowych:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}; c) = -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\phi(\mathbf{r}; c)}{dr} \right] - \frac{1}{r} \phi(\mathbf{r}; c) = c(3 - 2cr^2) \phi(\mathbf{r}; c) - \frac{1}{r} \phi(\mathbf{r}; c) = \left(3c - 2c^2 r^2 - \frac{1}{r} \right) \phi(\mathbf{r}; c). \quad (4.95)$$

Teraz wyznaczamy wartość średnią hamiltonianu:

$$\epsilon(c) = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = 8\sqrt{\frac{2c^3}{\pi}} \int_0^\infty (3cr^2 - 2c^2 r^4 - r) e^{-2cr^2} dr = \frac{3}{2}c - 2\sqrt{\frac{2c}{\pi}}. \quad (4.96)$$

Wyznaczamy ekstremum energii: Wyznaczamy ekstremum energii:

$$\epsilon'(c) = 0 \Leftrightarrow c = \mathcal{C} = \frac{8}{9\pi}, \quad (4.97)$$

a zatem

$$\mathcal{E} = \epsilon(\mathcal{C}) = -\frac{4}{3\pi} \approx -0,424. \quad (4.98)$$

Tym razem uzyskaliśmy energię nieco większą od dokładnej energii stanu podstawowego.

4.2.1.1 Stan podstawowy atomu helu

Obecnie przy użyciu metody wariacyjnej spróbujemy oszacować energię stanu podstawowego atomu helu. Obliczenia dla uproszczenia będziemy prowadzić w jednostkach atomowych. W tym celu musimy zastanowić się nad wyborem funkcji próbnej. Zaczniemy od zapisania hamiltonianu dla atomu helu:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{V}_{12} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (4.99)$$

Zauważmy, że jeśli w hamiltonianie (4.99) pominąć człon opisujący oddziaływanie dwóch elektronów, r_{12}^{-1} , wówczas funkcją własną operatora (4.99) byłby iloczyn funkcji falowych dla jonu wodoropodobnego ($Z = 2$):

$$\psi_0(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) = Ne^{-2(r_1+r_2)}. \quad (4.100)$$

Ta obserwacja uzasadnia, iż jako funkcję próbną możemy przyjąć

$$\phi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; Z) = \varphi(\mathbf{r}_1; Z)\varphi(\mathbf{r}_2; Z) = N(Z)e^{-Z(r_1+r_2)}, \quad (4.101)$$

gdzie

$$\varphi(\mathbf{r}; Z) = n(Z)e^{-Zr} \quad (4.102)$$

oraz $N(Z) = n^2(Z)$. Z traktujemy jako parametr wariacyjny ($Z > 0$) — zobaczmy, jaki wpływ na wartość Z ma oddziaływanie $\hat{V}_{12}$. Zaczynamy od znalezienia stałej normalizacyjnej funkcji próbnej. W tym celu wystarczy znormalizować funkcję φ :

$$\begin{aligned} 1 = \langle \varphi | \varphi \rangle &= |n(Z)|^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\mathbf{r}; Z)|^2 d^3\mathbf{r} = |n(Z)|^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta e^{-2Zr} dr d\theta d\phi = \\ &= 4\pi |n(Z)|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2Zr} dr = \frac{\pi}{Z^3} |n(Z)|^2 \Rightarrow n^2(Z) = N(Z) = \frac{Z^3}{\pi}. \end{aligned} \quad (4.103)$$

Ponieważ funkcja próbna nie zależy jawnie od współrzędnych kątowych żadnego z elektronów, wystarczy rozważyć działanie tylko części radialnej laplasjanów na tę funkcję. Skorzystamy teraz z zależności (4.101) i (4.102), z których wynika, że wartość oczekiwana jednoelektronowego operatora $\hat{G}_i \equiv \hat{G}(\mathbf{r}_i)$ z całkowitą funkcją falową jest równa jego wartości oczekiwanej z funkcją φ . Ponadto nazwa zmiennej, po której całkujemy, nie ma znaczenia przy obliczaniu całek oznaczonych, więc możemy zapisać:

$$\langle \phi | \hat{G}_1 | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{G}_2 | \phi \rangle = \langle \varphi | \hat{G} | \varphi \rangle. \quad (4.104)$$

Korzystając z zależności (4.104) obliczamy kolejne wartości oczekiwane operatorów jednoelektronowych wchodzących w skład hamiltonianu (4.99):

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{T}_1 | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{T}_2 | \phi \rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi | \Delta_{\mathbf{r}} | \varphi \rangle = -2\pi \int_0^\infty \phi(\mathbf{r}; Z) \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\phi(\mathbf{r}; Z)}{dr} \right] dr = \\ &= -2Z^3 \int_0^\infty e^{-Zr} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{de^{-Zr}}{dr} \right) dr = \\ &= 4Z^4 \int_0^\infty \left(r - \frac{Zr^2}{2} \right) e^{-2Zr} dr = \frac{Z^2}{2}, \end{aligned} \quad (4.105)$$

$$\langle \phi | \hat{V}_1 | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{V}_2 | \phi \rangle = -2 \left\langle \varphi \left| \frac{1}{r} \right| \varphi \right\rangle = -8Z^3 \int_0^\infty r e^{-2Zr} dr = -2Z. \quad (4.106)$$

Pozostaje jeszcze obliczenie wartości średniej operatora dwuelektronowego $\hat{V}_{12}$. Najpierw wyznaczamy całkę dwuelektronową

$$J_{12} = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-\alpha(r_1+r_2)}}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \frac{20\pi^2}{\alpha^5}, \quad (4.107)$$

a więc

$$\langle \phi | \hat{V}_{12} | \phi \rangle = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \frac{5Z}{8}. \quad (4.108)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\epsilon(Z) = Z \left(Z - \frac{27}{8} \right). \quad (4.109)$$

Znajdujemy minimum funkcji (4.109):

$$\epsilon'(Z) = 2 \left(Z - \frac{27}{16} \right) = 0 \Leftrightarrow Z = \mathcal{Z} = \frac{27}{16}. \quad (4.110)$$

Zatem energię stanu podstawowego przybliżamy liczbą

$$\mathcal{E} = \epsilon(\mathcal{Z}) = -\frac{729}{256} \approx -2.848. \quad (4.111)$$

Zauważmy, że w wyniku wariacji parametru Z otrzymaliśmy wartość $\mathcal{Z} = \frac{27}{16} = 1.6875$. Tymczasem opisywaliśmy atom helu, dla którego oczywiście $Z = 2$. Fizycznie można to uzasadnić tym, że każdy elektron zasłania częściowo jądro przed drugim, a więc drugi elektron "widzi" tylko część ładunku jądra. Zjawisko to nazywa się *ekranowaniem jądra*. Możemy więc powiedzieć, że każdy elektron w atomie helu widzi tylko *ładunek efektywny*

$$Z_{\text{eff}} = \mathcal{Z} = 1.6875 \quad (4.112)$$

zamiast całkowitego ładunku jądra, $Z = 2$.

4.2.2 Metoda Ritza

Metoda Ritza jest metodą wariacyjną, w której występują liniowe parametry wariacyjne. W metodzie tej funkcję próbną zakładamy w postaci kombinacji liniowej p znanych funkcji porządkowych, niekoniecznie unormowanych:

$$\phi = \sum_{k=1}^p c_k \chi_k. \quad (4.113)$$

Wstawiając (4.113) do (4.79) otrzymujemy

$$\epsilon = \frac{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p c_k^* c_l \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle}{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p c_k^* c_l \langle \chi_k | \chi_l \rangle}. \quad (4.114)$$

Wprowadzając oznaczenia

$$H_{kl} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle \quad (4.115)$$

i

$$S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle \quad (4.116)$$

dla *całek nakrywania*, możemy zapisać równanie (4.114) w postaci

$$\epsilon = \frac{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p c_k^* c_l H_{kl}}{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p c_k^* c_l S_{kl}} = \frac{F}{G}. \quad (4.117)$$

Zatem ϵ jest funkcją p zmiennych i naszym celem jest znów znalezienie minimum tej funkcji. Ponieważ w równaniu (4.117) występują dwa zestawy zmiennych niezależnych: $\{c_1; c_2; \dots; c_p\}$ oraz $\{c_1^*; c_2^*; \dots; c_p^*\}$, możemy rozpatrzyć warunek znikania pochodnych cząstkowych oddzielnie dla obu zestawów współrzędnych uzyskując ten sam wynik. Dla zestawu zmiennych sprzężonych warunek ten ma postać

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i^*} = 0. \quad (4.118)$$

Z warunków (4.117) i (4.118) otrzymujemy

$$\frac{G \sum_{l=1}^p c_l H_{il} - F \sum_{l=1}^p c_l S_{il}}{G^2} = \frac{\sum_{l=1}^p c_l H_{il} - \epsilon \sum_{l=1}^p c_l S_{il}}{G} = \frac{\sum_{l=1}^p c_l (H_{il} - \epsilon S_{il})}{G} = 0, \quad (4.119)$$

skąd otrzymujemy

$$\sum_{l=1}^p c_l (H_{il} - \epsilon S_{il}) = 0, \quad i \in \langle 1; p \rangle \wedge \mathbb{N}. \quad (4.120)$$

Wyrażenie (4.120) jest układem p liniowych równań jednorodnych, który można przedstawić w formie macierzowej:

$$(\mathbb{H} - \epsilon \mathbb{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}. \quad (4.121)$$

Układ (4.120) posiada więc rozwiązania nietrywialne (niezerowe) tylko wtedy, gdy wyznacznik tego równania (tzw. *wyznacznik wiekowy* lub *sekularny*) jest zerem:

$$|\mathbb{H} - \epsilon \mathbb{S}| = 0, \quad (4.122)$$

lub zapisując jawnie macierze

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & H_{1p} - \epsilon S_{1p} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \dots & H_{2p} - \epsilon S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{p1} - \epsilon S_{p1} & H_{p2} - \epsilon S_{p2} & \dots & H_{pp} - \epsilon S_{pp} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.123)$$

Równanie (4.123) prowadzi do wielomianu p -tego stopnia ze względu na ϵ . Wielomian ten, z uwagi na hermitowskość operatora $\hat{H}$, posiada p pierwiastków rzeczywistych ϵ_i , $i \in \{1; p\} \cap \mathbb{N}$. Jeśli uporządkować je w kolejności rosnącej:

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_p, \quad (4.124)$$

wówczas ϵ_i jest górnym przybliżeniem energii i -tego stanu, E_i . W ogólności zachodzi

$$\epsilon_i \geq E_i. \quad (4.125)$$

Jest to tzw. *twierdzenie MacDonalda-Undheima-Hylleraasa-Löwdina*.

Rozdział 5

Układy wieloelektronowe

5.1 Atomy

5.1.1 Symetria funkcji falowej układów wieloelektronowych

Jak wiemy z rozdziałów 2.2.5 i 2.2.6, funkcja falowa układu N -elektronowego zależy od $4N$ współrzędnych z przestrzeni konfiguracyjno-spinowej i jest antysymetryczna ze względu na zamianę współrzędnych dwóch elektronów. W ogólności jednak nie znamy jawnej postaci tej funkcji. Można jednak skonstruować antysymetryczną funkcję N -elektronową w tzw. *przybliżeniu jednoelektronowym*. Przybliżenie to polega na przyporządkowaniu każdemu elektronowi funkcji jednoelektronowej, tzw. *spinorbitalu*. Spinorbital jest funkcją jednoelektronową w tym sensie, że zależy od współrzędnych jednego elektronu:

$$\phi(\mathbf{w}_i) = \phi(\mathbf{r}_i; \sigma_i). \quad (5.1)$$

Spinorbitale zazwyczaj zakłada się w postaci iloczynu części przestrzennej (zależnej od współrzędnych z przestrzeni konfiguracyjnej), czyli tzw. *orbitalu*, i części spinowej, przy czym stosuje się następującą konwencję:

$$\begin{cases} \phi_{2k-1}(\mathbf{r}_i; \sigma_i) = \varphi_k(\mathbf{r}_i)\alpha(\sigma_i) \\ \phi_{2k}(\mathbf{r}_i; \sigma_i) = \varphi_k(\mathbf{r}_i)\beta(\sigma_i) \end{cases}, k \in \mathbb{N}. \quad (5.2)$$

Funkcje spinowe mogą przyjmować dwie wartości, 0 lub 1, w myśl wzoru

$$\begin{cases} \alpha(\sigma_i) = \delta_{\sigma_i, \frac{1}{2}} \\ \beta(\sigma_i) = \delta_{\sigma_i, -\frac{1}{2}} \end{cases}. \quad (5.3)$$

5.1.2 Przybliżenie Hartree

Hamiltonian atomu N -elektronowego o liczbie porządkowej Z przy założeniu niekończącej masy jądra¹ ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \quad (5.4)$$

Wprowadzając jednoelektronowy operator

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}, \quad (5.5)$$

¹Przy takim założeniu w hamiltonianie znika człon energii kinetycznej jądra.

możemy zapisać hamiltonian (5.4) w postaci

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (5.6)$$

Człon opisujący odpychanie elektronów, czyli drugi człon hamiltonianu (5.6), uniemożliwia ściśle rozwiązywanie równania Schrödingera. Traktując go jako zaburzenie otrzymujemy

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i. \quad (5.7)$$

Założmy, że znamy funkcje własne operatorów jednoelektronowych:

$$\hat{h}_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i), \quad (5.8)$$

czyli orbitale. W *przybliżeniu Hartree* funkcję falową układu N -elektronowego zakładamy w postaci

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = \phi_1(\mathbf{w}_1) \phi_2(\mathbf{w}_2) \dots \phi_N(\mathbf{w}_N). \quad (5.9)$$

Zauważmy, że funkcja (5.9) jest funkcją własną operatora (5.7) przy założeniu postaci spinorbitali w myśl wzoru (5.2). Łącząc (5.9) i (5.2) otrzymujemy bowiem

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = \begin{cases} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \dots \varphi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_{N-1})\alpha(\sigma_{N-1})\varphi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_N)\beta(\sigma_N), & N \text{ parzyste} \\ \varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \dots \varphi_{\frac{N-1}{2}}(\mathbf{r}_{N-1})\beta(\sigma_{N-1})\varphi_{\frac{N+1}{2}}(\mathbf{r}_N)\alpha(\sigma_N), & N \text{ nieparzyste} \end{cases} \quad (5.10)$$

Rozpatrując działanie operatora (5.7) na funkcję (5.10) należy zauważyć, że operator $\hat{h}_i$ działa tylko na orbital zawierający współrzędne i -tego elektronu i nie działa na funkcje spinowe. Na przykład

$$\hat{h}_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) \quad (5.11)$$

oraz

$$\hat{h}_2 \varphi_1(\mathbf{r}_2) = \hat{h}_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}_2), \quad (5.12)$$

bowiem nazwa współrzędnej występującej w równaniu operatorowym typu (5.8) nie ma żadnego znaczenia. Zatem energia układu opisanego funkcją falową (5.10) wynosi

$$E = \begin{cases} 2 \left(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{\frac{N}{2}} \right), & N \text{ parzyste} \\ 2 \left(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{\frac{N-1}{2}} \right) + \epsilon_{\frac{N+1}{2}}, & N \text{ nieparzyste} \end{cases} \quad (5.13)$$

Niestety, funkcja Hartree jest bardzo złym przybliżeniem rzeczywistości. Zauważmy, że odpowiadająca jej gęstość prawdopodobieństwa wynosi

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) &= |\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N)|^2 = |\phi_1(\mathbf{w}_1)|^2 |\phi_2(\mathbf{w}_2)|^2 \dots |\phi_N(\mathbf{w}_N)|^2 = \\ &= \rho_1(\mathbf{w}_1) \rho_2(\mathbf{w}_2) \dots \rho_N(\mathbf{w}_N), \end{aligned} \quad (5.14)$$

jest zatem iloczynem gęstości prawdopodobieństw dla kolejnych elektronów. Oznacza to, że w przybliżeniu Hartree elektrony są od siebie niezależne, a więc w ogóle ze sobą nie oddziałują, co jest oczywistym nonsensem, bowiem elektrony odpychają się wzajemnie z siłą daną prawem Coulomba, zatem ich wzajemne położenia są *skorelowane*. Ponadto funkcja Hartree nie jest antysymetryczna ze względu na zamianę współrzędnych dwóch elektronów, więc nie bierze pod uwagę nierozróżnialności identycznych cząstek, obowiązującej w mechanice kwantowej.

5.1.3 Wyznacznik Slatera

Antysymetryczna funkcja falowa układu N -elektonowego może być podana w postaci *wyznacznika Slatera*:

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{w}_1) & \phi_1(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{w}_N) \\ \phi_2(\mathbf{w}_1) & \phi_2(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{w}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{w}_1) & \phi_N(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{w}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.15)$$

Istotnie, zamiana współrzędnych dwóch elektronów oznacza przestawienie dwóch kolumn w wyznaczniku Slatera, a więc zmianę jego znaku. Funkcję falową (5.15) można również zapisać w postaci

$$\Phi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}} \left(\phi_1(\mathbf{w}_1) \phi_2(\mathbf{w}_2) \dots \phi_N(\mathbf{w}_N) \right), \quad (5.16)$$

gdzie $\hat{\mathcal{A}}$ jest antysymetryzatorem (1.27).

Funkcja falowa (5.15) posiada jeszcze jedną bardzo istotną własność. Zauważmy, że jeśli dwa elektrony umieścimy na tym samym spinorbitalu², wówczas w wyznaczniku Slatera pojawią się dwa identyczne rzędy, a zatem wyznacznik będzie zerem. Oznacza to, że co najwyżej jeden elektron może zajmować dany spinorbital. Mówimy, że funkcja falowa w postaci wyznacznika Slatera uwzględnia korelację elektronów o spinach równoległych. Efekt ten nosi nazwę *korelacji wymiennej* albo *korelacji Pauliego*. Funkcja falowa (5.15) nie uwzględnia jednak korelacji ruchu elektronów o przeciwnych spinach, czyli tzw. *korelacji Coulomba*.

5.1.4 Atom helu

Dla układu dwuelektronowego funkcja falowa (5.15) ma postać

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{w}_1) & \phi_1(\mathbf{w}_2) \\ \phi_2(\mathbf{w}_1) & \phi_2(\mathbf{w}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_1(\mathbf{w}_1) \phi_2(\mathbf{w}_2) - \phi_1(\mathbf{w}_2) \phi_2(\mathbf{w}_1) \right). \quad (5.17)$$

W przypadku atomu helu w stanie podstawowym jako orbital wchodzący w skład spinorbitali ϕ_1 i ϕ_2 możemy wybrać orbital $1s$ jonu wodoropodobnego. Jest to o tyle uzasadnione, że w wyniku jonizacji atomu helu otrzymujemy jon wodoropodobny o $Z = 2$. Zgodnie z wzorem (5.2), spinorbitale tworzymy następująco:

$$\begin{cases} \phi_1(\mathbf{r}_i; \sigma_i) = 1s(\mathbf{r}_i) \alpha(\sigma_i) \\ \phi_2(\mathbf{r}_i; \sigma_i) = 1s(\mathbf{r}_i) \beta(\sigma_i) \end{cases}. \quad (5.18)$$

Wstawiając spinorbitale (5.18) do funkcji (5.17) uzyskujemy

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right). \quad (5.19)$$

Funkcję (5.19) można przedstawić w postaci iloczynu części przestrzennej, Φ , i spinowej, Ω :

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Omega(\sigma_1, \sigma_2), \quad (5.20)$$

gdzie

$$\Phi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) \quad (5.21)$$

i

$$\Omega(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right). \quad (5.22)$$

²Czyli na przykład przyjmujemy, że $\phi_1 = \phi_2$.

Funkcja przestrzenna jest symetryczna, zaś spinowa – antysymetryczna ze względu na zamianę współrzędnych dwóch elektronów, zatem funkcja całkowita, będąca ich iloczynem, jest antysymetryczna. Funkcja spinowa jest funkcją własną operatorów kwadratu spinu, $\hat{S}^2$, i składowej zetowej spinu, $\hat{S}_z$. Aby się o tym przekonać, należy na tę funkcję podziałać tymi operatorami. Na podstawie zależności (3.319) wiemy już, jak na funkcje spinowe działają jednoelektronowe operatory składowych i kwadratu spinu. W przypadku atomu helu mamy jednak do czynienia z dwoma elektronami. Spin jest wielkością wektorową, zatem w przypadku dodawania spinów wielu elektronów możemy dodawać algebraicznie tylko składowe poszczególnych spinów. Można ponadto skorzystać z faktu, że operatory te spełniają zależność (3.268), skąd otrzymujemy

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z, \quad (5.23)$$

gdzie

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y. \quad (5.24)$$

Tak więc operatory kwadratu i składowej zetowej spinu dla układu dwóch elektronów mają postać

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{s}_{1+} + \hat{s}_{2+})(\hat{s}_{1-} + \hat{s}_{2-}) + (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})^2 - \hbar(\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}) = \\ &= (\hat{s}_{1+} + \hat{s}_{2+})(\hat{s}_{1-} + \hat{s}_{2-}) + \hat{s}_{1z}^2 + \hat{s}_{2z}^2 + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z} - \hbar(\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}) \end{aligned} \quad (5.25)$$

i

$$\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}, \quad (5.26)$$

gdzie $\hat{s}_{i\pm}$ oznacza operator podnoszenia lub opuszczania spinu i -tego elektronu, a $\hat{s}_{iq}$ jest operatorem q -tej składowej spinu i -tego elektronu, a więc działa na funkcję spinową zawierającą współrzędną σ_i . Działanie tych operatorów na funkcje spinowe jest analogiczne jak w przypadku operatorów jednoelektronowych:

$$\hat{S}^2 \Omega(\sigma_1; \sigma_2) = S(S+1)\hbar^2 \Omega(\sigma_1; \sigma_2) \quad (5.27)$$

i

$$\hat{S}_z \Omega(\sigma_1; \sigma_2) = M_S \hbar \Omega(\sigma_1; \sigma_2). \quad (5.28)$$

Dla zilustrowania sposobu działania tych operatorów na funkcje spinowe obliczmy kolejno

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) &= \hbar^2 \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right) + \\ &+ \frac{\hbar^2}{4} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \frac{\hbar^2}{4} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \frac{\hbar^2}{2} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) = \\ &= \hbar^2 \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right), \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) &= \hbar^2 \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right) + \\ &+ \frac{\hbar^2}{4} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + \frac{\hbar^2}{4} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \frac{\hbar^2}{2} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = \\ &= \hbar^2 \left(\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \right), \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$\hat{S}_z \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) = \frac{\hbar}{2} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \frac{\hbar}{2} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) = 0 \quad (5.31)$$

oraz

$$\hat{S}_z \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = -\frac{\hbar}{2} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + \frac{\hbar}{2} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = 0. \quad (5.32)$$

Otrzymujemy więc

$$\hat{S}^2 \Omega(\sigma_1; \sigma_2) = 0 \quad (5.33)$$

i

$$\hat{S}_z \Omega(\sigma_1; \sigma_2) = 0. \quad (5.34)$$

Funkcji falowej (5.19) odpowiadają zatem kwantowe liczby spinowe $S = 0$ i $M_S = 0$. W ogólności funkcji falowej opisanej liczbą spinową S przypisujemy *multipletowość*

$$d_S = 2S + 1 \quad (5.35)$$

i w zależności od wartości wyrażenia (5.35) mówimy o funkcji singletowej ($d_S = 1$), dubletowej ($d_S = 2$), trypletowej ($d_S = 3$), kwartetowej ($d_S = 4$) itd. Funkcja falowa (5.19) opisuje oczywiście stan singletowy.

Rozpatrzmy teraz atom helu w stanie wzbudzonym. Po oderwaniu elektronu otrzymujemy oczywiście jon wodoropodobny He^+ , którego stany energetyczne już znamy. Chcemy teraz z powrotem wprowadzić elektron do tego jonu, ale tak, by uzyskać atom w stanie wzbudzonym. Musimy więc umieścić elektron na orbitalu leżącym powyżej orbitalu $1s$. Załóżmy, że umieszczamy elektron na orbitalu $2s$. Ten przypadek różni się od poprzedniego także tym, że oba elektrony mogą mieć dowolny spin (w górę lub w dół), gdyż znajdują się na różnych orbitalach. Spinorbitale wchodzące w skład funkcji falowej (5.17) możemy zatem skonstruować na dwa sposoby każdy, mamy zatem cztery możliwe funkcje falowe:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & 1s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ 2s(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & 2s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)) \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & 1s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ 2s(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & 2s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)), \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \Phi_3(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & 1s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ 2s(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & 2s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)), \end{aligned} \quad (5.38)$$

i

$$\begin{aligned} \Psi_4(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & 1s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ 2s(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & 2s(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)) \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Działając operatorami kwadratu i składowej zetowej spinu na funkcje spinowe zawarte w funkcjach Ψ_1 i Ψ_4 otrzymujemy

$$\hat{S}^2 \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 2\hbar^2 \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad (5.40)$$

$$\hat{S}_z \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad (5.41)$$

$$\hat{S}^2 \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = 2\hbar^2 \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (5.42)$$

i

$$\hat{S}_z \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) = -\hbar \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2). \quad (5.43)$$

Funkcje Ψ_1 odpowiadają zatem liczby $S = 1$ i $M_S = 1$, zaś funkcji Ψ_4 – liczby $S = 1$ i $M_S = -1$, tak więc funkcje te opisują stany trypletowe. Z kolei na podstawie równań (5.29)–(5.32) i (5.37)–(5.38) widzimy, że funkcje Φ_2 i Φ_3 nie są funkcjami własnymi operatora $\hat{S}^2$, ale są już funkcjami własnymi operatora $\hat{S}_z$:

$$\hat{S}_z \Phi_2(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \hat{S}_z \Phi_3(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = 0. \quad (5.44)$$

Funkcjom Φ_2 i Φ_3 odpowiadają takie same obsadzenia orbitali przez elektrony, a zatem odpowiadająca im energia jest taka sama. Funkcje te są więc zdegenerowane, stąd możemy użyć ich kombinacji. Stwórzmy następujące funkcje:

$$\begin{aligned} \Psi_2(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_2(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) + \Phi_3(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \right) \left(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \right) \end{aligned} \quad (5.45)$$

i

$$\begin{aligned} \Psi_3(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_2(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) - \Phi_3(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) + 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \right) \left(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \right). \end{aligned} \quad (5.46)$$

Jak wynika z równań (5.29)–(5.32) i (5.45)–(5.46), funkcji Ψ_2 odpowiadają liczby $S = 1$ i $M_S = 0$, zaś funkcji Ψ_3 – liczby $S = 0$ i $M_S = 0$.

Oznaczając funkcje spinowe jako $^{2S+1}\Omega_{M_S}$, możemy zapisać funkcje falowe dla stanów trypletowych w postaci

$$\begin{cases} \Psi_{T1}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \Phi_{\text{asym}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) {}^3\Omega_1(\sigma_1; \sigma_2) \\ \Psi_{T2}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \Phi_{\text{asym}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) {}^3\Omega_0(\sigma_1; \sigma_2) \\ \Psi_{T3}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \Phi_{\text{asym}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) {}^3\Omega_{-1}(\sigma_1; \sigma_2) \end{cases}, \quad (5.47)$$

gdzie

$$\Phi_{\text{asym}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) - 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \right) \quad (5.48)$$

jest asymetryczną funkcją przestrzenną, zaś funkcje spinowe

$$\begin{cases} {}^3\Omega_1(\sigma_1; \sigma_2) = \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ {}^3\Omega_0(\sigma_1; \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \right) \\ {}^3\Omega_{-1}(\sigma_1; \sigma_2) = \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \end{cases} \quad (5.49)$$

są symetryczne, co zapewnia antysymetryczność funkcji całkowitej. Funkcje Ψ_{T1} i Ψ_{T3} są jedno-wyznacznikowe, zaś funkcja Ψ_{T2} – dwuwyznacznikowa, została bowiem utworzona przez kombinację liniową dwóch funkcji jednowyznacznikowych. Funkcję falową dla stanu singletowego możemy zapisać w postaci

$$\Psi_S(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2) = \Phi_{\text{sym}}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) {}^0\Omega_0(\sigma_1; \sigma_2), \quad (5.50)$$

gdzie

$$\Phi_s(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) + 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) \right) \quad (5.51)$$

jest symetryczną funkcją przestrzenną, zaś funkcja spinowa

$${}^0\Omega_0(\sigma_1; \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \right) \quad (5.52)$$

jest antysymetryczna i tym samym całkowita funkcja falowa – również. Funkcja Ψ_S jest dwuwyznacznikowa. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku układu dwuelektronowego, atomu helu, możliwe było przedstawienie funkcji falowej w postaci iloczynu części przestrzennej (symetrycznej dla stanów singletowych i antysymetrycznej dla stanów trypletowych) i części spinowej (antysymetrycznej dla stanów singletowych i symetrycznej dla stanów trypletowych). W przypadku układów trójelektronowych i większych nie jest to w ogólności możliwe.

5.1.5 Atomy wieloelektronowe. Model wodorowy i układ okresowy

W atomie N -elektronowym na ruchy poszczególnych elektronów wpływa siła przyciągania dodatnio naładowanego jądra oraz siły międzyelektronowego odpychania kulombowskiego. Traktując oddziaływanie międzyelektronowe jako zaburzenie, otrzymujemy hamiltonian niezaburzony taki, jak w równaniu (5.7). Rozwiązaniem równania Schrödingera z hamiltonianem elektronowym (5.5) są funkcje falowe dla jonu wodoropodobnego:

$$\hat{h}_i \psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i; \theta_i; \phi_i) = E_i \psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i; \theta_i; \phi_i). \quad (5.53)$$

Korzystając z zależności (3.412) i (3.413) z zespolonych (w ogólności) funkcji $\psi_{n_i l_i m_i}$ (orbitali zespolonych) możemy utworzyć funkcje rzeczywiste φ_i (orbitale rzeczywiste), które są także funkcjami własnymi operatorów $\hat{h}_i$, spełniającymi równanie (5.8). Z kolei z funkcji φ_i , korzystając z zależności (5.2) możemy utworzyć spinorbitale ϕ_i . Jednakże stosując funkcje wodoropodobne do opisu atomów wieloelektronowych, musimy wprowadzić do nich peną poprawkę. Rozpatrzmy dla przykładu ołowiu ($Z = 82$) i elektron, który zajmie najwyższy energetycznie orbital. Elektron ten będzie oddziaływał z jądrem atomowym i z pozostałymi 81 elektronami. Zauważmy jednak, że oddziaływanie tego elektronu z jądrem w porównaniu z oddziaływaniem, jakie odczuwa elektron położony najniżej (a więc na orbitalu $1s$) jest dużo słabsze. Mówimy, że elektron ten jest *ekranowany* przez pozostałe elektrony i efektywnie odczuwa niższy ładunek jądra aniżeli Ze . Stąd w orbitalach wodoropodobnych dla atomów wieloelektronowych stosuje się pewien *ładunek efektywny* w miejsce rzeczywistego ładunku jądra. Ładunek efektywny wyznacza się zwykle przy użyciu metody wariacyjnej. Takie podejście oznacza ponadto zniesienie degeneracji orbitalnej – energia orbitalna staje się zależna od liczb kwantowych n i l . Liczba kwantowa l opisuje orbitalny moment pędu elektronu. Elektrony o mniejszych momentach pędu docierają bliżej jądra, zatem odczuwają silniejszy wpływ jądra. Zatem przy ustalonych wartościach tych liczb degeneracja wynosi $2(2l + 1)$, bowiem należy uwzględnić jeszcze degenerację ze względu na spinową liczbę kwantową m_s . Degeneracja orbitalna jest dodatkowo znoszona przez uwzględnienie poprawki na oddziaływanie elektronów:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5.54)$$

gdzie

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (5.55)$$

Energia orbitalna dla ustalonej głównej liczby kwantowej n rośnie ze wzrostem pobocznej liczby kwantowej l . Tak więc orbitale uporządkowane według rosnącej energii orbitalnej tworzą ciąg ($1s; 2s; 2p; 3s; 3p; 3d; \dots$). Zbiór wszystkich orbitali danego atomu opisanych tą samą wartością liczby kwantowej n tworzy *powłokę*, zaś podzbiór powłoki zawierający orbitale o ustalonej wartości liczby kwantowej l tworzy *podpowłokę*. W miarę wzrostu n począwszy od jedności mamy kolejno powłoki K, L, M, N i dalsze, zaś w miarę wzrostu l począwszy od zera otrzymujemy kolejno podpowłoki s, p, d, f i dalsze.

Jak wiemy z rozdziału 5.1.2, funkcja

$$\phi_1(\mathbf{w}_1)\phi_2(\mathbf{w}_2)\dots\phi_N(\mathbf{w}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_K(\mathbf{r}_N)\Omega(\sigma_1;\sigma_2;\dots;\sigma_N), \quad (5.56)$$

gdzie

$$K = \left\lfloor \frac{N}{2} \right\rfloor, \quad (5.57)$$

a $\Omega(\sigma_1; \sigma_2; \dots; \sigma_N)$ jest funkcją zawierającą iloczyny odpowiednich funkcji spinowych, α bądź β , dla poszczególnych elektronów jest funkcją własną operatora niezaburzonego $\hat{H}_0$, ale funkcja ta ma poważną wadę – nie jest antysymetryczna ze względu na permutację elektronów. Nietrudno zauważyć, że funkcja utworzona przez antysymetryzację funkcji (5.56):

$$\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}} \left(\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_K(\mathbf{r}_N) \Omega(\sigma_1; \sigma_2; \dots; \sigma_N) \right) \quad (5.58)$$

jest także funkcją własną operatora $\hat{H}_0$ z wartością własną daną równaniem (5.13). Określenie *konfiguracji* danego atomu polega na przyporządkowaniu obsadzeń poszczególnym orbitalom, przy czym dany orbital (czyli funkcja przestrzenna) może opisywać co najwyżej dwa elektrony. Dany orbital jest obsadzony, jeśli występuje w wyznaczniku Slatera. Orbitale obsadzane są w miarę wzrostu ich energii, przy czym obsadzenia podaje się z dokładnością do podpowłok. Konfiguracje elektronowe dla kilku początkowych atomów układu okresowego są zatem następujące:

H: $(1s)^1$,	Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$,
He: $(1s)^2$,	Mg: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$,
Li: $(1s)^2(2s)^1$,	Al: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^1$,
Be: $(1s)^2(2s)^2$,	Si: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$,
B: $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$,	P: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$,
C: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$,	S: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$,
N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$,	Cl: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$,
O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$,	Ar: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$,
F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$,	K: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$,
Ne: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$,	Ca: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$.

Jeśli wszystkie podpowłoki atomu są całkowicie wypełnione elektronami, atom jest wówczas *zamkniętopowłokowy*, w przeciwnym razie, gdy występują podpowłoki niecałkowicie wypełnione elektronami, atom jest *otwartopowłokowy*.

5.1.6 Termy atomowe

Każdy elektron w atomie posiada dwa rodzaje momentu pędu, orbitalny i spinowy. Momenty pędu poszczególnych elektronów sumują się wektorowo do całkowitego orbitalnego ($\mathbf{L}$) i spinowego ($\mathbf{S}$) momentu pędu atomu, a te z kolei — do całkowitego elektronowego moment pędu ($\mathbf{J}$),

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (5.59)$$

Taki schemat dodawania wektorów momentu pędu nazywa się *sprzężeniem Russella-Saundersa*. Ponieważ dodawanie wielkości wektorowych jest *de facto* algebraicznym dodawaniem ich składowych,

$$J_q = L_q + S_q, q \in \{x, y, z\}, \quad (5.60)$$

przeto operatory składowych, i w konsekwencji kwadratów poszczególnych rodzajów momentu pędu, układu N elektronów atomu mają postać

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_q = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{iq} \\ \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ \hat{S}_q = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{iq} \\ \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ \hat{J}_z = \sum_{i=1}^N (\hat{l}_{iz} + \hat{s}_{iz}) \\ \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \end{array} \right. , \quad q \in \{x; y; z\}. \quad (5.61)$$

Hamiltonian atomu N -elektronowego (5.4) jest bezspiniowy, zatem operatory $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$, $\hat{J}^2$ i $\hat{J}_z$ tworzą układ przemienialnych operatorów. Funkcja własna hamiltonianu jest jednocześnie funkcją własną wszystkich tych operatorów, tab. 5.1. Funkcję falową możemy więc opisać przez podanie liczb

Tablica 5.1: Operatory i ich wartości własne w działaniu na funkcję $\Phi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N)$

operator	wartość własna
$\hat{H}$	E
$\hat{L}^2$	$L(L+1)\hbar^2$
$\hat{L}_z$	$M_L\hbar$
$\hat{S}^2$	$S(S+1)\hbar^2$
$\hat{S}_z$	$M_S\hbar$
$\hat{J}^2$	$J(J+1)\hbar^2$
$\hat{J}_z$	$M_J\hbar$

kwantowych L , M_L , S , M_S i M_J .

Zapisując konfigurację elektronową danego atomu X , każdemu elektronowi przypisujemy określone wartości liczb kwantowych n i l , a więc podając obsadzenie N_k z dokładnością do podpowłok $n_k\gamma(l_k)$:

$$X : \left(n_1\gamma(l_1) \right)^{N_1} \left(n_2\gamma(l_2) \right)^{N_2} \dots \left(n_{N_{\text{sub}}}\gamma(l_{N_{\text{sub}}}) \right)^{N_{N_{\text{sub}}}}, \quad (5.62)$$

gdzie oznaczenia pobocznej liczby kwantowej l podane są w tab. 3.5, a N_{sub} oznacza liczbę obsadzonych podpowłok. Np. dla atomu węgla,

$$\begin{array}{l} \text{C} : \quad \underbrace{(1s)^2}_{n_1=1, \quad l_1=0, \quad \gamma(l_1)=s, \quad N_1=2} \quad \underbrace{(2s)^2}_{n_2=2, \quad l_2=0, \quad \gamma(l_2)=s, \quad N_2=2} \quad \underbrace{(2p)^2}_{n_3=2, \quad l_3=1, \quad \gamma(l_3)=p, \quad N_3=2} \end{array} \quad (5.63)$$

Jednakże konfiguracja elektronowa (5.62) nie definiuje jednoznacznie funkcji wyznacznikowej (5.15), bowiem dana podpowłoka $n_k\gamma(l_k)$, opisana liczbami kwantowymi n_k i l_k , składa się z $2(2l_k+1)$ stanów różniących się wartościami liczb kwantowych m i m_s . A więc N_k elektronom podpowłoki można przypisać $2(2l_k+1)$ stany, oczywiście bez powtórzeń, aby spełniony był zakaz Pauliego. Można to uczynić na

$$\mathcal{N}_k = \binom{2(2l_k+1)}{N_k} \quad (5.64)$$

sposobów. Tak więc ustalonej konfiguracji elektronowej (5.62) odpowiada N_{det} wyznaczników

$$\left\{ \Phi_a \right\}_{a=1}^{N_{\text{det}}}, \quad (5.65)$$

gdzie

$$\begin{aligned} N_{\text{det}} &= \prod_{k=1}^{N_{\text{sub}}} \mathcal{N}_k \\ &= \prod_{k=1}^{N_{\text{sub}}} \binom{2(2l_k + 1)}{N_k}. \end{aligned} \quad (5.66)$$

Zauważmy, że podpowłoki obsadzone w całości dają jednostkowy wkład do iloczynu (5.66), bowiem w ich przypadku

$$N_k = 2(2l_k + 1) \implies \mathcal{N}_k = 1, \quad (5.67)$$

więc dla atomów zamkniętopowłokowych $N_{\text{det}} = 1$. W ogólności (5.66) możemy przepisać w postaci

$$N_{\text{det}} = \begin{cases} 1, & \text{atomy zamkniętopowłokowe,} \\ \prod_{k \in \mathcal{S}} \binom{2(2l_k + 1)}{N_k}, & \text{atomy otwartopowłokowe,} \end{cases} \quad (5.68)$$

gdzie $\mathcal{S}$ jest zbiorem numerów podpowłok otwartych, których jest

$$\|\mathcal{S}\| = N_{\text{sub}}^{\text{open}} \leq N_{\text{sub}}, \quad (5.69)$$

przy czym dla atomów zamkniętopowłokowych

$$\mathcal{S} = \emptyset. \quad (5.70)$$

W tab. 5.2 podano przykłady konfiguracji elektronowych i odpowiadających im liczb wyznaczników. Każdy spośród N_{det} wyznaczników (5.65) odpowiadających konfiguracji elektronowej (5.62)

Tablica 5.2: Liczba wyznaczników odpowiadająca konfiguracjom elektronowym

atom	konfiguracja elektronowa	podpowłoki otwarte	$N_{\text{sub}}^{\text{open}}$	N_{det}
H	(1s) ¹	1s	1	2
He*	(1s) ¹ (2s) ¹	1s, 2s	2	2 · 2 = 4
	(1s) ¹ (2p) ¹	1s, 2p	2	2 · 6 = 12
C	[He](2s) ² (2p) ²	2p	1	15
N	[He](2s) ² (2p) ³	2p	1	20
O	[He](2s) ² (2p) ⁴	2p	1	15

przyporządkowuje N elektronom atomu pełen zestawu liczb kwantowych.³

$$\left\{ \Phi_a : \left\{ n_{ia}, l_{ia}, m_{ia}, m_{s_{ia}} \right\}_{i=1}^N \right\}_{a=1}^{N_{\text{det}}}, \quad (5.71)$$

³Rozpatrujemy tutaj orbitale zespolone, a więc będące funkcjami własnymi operatora $\hat{l}_z$.

przy czym np. n_{ia} oznacza główną liczbę kwantową n dla i -go elektronu w a -tym wyznaczniku. Każdemu wyznacznikowi odpowiadają więc liczby

$$M_{L_a} = \sum_{i=1}^N m_{ia}, \quad (5.72)$$

$$M_{S_a} = \sum_{i=1}^N m_{sia}, \quad (5.73)$$

opisujących rzuty całkowitego orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronów. Ponieważ w ogólności

$$M_L \in \{-L, -L+1, \dots, L-1, L\} \quad (5.74)$$

i

$$M_S \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}, \quad (5.75)$$

z zestawu uzyskanych par liczb kwantowych M_L (5.72) i M_S (5.73) można wydedukować pary liczb kwantowych L i S , a tym samym wartości orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronów:

$$\left\{ M_{L_a}, M_{S_a} \right\}_{a=1}^{N_{\text{det}}} \implies \left\{ L_b, M_b \right\}_{b=1}^{N_{\text{term}}}, \quad (5.76)$$

przy czym oczywiście

$$N_{\text{term}} \leq N_{\text{det}}. \quad (5.77)$$

Każda para liczb L i S określa *term*.

Podsumujmy więc dotychczasową hierarchię:

- konfiguracji elektronowej (5.62) odpowiada N_{det} wyznaczników (5.65),
- każdemu wyznacznikowi odpowiada para liczb kwantowych M_L (5.72) i M_S (5.73),
- N_{det} parom liczb M_L i M_S odpowiada N_{term} par liczb L i S , czyli termów.

Term jest zatem zbiorem funkcji wyznacznikowych odpowiadających *ustalonym* liczbom kwantowym L i S . Term zapisujemy w postaci

$$^{2S+1}O(L), \quad (5.78)$$

gdzie $2S+1$ jest *multipletowością* termu, zaś $O(L)$ – literowym oznaczeniem opisującym wartość liczby kwantowej L (tab. 5.3). Z zależności (5.74) i (5.75) wynika, że degeneracja termu, czyli liczba

Tablica 5.3: Oznaczenie liczby L w symbolu termu

L	0	1	2	3	4	...
$O(L)$	S	P	D	F	G	...

funkcji wyznacznikowych Slatera odpowiadających danemu termowi, wynosi

$$d_{LS} = (2L+1)(2S+1). \quad (5.79)$$

Liczbę (5.79) nazywamy też *wagą statystyczną* termu, utożsamiając każdą funkcję wyznacznikową z *mikrostanem* realizującym dany term. Energie wyznaczników odpowiadających danemu termowi, czyli wartości oczekiwane tych wyznaczników z hamiltonianem (5.6), są identyczne w obrębie termu, stąd właśnie mówimy o jego degeneracji.

Dopiero uwzględnienie *oddziaływania spin-orbita*, tzn. oddziaływania między elektronowym orbitalnym i spinowym momentem magnetycznym, prowadzi do częściowego zniesienia degeneracji o obrębie termu przez wprowadzenie zależności energii od wypadkowego momentu pędu elektronów,

Wypadkowy moment pędu elektronów jest sumą całkowitego momentu orbitalnego i spinowego, równ. (5.59). Przy ustalonych wartościach momentów $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$, liczba ich możliwych rzutów na oś z wynosi, odpowiednio, $2L + 1$ i $2S + 1$. Przyjmijmy, że całkowity moment pędu (5.59) opisany jest liczbą J taką, że

$$\|\mathbf{J}\| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (5.80)$$

a możliwe rzuty na oś z , czyli po prostu składowe z -owe, dane są zależnością

$$J_z = M_J \hbar, \quad (5.81)$$

przy czym liczba

$$M_J \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}, \quad (5.82)$$

przyjmuje więc

$$d_J = 2J + 1 \quad (5.83)$$

wartości. Ponieważ składowe wektorów dodają się algebraicznie, stąd dla każdej pary (5.74) i (5.75) zachodzi

$$M_J = M_L + M_S. \quad (5.84)$$

Takich par mamy oczywiście

$$d_{LS} = (2L+1)(2S+1). \quad (5.85)$$

Zastanówmy się, jakie są możliwe wartości wektora (5.59).

Biorąc maksymalne wartości liczb M_L i M_S , czyli L i S , uzyskujemy maksymalną wartość liczby M_J i zarazem maksymalną wartość liczby J :

$$(M_J)_{\max} = J_{\max} = L + S \quad (5.86)$$

Liczba J przyjmuje wartości kolejno o 1 mniejsze aż do wartości minimalnej $J_{\min}$, zatem przyjmuje

$$\begin{aligned} N_J &= J_{\max} - J_{\min} + 1 \\ &= L + S - J_{\min} + 1 \end{aligned} \quad (5.87)$$

wartości. Każdej wartości liczby J odpowiada d_J [równ. (5.83)] liczb M_J danych zależnością (5.84). Sumaryczna liczba wartości przyjmowanych przez liczbę M_J wynosi

$$\begin{aligned} \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} d_J &= \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} (2J+1) \\ &= 2 \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} J + N_J \\ &= (J_{\min} + J_{\max}) N_J + N_J \\ &= (J_{\min} + J_{\max} + 1) N_J \\ &= (J_{\min} + J_{\max} + 1) (J_{\max} - J_{\min} + 1) \\ &= (J_{\max} + 1 + J_{\max}) (J_{\max} + 1 - J_{\min}) \\ &= (J_{\max} + 1)^2 - J_{\min}^2 \\ &= (L + S + 1)^2 - J_{\min}^2 \end{aligned} \quad (5.88)$$

$$(5.89)$$

i jest równa liczbie par (5.85), a więc

$$(L + S + 1)^2 - J_{\min}^2 = (2L + 1)(2S + 1) \quad (5.90)$$

skąd uzyskujemy

$$J_{\min}^2 = (L - S)^2 \quad (5.91)$$

i tym samym

$$J_{\min} = |L - S|. \quad (5.92)$$

Wstawiając uzyskany wynik (5.92) do (5.87) dostajemy

$$N_J = \begin{cases} 2S + 1, & L \geq S, \\ 2L + 1, & L < S, \end{cases} \quad (5.93)$$

co możemy zapisać sprytniej w postaci

$$N_J = \min(2L, 2S) + 1. \quad (5.94)$$

Dla ustalonych wartości orbitalnego $\mathbf{L}$ i spinowego $\mathbf{S}$ momentu pędu, całkowity moment pędu $\mathbf{J}$ przyjmuje zatem N_J [(5.94)] wartości określonych liczbą kwantową

$$J \in \{|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S\}, \quad (5.95)$$

Dany term (5.78) o degeneracji d_{LS} [równ. (5.79)] składa się zatem z N_J [równ. (5.94)] *poziomów*

$$^{2S+1}O(L)_J, \quad (5.96)$$

każdy o degeneracji d_J [równ. (5.83)].

- Atom wodoru w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^1$, a zatem $L = l = 0$ i $S = s = \frac{1}{2}$, skąd otrzymujemy $J = \frac{1}{2}$. Zatem poziomem stanu podstawowego atomu wodoru jest $^2S_{1/2}$.
- Atom helu w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^2$. Ponieważ $l_1 = l_2 = 0$, stąd $L = 0$, a ponieważ spiny obu elektronów są przeciwnie skierowane, otrzymujemy $S = 0$, zatem $J = 0$. Dla stanu podstawowego atomu helu otrzymujemy poziom 1S_0 .
- Atom berylu w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^2(2s)^2$. Wszystkie elektrony tego atomu mają zerowy orbitalny moment pędu i w ramach podpowłok – przeciwnie skierowane spiny. Zachodzi więc $L = 0$, $S = 0$ i $J = 0$, skąd otrzymujemy poziom 1S_0 .
- Atom neonu w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. Wiemy już, że elektrony podpowłok $1s$ i $2s$ nie wnoszą żadnego wkładu do momentu pędu. Musimy więc rozpatrzeć podpowłokę $2p$. Konfigurację tej podpowłoki możemy zapisać jako $(2p_{-1})^2(2p_0)^2(2p_1)^2$. Nietrudno zauważyć, że dla elektronów z podpowłoki $2p$ (a więc elektronów od piątego do dziesiątego) zachodzi $\sum_{i=5}^{10} m_i = \sum_{i=5}^{10} m_{s_i} = 0$, podpowłoka ta jest w całości obsadzona elektronami. Mamy więc $J = 0$ i tym samym poziomem podstawowym atomu neonu jest 1S_0 .
- Podsumowując, stwierdzamy, że elektrony z zamkniętych podpowłok dają zerowy wkład do momentu pędu atomu, zatem przy ustalaniu poziomów wystarczy ograniczyć się do podpowłok otwartych.

- Atom boru w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$. Niezerowy wkład do momentu pędu wnosi elektron z podpowłoki 2p (piąty elektron): $L = l_5 = 1$ i $S = s_5 = \frac{1}{2}$, skąd otrzymujemy $J \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$. Otrzymujemy więc poziomy $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$. Degeneracja termu 2P , do którego należą te poziomy, wynosi $d_{1\frac{1}{2}} = 6$.
- Atom węgla w stanie podstawowym ma konfigurację $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, więc niezerowy wkład do momentu pędu pochodzi od elektronów z podpowłoki 2p. W skład tej podpowłoki wchodzi trzy orbitale, $2p_{-1}$, $2p_0$ i $2p_1$, a więc sześć spinorbitali⁴, i podpowłoka ta jest obsadzona przez dwa elektrony. Uwzględniając zakaz Pauliego, dwa elektrony można przyporządkować sześciu spinorbitalom na $N_{\text{det}} = \binom{6}{2} = 15$ sposobów, które rozpisujemy w tabeli 5.4. Algorytm

Tablica 5.4: Możliwe przyporządkowania elektronów spinorbitalom dla konfiguracji p^2

p_1	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow$	$\uparrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\downarrow$	
p_0		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$		$\uparrow$	$\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\downarrow$
p_{-1}			$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\downarrow$
M_L	2	0	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
M_S	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
Zestaw	A	A	A	B	B	B	A	B	A	B	C	B	B	B	B

znajdowania termów i poziomów jest następujący:

- odnajdujemy największą wartość rzutu orbitalnego momentu pędu i odpowiadającą tej wartości największą wartość rzutu spinowego momentu pędu. W tym przypadku jest to zestaw $(M_L; M_S) = (2; 0)$. Zgodnie z wzorami (5.74) i (5.75) stwierdzamy, że tym wartościom rzutów odpowiadają liczby kwantowe $L = 2$ i $S = 0$. Odpowiada to termowi 1D o degeneracji $d_{20} = 5$, zatem z tabeli 5.4 musimy wykreślić pięć zestawów liczb kwantowych odpowiadających liczbom kwantowym $L = 2$ i $S = 0$, a więc pary $(2; 0)$, $(1; 0)$, $(0; 0)$, $(-1; 0)$ i $(-2; 0)$. Pary te w tabeli 5.4 oznaczono jako A.
- czynności opisane wyżej powtarzamy aż do wykreślenia wszystkich możliwych zestawów z tabeli 5.4. W tym wypadku otrzymujemy zestaw $(M_L; M_S) = (1; 1)$, co odpowiada liczbom $L = 1$ i $S = 1$. Tym samym znajdujemy term 3P zdegenerowany $d_{11} = 9$ -krotnie, wykreślamy więc z tabeli 5.4 dziewięć zestawów: $(1; 1)$, $(1; 0)$, $(1; -1)$, $(0; 1)$, $(0; 0)$, $(0; -1)$, $(-1; 1)$, $(-1; 0)$ i $(-1; -1)$. Zestawy te w tabeli 5.4 oznaczono jako B.
- pozostał już tylko jeden zestaw $(M_L; M_S) = (0; 0)$, czyli $L = 0$ i $S = 0$. Odpowiada to termowi 1S o degeneracji $d_{00} = 1$, wykreślamy więc ostatni zestaw, $(0; 0)$, oznaczony jako C.
- dla każdego termu wypisujemy jego poziomy.

Tak więc konfiguracji $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ atomu węgla odpowiadają poziomy 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 i 1S_0 . W celu wyznaczenia poziomu podstawowego, a więc poziomu o najniższej energii, posługujemy się *regułami Hunda* dla atomów:

- (1) term podstawowy ma największą możliwą multipletowość,
- (2) spośród termów o tej samej multipletowości najniższą energię posiada term, któremu odpowiada największa wartość liczby kwantowej L ,

⁴W ogólności podpowłoka opisana daną liczbą kwantową l składa się z $2l + 1$ orbitali, czyli $4l + 2$ spinorbitali.

- (3) jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie, wówczas najniższą energię posiada poziom opisany liczbą kwantową $J = |L - S|$, w przeciwnym razie jest to poziom opisany liczbą $J = L + S$.

Stosując reguły Hunda do atomu węgla stwierdzamy, że poziomem podstawowym jest 3P_0 .

- Rozpatrzmy teraz stan wzbudzony atomu helu, któremu odpowiada konfiguracja $(1s)^1(2p)^1$. Zauważmy, że w tym przypadku mamy do czynienia z elektronami należącymi do różnych podpowłok: podpowłoki 1s, złożonej z dwóch spinorbitali, i podpowłoki 2p, złożonej z sześciu spinorbitali. W tym przypadku dwa *nierównoważne* elektrony można przyporządkować ośmiu spinorbitalom na $N_{\text{det}} = \binom{2}{1} \binom{6}{1} = 12$ sposobów, które rozpisujemy w tabeli 5.5. Postępujemy

Tabela 5.5: Możliwe przyporządkowania elektronów spinorbitalom dla konfiguracji $(1s)^1(2p)^1$

$2p_1$	↑			↓			↑			↓		
$2p_0$		↑			↓			↑			↓	
$2p_{-1}$			↑			↓			↑			↓
$1s$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓
M_L	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
M_S	1	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
Zestaw	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A

względ tego samego algorytmu, jak w przypadku atomu węgla:

- największa wartość rzutu orbitalnego momentu pędu i odpowiadająca jej największa wartość rzutu spinowego momentu pędu tworzą zestaw $(M_L; M_S) = (1; 1)$, a więc $L = 1$ i $S = 1$, co odpowiada termowi 3P o degeneracji $d_{11} = 9$. Skreślamy więc 9 zestawów $(M_L; M_S)$: $(1; 1)$, $(1; 0)$, $(1; -1)$, $(0; 1)$, $(0; 0)$, $(0; -1)$, $(-1; 1)$, $(-1; 0)$ i $(-1; -1)$, oznaczonych jako A.
- z pozostałych zestawów największe rzuty momentów pędu tworzą parę $(1; 0)$, co odpowiada liczbom $L = 1$ i $S = 0$. Znajdujemy więc term 1P , któremu odpowiadają $d_{10} = 3$ zestawy rzutów: $(1; 0)$, $(0; 0)$ i $(-1; 0)$, oznaczone w tabeli jako B.

Konfiguracji $(1s)^1(2p)^1$ helu odpowiadają więc termy 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 i 1P_1 . Zgodnie z regułami Hunda poziomem podstawowym jest 3P_0 .

Poziomy dla wzbudzonej konfiguracji helu można wyznaczyć w inny, łatwiejszy sposób. Zwróćmy uwagę, że poziomy wynikające z konfiguracji $(1s)^1(2p)^1$ są wynikiem dodawania poziomów odpowiadających konfiguracjom $(1s)^1$ i $(2p)^1$. Pierwsza konfiguracja opisuje na przykład stan podstawowy atomu wodoru, więc odpowiada jej poziom $^2S_{1/2}$. Druga konfiguracja opisuje na przykład stan podstawowy atomu boru i odpowiadają jej poziomy $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$.

W ogólności wynikiem dodawania poziomów $^{2S_1+1}O(L_1)_{J_1}$ i $^{2S_2+1}O(L_2)_{J_2}$ są poziomy $^{2S+1}O(L)_J$ takie, że

$$\begin{cases} L \in \{|L_1 - L_2|, |L_1 - L_2| + 1, \dots, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2\}, \\ S \in \{|S_1 - S_2|, |S_1 - S_2| + 1, \dots, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2\}, \\ J \in \{|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S\}. \end{cases} \quad (5.97)$$

Z dodania poziomów $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$ otrzymujemy poziomy 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 i 1P_1 , a więc rezultat jest taki sam jak przy użyciu algorytmu *tabelkowego*.

5.1.7 Momenty magnetyczne atomów

Wiemy już, że atom posiada, pochodzące od elektronów, orbitalny i spinowy moment pędu, które sumują się wektorowo do całkowitego elektronowego momentu pędu (5.59). Ponieważ elektronowe momenty pędu wiążą się z ruchem elektronów, a więc naładowanych cząstek, powodują powstanie odpowiednich *momentów magnetycznych*, proporcjonalnych do momentów pędu:

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \mathbf{L}, \quad (5.98)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S}, \quad (5.99)$$

gdzie

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (5.100)$$

jest *magnetonem Bohra*, a *czynniki Landégo* dla orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego to bezwymiarowe liczby,

$$g_l = 1, \quad (5.101)$$

$$g_s = 2.0023 \dots \approx 2. \quad (5.102)$$

tak więc spinowy moment pędu daje proporcjonalnie 2-krotnie większy wkład niż orbitalny moment pędu do całkowitego elektronowego momentu magnetycznego,

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S. \quad (5.103)$$

Z (5.98) oraz (5.99) znajdujemy długości wektorów i ich rzutów:

$$\mu_L = g_l L(L+1)\mu_B, \quad (5.104)$$

$$\mu_{L_z} = -g_l M_L \mu_B, \quad (5.105)$$

$$\mu_S = g_s S(S+1)\mu_B, \quad (5.106)$$

$$\mu_{S_z} = -g_s M_S \mu_B, \quad (5.107)$$

przy czym należy zwrócić uwagę na minusy w (5.105) i (5.107).

Całkowity elektronowy moment magnetyczny (5.103) jest niemierzalny z uwagi na szybką *precesję* wektora $\boldsymbol{\mu}_J$ wokół kierunku wyznaczonego przez wektor całkowitego elektronowego momentu pędu $\mathbf{J}$, przez co obserwowalny jest rzut wektora $\boldsymbol{\mu}_J$:

$$\boldsymbol{\mu}'_J = -\mu_J \hat{\mathbf{J}} \cos \varphi', \quad (5.108)$$

gdzie

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\mathbf{J}}{\|\mathbf{J}\|} \quad (5.109)$$

jest wersorem wektora $\mathbf{J}$, a φ' — kątem między wektorami $\boldsymbol{\mu}_J$ i $-\mathbf{J}$, przy czym

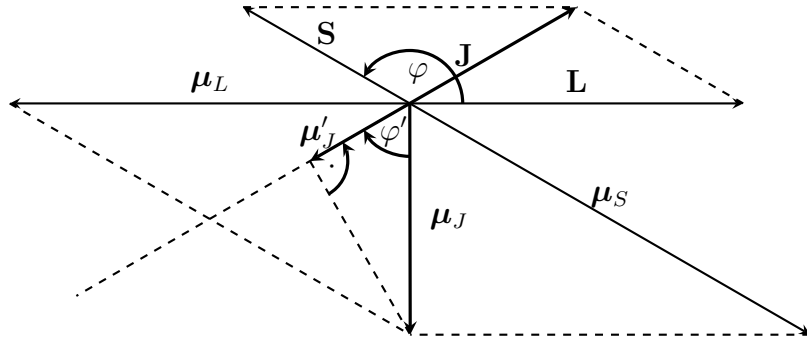
$$\varphi' \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right) \implies \cos \varphi' > 0. \quad (5.110)$$

Na rys. 5.1 pokazano związki między wektorami momentu pędu i momentów magnetycznych.

Aby wyznaczyć kąt φ' , obliczmy iloczyn skalarny

$$\boldsymbol{\mu}_J \cdot (-\mathbf{J}) = \mu_J \|\mathbf{J}\| \cos \varphi' \quad (5.111)$$

$$= -(\boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \quad (5.112)$$



Rysunek 5.1: Momenty pędu i momenty magnetyczne dla poziomu 3D_1

Wstawiając jawne wyrażenia na wartości momentów pędu (5.80) i korzystając z zależności (5.98) i (5.99), uzyskujemy

$$\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{L} = -g_l L(L+1)\mu_B \hbar, \quad (5.113)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{S} = -g_s S(S+1)\mu_B \hbar, \quad (5.114)$$

$$\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{S} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.115)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{L} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.116)$$

$$\boldsymbol{\mu}_L \cdot \boldsymbol{\mu}_S = \frac{g_l g_s \mu_B^2}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (5.117)$$

Z (5.59) uzyskujemy

$$\|\mathbf{J}\|^2 = \|\mathbf{L}\|^2 + \|\mathbf{S}\|^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (5.118)$$

Wstawiając jawne wyrażenia (5.80) na momenty pędu do (5.118), dostajemy

$$J(J+1) = L(L+1) + S(S+1) + \frac{2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2}, \quad (5.119)$$

skąd

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right) \hbar^2. \quad (5.120)$$

Z (5.120) możemy wyznaczyć kąt między wektorami $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$, i, jak wynika z (5.98) i (5.99), jednocześnie między wektorami $\boldsymbol{\mu}_L$ i $\boldsymbol{\mu}_S$:

$$\begin{aligned} \varphi &= \arccos \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{\|\mathbf{L}\| \|\mathbf{S}\|} \\ &= \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)S(S+1)}}, \end{aligned} \quad (5.121)$$

zob. tab. 5.6.

Tablica 5.6: Kąty między wektorami $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ dla poziomów termu 3D

J	φ
1	150° (rys. 5.1)
2	106°47'
3	54°44'

Z kolei z (5.103) dostajemy

$$\mu_J^2 = \mu_L^2 + \mu_S^2 + 2\boldsymbol{\mu}_L \cdot \boldsymbol{\mu}_S \quad (5.122)$$

co po skorzystaniu z (5.98), (5.99), (5.117) oraz (5.120) pozwala nam znaleźć wartość całkowitego elektronowego momentu magnetycznego,

$$\begin{aligned}\mu_J &= \sqrt{g_l^2 L(L+1) + g_s^2 S(S+1) + g_l g_s (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))} \mu_B \\ &= \sqrt{g_l g_s J(J+1) + (g_s - g_l) (g_s S(S+1) - g_l L(L+1))} \mu_B.\end{aligned}\quad (5.123)$$

Podkreślamy jednak jeszcze raz, że wielkość (5.123) jest niedostępna eksperymentalnie.

Cierpliwie kolejno zbierając (5.111), (5.112), (5.113), (5.114), (5.115), (5.116) oraz (5.120), uzyskujemy zależność

$$\mu_J \cos \varphi' = \frac{(g_l + g_s)J(J+1) + (g_s - g_l)(S(S+1) - L(L+1))}{2\|\mathbf{J}\|} \mu_B \hbar \quad (5.124)$$

Przez analogię do (5.98) i (5.99), wprowadźmy teraz czynnik Landégo g_J dla całkowitego elektronowego momentu magnetycznego, i zapiszmy wektor (5.108) w postaci

$$\boldsymbol{\mu}'_J = -\frac{g_J \mu_B}{\hbar} \mathbf{J}, \quad (5.125)$$

co jest jak najbardziej uprawnione z uwagi na antyrównoległość wektorów $\boldsymbol{\mu}'_J$ i $\mathbf{J}$ (rys. 5.1). Zauważmy, że dla pary wektorów $\boldsymbol{\mu}_J$ i $\mathbf{J}$ nie moglibyśmy przyjąć analogicznego założenia.

Wartość oczekiwana całkowitego elektronowego momentu magnetycznego, czyli długość wektora (5.125), zgodnie z (5.80), (5.108) i (5.110) wynosi

$$\mu'_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (5.126)$$

$$= \mu_J \cos \varphi' \quad (5.127)$$

co w połączeniu z (5.80) i (5.124) pozwala nam wyznaczyć czynnik Landégo:

$$g_J = \frac{1}{2} \left(g_l + g_s + (g_s - g_l) \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right). \quad (5.128)$$

Poprawność uzyskanego wyrażenia możemy sprawdzić dla szczególnych przypadków:

- $S = 0 \implies J = L \implies g_J = g_l,$
- $L = 0 \implies J = S \implies g_J = g_s.$

W ogólności

$$g_J \in [g_l, g_s]. \quad (5.129)$$

Przybliżoną wartość czynnika (5.128) znajdujemy wstawiając ścisłą wartość (5.101) i przybliżoną wartość (5.102):

$$g_J \approx \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (5.130)$$

Z (5.81) otrzymujemy składowe z -owe wektora (5.125):

$$\mu'_{J_z} = -\frac{g_J \mu_B}{\hbar} J_z \quad (5.131)$$

$$= -g_J M_J \mu_B. \quad (5.132)$$

Z (5.131) wynika, że dla ustalonej liczby M_J , z -owe składowe (5.81) wektora $\mathbf{J}$ i (5.132) wektora $\boldsymbol{\mu}'_{J_z}$ mają przeciwne znaki:

$$J_z \mu'_{J_z} \leq 0. \quad (5.133)$$

Minimalna i maksymalna wartość składowej (5.132):

$$M_J = J \implies \mu'_{J_z} = (\mu'_{J_z})_{\min} = -g_J J \mu_B, \quad (5.134)$$

$$M_J = -J \implies \mu'_{J_z} = (\mu'_{J_z})_{\max} = g_J J \mu_B, \quad (5.135)$$

przy czym oczywiście

$$(\mu'_{J_z})_{\min} = (\mu'_{J_z})_{\max}. \quad (5.136)$$

Ponieważ liczba M_J przebiega zakres podany w (5.82), a więc taki sam, jak liczba $-M_J$, w wyrażeniu (5.132) moglibyśmy pominąć znak “–”, jednakże musimy pamiętać, że liczba M_J odnosi się do rzutu wektora $\mathbf{J}$, nie — wektora $\boldsymbol{\mu}'_J$, i my tej konwencji będziemy się kurtzowo trzymać.

5.1.8 Widma atomowe

Pomiędzy poziomami atomów (5.96) mogą zachodzić przejścia widmowe, które można obserwować spektroskopowo. O możliwości zachodzenia przejść między poziomami decydują *reguły wyboru*. W przypadku poziomów atomowych (5.96) przejście

$$^{2S+1}O(L)_J \rightarrow ^{2S'+1}O(L')_{J'} \quad (5.137)$$

jest *dozwolone*, gdy

$$\begin{aligned} \Delta L &\in \{-1, 0, 1\}, 0 \not\rightarrow 0, \\ \Delta S &= 0, \\ \Delta J &\in \{-1, 0, 1\}, 0 \not\rightarrow 0, \end{aligned} \quad (5.138)$$

gdzie np.

$$\Delta L = L' - L. \quad (5.139)$$

W przeciwnym razie przejście jest *wzbronione*. Terminologia ta, wynikająca z teorii, jest nieco niefortunna, bo sugeruje, że przejścia zabronione przejścia nie zachodzą, tymczasem przejścia te zwykle mają bardzo małą intensywność, ale pojawiają się w widmach.

Eksperymentalne dane spektroskopowe dla wszystkich atomów dostępne są na stronie [1].

5.1.8.1 Dublet sodowy

Przykładem widma atomowego znanego z codziennego życia jest linia D sodu, tzw. *dublet sodowy*. Konfiguracji podstawowej atomu sodu,

$$\text{Na} : [\text{Ne}](3s)^1, \quad (5.140)$$

odpowiada poziom $^2S_{1/2}$. Konfiguracji wzbudzonej,

$$\text{Na}^* : [\text{Ne}](3p)^1, \quad (5.141)$$

odpowiadają dwa poziomy: $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$. Zgodnie z regułami wyboru (5.138) uzyskujemy dwa możliwe przejścia, czyli dwie linie widmowe:

$$^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}, \quad (5.142)$$

$$^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}. \quad (5.143)$$

Zgodnie z danymi eksperymentalnymi na stronie [1], energie poziomów $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$ względem poziomu podstawowego $^2S_{1/2}$ wyrażone w liczbach falowe wynoszą odpowiednio

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_1 &= 16\,956.170\,25(4)\,\text{cm}^{-1}, \\ \bar{\nu}_2 &= 16\,973.366\,19(5)\,\text{cm}^{-1},\end{aligned}$$

zatem

$$\begin{aligned}E_1 &= 2.1023\,\text{eV}, \\ E_2 &= 2.1044\,\text{eV},\end{aligned}$$

a odpowiadające im długości fal

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 589.76\,\text{nm}, \\ \lambda_2 &= 589.16\,\text{nm},\end{aligned}$$

więc

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= 17.196\,\text{cm}^{-1}, \\ \Delta E &= 0.0021\,\text{eV}, \\ \Delta\lambda &= -0.60\,\text{nm}.\end{aligned}$$

A więc linie dubletu sodowego są oddalone o mniej niż 1 nm, zatem w doświadczeniach o małej rozdzielczości będą widoczne jako pojedyncza linia.

5.1.9 Atomy w polu magnetycznym

Na magnes o momencie magnetycznym $\boldsymbol{\mu}$ umieszczony w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji $\mathbf{B}$ działa moment siły

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}, \quad (5.144)$$

a energie potencjalna magnesu związana z oddziaływaniem z polem wynosi

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (5.145)$$

$$= -\mu B \cos \theta, \quad (5.146)$$

gdzie θ jest kątem między wektorami $\boldsymbol{\mu}$ i $\mathbf{B}$. Zauważmy, że przy ustalonych długościach wektorów momentu i pola magnetycznego, minimum energii potencjalnej,

$$V_{\min} = -\mu B, \quad (5.147)$$

osiągane jest dla równoległej ($\theta = 0$), a maksimum,

$$V_{\max} = \mu B, \quad (5.148)$$

dla antyrównoległej ($\theta = \pi$) orientacji wektorów $\boldsymbol{\mu}$ i $\mathbf{B}$.

5.1.9.1 Słabe pola magnetyczne: efekt Zeemana

Jak pamiętamy, poziomy atomowe (5.96), opisane liczbami kwantowymi L , S i J , są d_J -krotnie [równ. (5.83)] zdegenerowane z uwagi na d_J możliwe rzuty całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$ na oś z . Ponieważ w nieobecności pól zewnętrznych przestrzeń jest izotropowa, różne rzuty wektora $\mathbf{J}$, a tym samym różne rzuty wektora całkowitego momentu magnetycznego $\boldsymbol{\mu}_J$, a tym samym różne rzuty jego rzutu $\boldsymbol{\mu}'_J$ [równ. (5.125)] nie prowadzą do zmiany energii atomu.

Jednakże umieszczenie atomu w zewnętrznym polu magnetycznym wprowadza anizotropię przestrzeni, i z (5.145) wynika, że energia atomu zależy wówczas od orientacji wektora $\boldsymbol{\mu}_J$ względem zewnętrznego pola $\mathbf{B}$, które staje się wówczas wyszczególnionym kierunkiem z , zatem

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{bmatrix} \quad (5.149)$$

Musimy jednak zaznaczyć, że rozważamy *słabe* zewnętrzne pole magnetyczne, bowiem silne pole prowadzi do zerwania sprzężenia spin-orbita (rozdz. 5.1.9.2).

Z uwagi na szybką precesję wektora $\boldsymbol{\mu}_J$ wokół kierunku wektora $\mathbf{J}$, wkład do energii potencjalnej (5.145) daje rzut $\boldsymbol{\mu}'_J$ [równ. (5.125)] tego wektora:

$$V = -\boldsymbol{\mu}'_J \cdot \mathbf{B} \quad (5.150)$$

$$= -\mu'_{J_z} B_z \quad (5.151)$$

co w połączeniu z (5.132) daje

$$V_{M_J} = g_J M_J \mu_B B_z, \quad (5.152)$$

przy czym w energii potencjalnej jawnie zapisaliśmy zależność od liczby kwantowej M_J . Najniższa wartość (5.152) wynosi

$$(V_{M_J})_{\min} = \begin{cases} -g_J J \mu_B B_z, & B_z > 0, M_J = -J, \mu'_{J_z} = (\mu'_{J_z})_{\max}, \\ g_J J \mu_B B_z, & B_z < 0, M_J = J, \mu'_{J_z} = (\mu'_{J_z})_{\min}, \end{cases} \quad (5.153)$$

zatem przyjęcie $B_z > 0$ oznacza, że energia rośnie ze wzrostem M_J , i jest to w zasadzie jedyna spotykana konwencja, więc i my tak przyjmujemy.

Zatem w zewnętrznym polu magnetycznym zostaje zniesiona degeneracja poziomu (5.96) i jego rozszczepienie na d_J stanów różniących się liczbą kwantową M_J . Rozszczepienie, a więc odległość między sąsiednimi stanami, zgodnie z (5.152) wynosi

$$\Delta E = g_J \mu_B B. \quad (5.154)$$

Miedzy stanami mogą zachodzić przejścia optyczne zgodnie z regułami wyboru (5.138), przy dodatkowej regule

$$\Delta M_J \in \{-1, 0, 1\}. \quad (5.155)$$

W tab. 5.7 podano parametry rozszczepienia dubletu sodowego obliczone wg (5.128) i (5.154).

Tablica 5.7: Rozszczepienie zeemanowskie poziomów sodu w polu magnetycznym $B = 0.1$ T

poziom	L	S	J	d_J	g_J	$\Delta E/\text{peV}$
$^2\text{S}_{1/2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	2.0023	11.59
$^2\text{P}_{1/2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	0.6659	3.85
$^2\text{P}_{3/2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	4	1.3341	7.72

5.1.9.2 Silne pola magnetyczne: efekt Paschena-Backa

Silne pole magnetyczne to pole powodujące rozprężenie sprzężenia spin-orbita, a więc granica silnego pola jest tym wyższa, im większy atom. W silnym polu momenty magnetyczne $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ precesują niezależnie wokół kierunku pola, więc energia oddziaływania (5.145) zależy od rzutów tych wektorów na wyróżniony kierunek, czyli na kierunek pola:

$$V = -(\boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S) \cdot \mathbf{B} \quad (5.156)$$

$$= -(\mu_{L_z} + \mu_{S_z}) B_z \quad (5.157)$$

co w połączeniu z (5.105) i (5.107) daje możliwe wartości energii potencjalnej

$$V_{M_L M_S} = (g_L M_L + g_S M_S) \mu_B B_z. \quad (5.158)$$

Zauważmy jeszcze, że w (5.156) i (5.157) można formalnie wprowadzić wektor $\boldsymbol{\mu}_J$ (5.103) i jego składową μ_{J_z} , ale liczby kwantowe J i M_J nie są *dobrymi* liczbami kwantowymi, w przeciwieństwie do liczb M_L i M_S .

Tak więc w silnym polu magnetycznym następuje rozprężenie N_J [równ. (5.94)] poziomów (5.96) do odpowiadającego im *termu* (5.78) i dalej do rozszczepienia termu na d_{LS} stanów opisanych liczbami M_L i M_S . Reguły wyboru przejść między stanami są następujące:

$$\begin{aligned} \Delta M_L &\in \{-1, 0, 1\}, \\ \Delta M_S &= 0. \end{aligned} \quad (5.159)$$

5.2 Cząsteczki

5.2.1 Rozdzielenie ruchu jąder i elektronów dla cząsteczki dwuatomowej

Rozważmy dwuatomową molekułę złożoną z jąder a i b o masach M_a i M_b opisanych wektorami wodzącymi $\mathbf{R}_a$ i $\mathbf{R}_b$ oraz N elektronów opisanych wektorami $\mathbf{r}_i$ ⁵. Hamiltonian tego układu ma postać

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_{\mathbf{R}_a} - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_{\mathbf{R}_b} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} + \hat{V}, \quad (5.160)$$

gdzie

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \frac{Z_b}{|\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]. \quad (5.161)$$

W tym przypadku, podobnie jak w rozdziale 3.5.4, możemy dokonać separacji ruchu środka masy układu wprowadzając nowe współrzędne: trzy współrzędne środka masy cząsteczki⁶

$$\mathfrak{R} = \frac{M_a \mathbf{R}_a + M_b \mathbf{R}_b + m \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i}{M}, \quad (5.162)$$

gdzie

$$M = M_a + M_b + nm \quad (5.163)$$

⁵ $\mathbf{r}_i = (\mathcal{X}_i; \mathcal{Y}_i; \mathcal{Z}_i)$.

⁶ $\mathfrak{R} = (\mathcal{X}; \mathcal{Y}; \mathcal{Z})$.

jest masą cząsteczki, trzy współrzędne wektora łączącego obydwie jądra

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b \quad (5.164)$$

oraz $3n$ współrzędnych elektronów względem środka wiązania

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \frac{\mathbf{R}_a + \mathbf{R}_b}{2}. \quad (5.165)$$

Aby wyrazić hamiltonian (5.160) w nowych współrzędnych, musimy wykonać proste, acz nieco uciążliwe, różniczkowanie metodą łańcuchową:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X_a} &= \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial \mathcal{Y}} + \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial \mathcal{Z}} + \frac{\partial X}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial Z}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial Z} + \\ &+ \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial y_i}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\partial z_i}{\partial X_a} \frac{\partial}{\partial z_i} \right) = \\ &= \frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (5.166)$$

skąd od razu dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial X_b} = \frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} - \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (5.167)$$

i podobnie dla pochodnych po współrzędnych Y_a , Z_a , Y_b i Z_a . Pozostają jeszcze pochodne po współrzędnych elektronowych:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}_i} &= \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial \mathcal{Y}} + \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial \mathcal{Z}} + \frac{\partial X}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial Z} + \\ &+ \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial x_j}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial y_j}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial y_j} + \frac{\partial z_j}{\partial \mathcal{X}_i} \frac{\partial}{\partial z_j} \right) = \\ &= \frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (5.168)$$

i podobnie dla pochodnych po współrzędnych $\mathcal{Y}_i$ i $\mathcal{Z}_i$. Teraz możemy obliczyć drugie pochodne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_a^2} &= \left(\frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \left(\frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right) = \\ &= \left(\frac{M_a}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X}^2} + \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{2M_a}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X} \partial X} - \frac{\partial}{\partial X} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{M_a}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (5.169)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_b^2} &= \left(\frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} - \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \left(\frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} - \frac{\partial}{\partial X} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right) = \\ &= \left(\frac{M_b}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X}^2} + \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{2M_b}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X} \partial X} + \frac{\partial}{\partial X} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{M_b}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (5.170)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X}_i^2} = \left(\frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \left(\frac{m}{M} \frac{\partial}{\partial \mathcal{X}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \right) = \left(\frac{m}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{2m}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{X} \partial x_i} \quad (5.171)$$

i podobnie dla pozostałych współrzędnych. Wstawiając (5.169), (5.170) i (5.171) do hamiltonianu (5.160) uzyskujemy hamiltonian w nowych współrzędnych:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}}}_{\hat{T}_{\mathbf{R}}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\hat{V}}_{\hat{H}'} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{8\mu} \left(\sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_a} - \frac{1}{M_b} \right) \nabla_{\mathbf{R}} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}}_{\hat{H}''} \quad (5.172)$$

przy czym z zależności (5.162), (5.164) i (5.165) od razu uzyskujemy zależności pozwalające zapisać operator $\hat{V}$ w nowych współrzędnych:

$$\begin{cases} |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b| = R \\ |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i| = \left| \frac{\mathbf{R}}{2} - \mathbf{r}_i \right| \\ |\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_i| = \left| \frac{\mathbf{R}}{2} + \mathbf{r}_i \right| \end{cases} \quad (5.173)$$

W hamiltonianie (5.172) $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ jest operatorem energii kinetycznej środka masy cząsteczki, nie zawiera więc niczego interesującego z naszego punktu widzenia. Zauważmy, że dla $M_a \rightarrow \infty$ i $M_b \rightarrow \infty$, $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{H}_0$, tak więc $\hat{H}_0$ jest operatorem energii elektronów w cząsteczce z nieskończenie ciężkimi jądrami. Człon $\hat{H}'$ jest operatorem energii kinetycznej związanej ze zmianą długości wektora $\mathbf{R}$ (czyli z oscylacjami) lub ze zmianą jego kierunku (czyli z rotacjami). Ostatni człon, $\hat{H}''$, opisuje sprzężenie ruchu jąder i elektronów. Zanedbując tę poprawkę, będziemy więc zajmować się równaniem Schrödingera z operatorem

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'. \quad (5.174)$$

Elektronowe równanie Schrödingera opisuje energię elektronów w polu nieskończenie ciężkich jąder, jest to więc równanie operatorowe z hamiltonianem $\hat{H}_0$. W hamiltonianie tym (konkretnie — w jego członie potencjalnym) występuje zależność od odległości międzyjądrowej R , zatem rozwiązania tego równania, oprócz współrzędnych poszczególnych elektronów, muszą zawierać także odległość międzyjądrową. W praktyce równanie to rozwiązuje się dla danego R , który w takim podejściu staje się parametrem tego równania, samo równanie ma zaś postać

$$\hat{H}_0 \psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) = E_k^0(R) \psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) \quad (5.175)$$

i jest rozwiązywane przy ustalonej geometrii molekuly. Zakładamy ponadto, że funkcje ψ_k są rzeczywiste. Poszukujemy teraz rozwiązań równania Schrödingera z całkowitym hamiltonianem:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; \mathbf{R}). \quad (5.176)$$

Rozwiązania równania (5.176) możemy zapisać przy użyciu rozwiązań równania (5.175):

$$\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; \mathbf{R}) = \sum_{c=0}^{\infty} \psi_c(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) f_c(\mathbf{R}). \quad (5.177)$$

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów (a więc mają znacznie większą bezwładność), uzasadnione jest założenie, że elektrony dostosowują swe położenie do aktualnej geometrii jąder błyskawicznie, bez strat energii, czyli *adiabaticznie*. W ujęciu formalnym przybliżenie to, czyli tzw. *przybliżenie adiabatyczne*, ma postać

$$\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; \mathbf{R}) = \psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) f_k(\mathbf{R}), \quad (5.178)$$

a więc jest ograniczeniem rozwinięcia (5.177) do zaledwie jednego członu. Łącząc (5.174), (5.176) i (5.178) uzyskujemy równanie Schrödingera w przybliżeniu adiabatycznym:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)f_k(\mathbf{R}) = E\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)f_k(\mathbf{R}). \quad (5.179)$$

W dalszej części rozważań potrzebna nam będzie wartość wyrażenia $\Delta_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)f_k(\mathbf{R})$. Korzystając z zależności

$$\Delta_{\mathbf{R}} = \nabla_{\mathbf{R}}\nabla_{\mathbf{R}} \quad (5.180)$$

i z faktu, że operator $\nabla_{\mathbf{R}}$ jest wektorowym operatorem zawierającym pierwsze pochodne, możemy zapisać

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)f_k(\mathbf{R}) &= \nabla_{\mathbf{R}}\nabla_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)f_k(\mathbf{R}) = \\ &= \nabla_{\mathbf{R}}[f_k(\mathbf{R})\nabla_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) + \psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)\nabla_{\mathbf{R}}f_k(\mathbf{R})] = \\ &= \psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)\Delta_{\mathbf{R}}f_k(\mathbf{R}) + f_k(\mathbf{R})\Delta_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R) + \\ &+ 2\nabla_{\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \dots; \mathbf{r}_N; R)\nabla_{\mathbf{R}}f_k(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (5.181)$$

Ponieważ pochodna funkcji stałej jest zerem, zachodzi

$$\nabla_{\mathbf{R}}1 = 0, \quad (5.182)$$

zas korzystając z warunku normalizacji funkcji ψ_k

$$\langle \psi_k | \psi_k | \psi_k | \psi_k \rangle = 1 \quad (5.183)$$

uzyskujemy

$$\nabla_{\mathbf{R}} \langle \psi_k | \psi_k | \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \nabla_{\mathbf{R}}\psi_k | \psi_k | \nabla_{\mathbf{R}}\psi_k | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_k | \psi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_k \rangle = 2 \langle \psi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_k | \psi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_k \rangle = 0. \quad (5.184)$$

Mnożąc równanie (5.179) skalarnie przez $\langle \psi_k |$ (a więc całkując je po współrzędnych elektronowych, nie zaś po współrzędnej jądrowej $\mathbf{R}$) i korzystając z zależności (5.175), (5.181) i (5.184) uzyskujemy *równanie Schrödingera dla ruchu jąder*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + E_k^0(R) + H'_{kk}(R) \right] f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R}), \quad (5.185)$$

gdzie

$$H'_{kk}(R) = \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_k | \psi_k | \hat{H}' | \psi_k \rangle \quad (5.186)$$

jest członem opisującym wpływ ruchu jąder na energię elektronową. Zauważmy, że część operatorowa równania (5.185) składa się z operatora energii kinetycznej jąder oraz operatora energii potencjalnej dla ruchu jąder:

$$U_k(R) = E_k^0(R) + H'_{kk}(R). \quad (5.187)$$

Z zależności (5.172) i (5.186) wynika, że

$$H'_{kk}(R) \sim \frac{1}{\mu}, \quad (5.188)$$

jest to więc mała liczba. W *przybliżeniu Borna-Oppenheimera* zakładamy

$$H'_{kk}(R) = 0, \quad (5.189)$$

co oznacza, iż energią potencjalną dla ruchu jąder jest tylko energia elektronowa $E_k^0(R)$.

Naszym celem jest znalezienie rozwiązań równania Schrödingera dla ruchu jąder:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{R}} + U_k(R) \right] f_k(\mathbf{R}) = E f_k(\mathbf{R}). \quad (5.190)$$

Zauważmy, że operator energii potencjalnej w równaniu (5.190) jest sferycznie symetryczny (zależy tylko od składowej radialnej wektora $\mathbf{R}$). Mamy do czynienia z sytuacją podobną, jak w przypadku atomu wodoru. Domyslamy się, że i w tym wypadku możemy sfaktoryzować szukaną funkcję $f_k(\mathbf{R})$ na części kątową i radialną. Okazuje się, że rozwiązania równania (5.190) można zapisać w postaci

$$f_k(\mathbf{R}) = Y(\theta; \phi) \frac{\chi_k(R)}{R}. \quad (5.191)$$

Wstawiając funkcję (5.191) do równania (5.190) i wyrażając laplasjan $\Delta_{\mathbf{R}}$ we współrzędnych sferycznych [wzór (3.362)] otrzymujemy

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + U_k(R) \right\} Y(\theta; \phi) \frac{\chi_k(R)}{R} = E Y(\theta; \phi) \frac{\chi_k(R)}{R}. \quad (5.192)$$

Musimy więc obliczyć wyrażenie

$$\frac{d}{dR} \left[R^2 \frac{d}{dR} \frac{\chi_k(R)}{R} \right] = \frac{d}{dR} [R \chi_k'(R) - \chi_k(R)] = R \frac{d^2 \chi_k(R)}{dR^2}. \quad (5.193)$$

Wstawiając wynik (5.193) do równania (5.192) i dzieląc całość obustronnie przez funkcję (5.191) otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{\chi_k(R)} \frac{d^2 \chi_k(R)}{dR^2} + \frac{1}{Y(\theta; \phi) R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta; \phi) \right\} + U_k(R) = E. \quad (5.194)$$

Po prostych przekształceniach równanie (5.194) można zapisać w postaci

$$-\frac{R^2}{\chi_k(R)} \frac{d^2 \chi_k(R)}{dR^2} + \frac{2\mu R^2}{\hbar^2} [U_k(R) - E] = \frac{1}{Y(\theta; \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta; \phi), \quad (5.195)$$

czyli takiej, w której lewa strona zależy od zmiennej R , prawa zaś — od zmiennych θ i ϕ . Ponieważ równanie (5.195) musi być spełnione dla wszystkich możliwych wartości tych zmiennych, oznacza to, że obie strony tego równania są równe pewnej stałej, którą oznaczymy przez λ . Z równania (5.195) otrzymujemy więc dwa równania odpowiednio dla funkcji kątowej i radialnej. Równanie na funkcję kątową ma postać

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta; \phi) = \lambda Y(\theta; \phi). \quad (5.196)$$

Równanie (5.196) ma taką samą postać jak równanie (3.293) dla rotatora sztywnego. Zatem poszukiwane funkcje Y to po prostu harmoniki sferyczne, zaś

$$\lambda = -J(J+1), \quad J \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \quad (5.197)$$

gdzie J jest liczbą kwantową rotacji. Korzystając z zależności (5.195) i (5.197) otrzymujemy równanie pozwalające wyznaczyć część radialną funkcji falowej (5.191):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{kJ}(R) \right] \chi_{kvJ}(R) = E_{kvJ} \chi_{kvJ}(R), \quad (5.198)$$

gdzie

$$V_{kJ}(R) = U_k(R) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (5.199)$$

Równanie (5.198) opisuje ruch związany ze zmianą odległości międzyjądrowej, a więc oscylacje. Zauważmy, że potencjał (5.199), w którym zachodzą oscylacje, składa się z potencjału $U_k(R)$, otrzymanego w wyniku rozwiązania elektronowego równania Schrödingera, zależnego od liczby k , oraz *potencjału odsrodkowego* (rotacyjnego), zależnego od liczby J . Ponieważ równanie (5.198) ma wiele rozwiązań dla ustalonych wartości liczb k i J , stąd wprowadziliśmy liczbę v , numerującą te rozwiązania. W ogólności potencjał $U_k(R)$ dany jest w postaci numerycznej, stąd równanie (5.198) rozwiązuje się numerycznie. Jednakże dla małych wychyleń z położenia równowagi można rozwinąć potencjał $U_k(R)$ w szereg Taylora względem położenia równowagi R_e (czyli wartości R , dla której potencjał ten ma minimum):

$$U_k(R) = U_k(R_e) + \underbrace{\left[\frac{dU_k(R)}{dR} \right]_{R_e}}_0 (R - R_e) + \left[\frac{d^2 U_k(R)}{dR^2} \right]_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (5.200)$$

Zaniedbując dalsze człony w rozwinięciu (5.200) i wprowadzając stałą siłową:

$$k = \left[\frac{d^2 U_k(R)}{dR^2} \right]_{R_e}, \quad (5.201)$$

otrzymujemy

$$U_k(R) = U_k(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2. \quad (5.202)$$

Ponieważ dla małych wychyleń z położenia równowagi zachodzi ponadto

$$J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \approx J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad (5.203)$$

możemy założyć, że potencjał dla oscylacji ma postać

$$V_{kJ}(R) = U_k(R_e) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2. \quad (5.204)$$

Przy takim założeniu równanie (5.198) przyjmuje postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] \chi_{kvJ}(R) = \mathcal{E}_v \chi_{kvJ}(R), \quad (5.205)$$

gdzie

$$\mathcal{E}_v = E_{kvJ} - \left[U_k(R_e) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right]. \quad (5.206)$$

Wprowadzając zmienną $x = R - R_e$, równanie (5.205) można zapisać w postaci

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right) \chi_{kvJ}(x) = \mathcal{E}_v \chi_{kvJ}(x). \quad (5.207)$$

Równanie (5.207) jest tożsame z równaniem (3.141) dla oscylatora harmonicznego. Na podstawie równania (3.178) otrzymujemy więc

$$\mathcal{E}_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (5.208)$$

gdzie ν_0 jest częstotścią drgań zerowych. Wprowadzając stałą rotacyjną:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad (5.209)$$

całkowitą energię cząsteczki możemy zapisać jako

$$E_{kvJ}(R) = \underbrace{U_k(R)}_{E_k^{\text{el}}} + \underbrace{h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)}_{E_v^{\text{osc}}} + \underbrace{BJ(J+1)}_{E_J^{\text{rot}}}. \quad (5.210)$$

Energia ta jest więc sumą energii elektronowej, E_k^{el} , oscylacyjnej, E_v^{osc} , i rotacyjnej, E_J^{rot} .

5.2.2 Wprowadzenie do teorii orbitali molekularnych

Hamiltonian cząsteczki złożonej z N elektronów, opisanych wektorami wodzącymi $\mathbf{r}_i$, i M jąder o liczbach porządkowych Z_α , opisanych wektorami wodzącymi $\mathbf{R}_\alpha$, przy założeniu nieskończonej masy jąder ma postać analogiczną jak w wyrażeniu (5.4) i dany jest wzorem

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \quad (5.211)$$

Hamiltonian (5.211) można zapisać w postaci analogicznej do wyrażenia (5.6):

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right), \quad (5.212)$$

gdzie

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (5.213)$$

Jesli rozwiązujemy równanie Schrödingera dla ustalonej geometrii jąder, wówczas człon opisujący kulombowskie odpychanie jąder jest stały i wchodzi addytywnie do energii otrzymanej w wyniku rozwiązania tego równania. Można więc rozwiązywać równanie Schrödingera z hamiltonianem

$$\hat{H} = \hat{\mathcal{H}} - V_{jj} = \hat{\mathcal{H}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (5.214)$$

Aby uzyskać energię całkowitą w takim wypadku, należy do energii elektronowej $\mathcal{E}$ uzyskanej w wyniku rozwiązania równania Schrödingera z hamiltonianem (5.214) dodać człon V_{jj} :

$$E = \mathcal{E} + V_{jj}. \quad (5.215)$$

Podobieństwo hamiltonianu (5.212) opisującego cząsteczkę z hamiltonianem (5.6) opisującym atom oznacza, iż przybliżenie jednoelektronowe można zastosować również w przypadku cząsteczek. Przybliżenie to w odniesieniu do cząsteczek oznacza, że każdemu elektronowi przyporządkowujemy jednoelektronową funkcję zwaną *spinorbitalem molekularnym*. Spinorbitale molekularne tworzymy podobnie jak spinorbitale dla atomów, korzystając z wyrażeń (5.1) i (5.2). Zatem funkcję falową dla cząsteczki możemy założyć w postaci wyznacznika Slatera (5.15), z tym, że wyznacznik ten tworzony jest przez spinorbitale molekularne.

5.2.3 Jon H_2^+

Jon H_2^+ składa się z dwóch jąder (oznaczymy je jako a i b) i jednego elektronu. Wprowadzając oznaczenia

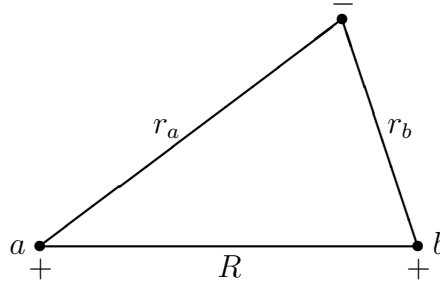
$$\begin{cases} \mathbf{r}_a = \mathbf{R}_a - \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_b = \mathbf{R}_b - \mathbf{r} \\ \mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b \end{cases}, \quad (5.216)$$

hamiltonian (5.214) przyjmuje postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right), \quad (5.217)$$

zas człon odpychania międzyjądrowego wynosi

$$V_{jj} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (5.218)$$



Rysunek 5.2: Definicja odległości w drobinie H_2^+

Do rozwiązania równania Schrödingera z hamiltonianem (5.217) możemy użyć metody wariacyjnej. Problemem jest jednak wybór funkcji próbnej. Można jednakże zauważyć, że w sytuacji, gdy elektron znajduje się w pobliżu protonu a , musi on być opisany funkcją falową podobną do funkcji falowej atomu wodoru *scentrowanej* na tym protonie, gdyż oddziaływaniem z protonem b jest wówczas dużo słabsze niż z protonem a . Analogicznie, jeśli elektron znajduje się w pobliżu protonu b , jest on opisany funkcją falową zbliżoną do funkcji falowej atomu wodoru *scentrowanej* na protonie b . Zanim przejdziemy do dalszych rozważań, musimy uściślić pojęcie *scentrowania* orbitalu.

Centrum orbitalu oznacza punkt w układzie współrzędnych, względem którego mierzone są współrzędne elektronu opisanego tym orbitalem. W przypadku atomów jest to zawsze początek układu współrzędnych $(0; 0; 0)$, gdyż tam znajduje się jądro. Jeśli dany orbital

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi(x; y; z) \quad (5.219)$$

ma być scentrowany na jądrze i o współrzędnych $\mathbf{R}_i = (X_i; Y_i; Z_i)$ względem początku układu współrzędnych, wówczas argument tego orbitalu ulega przesunięciu (translacji) o ten wektor, zatem orbital scentrowany na tym jądrze otrzymujemy przez translację orbitalu (5.219). W wyniku operacji translacji otrzymujemy orbital scentrowany na danym jądrze, a więc inną funkcję — oznaczmy ją jako χ_i . Operację translacji można przedstawić przy użyciu *operatora translacji* o wektor $\mathbf{R}_i$, $\hat{T}(\mathbf{R}_i)$:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \hat{T}(\mathbf{R}_i)\chi(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \chi(x - X_i; y - Y_i; z - Z_i). \quad (5.220)$$

Wracając do jonu H_2^+ , możemy stwierdzić, że funkcją próbną powinna być kombinacja funkcji falowych dla atomu wodoru scentrowanych na protonach a i b , czyli orbitali χ_a i χ_b :

$$\varphi(\mathbf{r}; c_1; c_2) = c_1\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + c_2\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) = c_1\chi_a(\mathbf{r}) + c_2\chi_b(\mathbf{r}) \quad (5.221)$$

Możemy ponadto założyć, że używamy orbitali rzeczywistych. A zatem poszukiwaną funkcję, czyli orbital molekularny, przedstawiliśmy w postaci kombinacji liniowej orbitali atomowych. W ogólności metodę polegającą na tworzeniu orbitali molekularnych przez kombinacje liniowe orbitali atomowych

oznacza się skrótem LCAO MO (ang. *linear combination of atomic orbitals – molecular orbitals*). Obliczając funkcjonal energii funkcji próbnej (5.221) z hamiltonianem (5.217) otrzymujemy

$$\mathcal{E} = \frac{(c_1^2 + c_2^2)H_{aa} + 2c_1c_2H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab}} = \frac{F}{G}, \quad (5.222)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia

$$H_{aa} = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) \hat{H} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) d^3\mathbf{r} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_a \rangle = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_b) \hat{H} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_b) d^3\mathbf{r} = \langle \chi_b | \hat{H} | \chi_b \rangle \quad (5.223)$$

z uwagi na równoważność obu protonów,

$$H_{ab} = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) \hat{H} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_b) d^3\mathbf{r} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_b) \hat{H} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) d^3\mathbf{r} = \langle \chi_b | \hat{H} | \chi_a \rangle \quad (5.224)$$

z uwagi na hermitowskość hamiltonianu i

$$S_{ab} = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) \chi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_b) d^3\mathbf{r} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle. \quad (5.225)$$

Ponieważ translacja jest operacją liniową, zachodzi

$$\Delta_{\mathbf{r}} \chi_a(\mathbf{r}) = \Delta_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a} \chi_a(\mathbf{r}) = \Delta_{\mathbf{r}_a} \chi(\mathbf{r}_a) = \Delta_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}) \quad (5.226)$$

oraz

$$\int_{\mathbf{r}} \chi_a(\mathbf{r}) \frac{1}{r_a} \chi_a(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}_a) \frac{1}{r_a} \chi(\mathbf{r}_a) d^3\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r}_a} \chi(\mathbf{r}_a) \frac{1}{r_a} \chi(\mathbf{r}_a) d^3\mathbf{r}_a = \int_{\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}) \frac{1}{r} \chi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (5.227)$$

Na podstawie zależności (3.375), (3.389), (5.217), (5.223), (5.226) oraz (5.227) otrzymujemy

$$H_{aa} = E_H - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \chi_a \left| \frac{1}{r_b} \right| \chi_a \right\rangle, \quad (5.228)$$

gdzie E_H jest energią elektronu w atomie wodoru. Całki H_{aa} i H_{ab} mają wymiar energii i są ujemne. S_{ab} jest tzw. *całką nakrywania* orbitali scentrowanych na protonach a i b . Wyznaczamy teraz minima energii ze względu na parametry wariacyjne c_1 i c_2 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_1} &= \frac{(2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab})G - F(2c_1 + 2c_2S_{ab})}{G^2} = \\ &= 2 \frac{c_1H_{aa} + c_2H_{ab} - \mathcal{E}(c_1 + c_2S_{ab})}{G} = 0, \end{aligned} \quad (5.229)$$

skąd otrzymujemy

$$(H_{aa} - \mathcal{E})c_1 + (H_{ab} - \mathcal{E}S_{ab})c_2 = 0. \quad (5.230)$$

Analogicznie z warunku

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_2} = 0 \quad (5.231)$$

otrzymujemy

$$(H_{ab} - \mathcal{E}S_{ab})c_1 + (H_{aa} - \mathcal{E})c_2 = 0. \quad (5.232)$$

Równania (5.230) i (5.232) tworzą układ równań jednorodnych, który ma nietrywialne rozwiązania wtedy i tylko wtedy, gdy macierz tego układu jest osobliwa:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \mathcal{E} & H_{ab} - \mathcal{E}S_{ab} \\ H_{ab} - \mathcal{E}S_{ab} & H_{aa} - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (5.233)$$

Pierwiastki równania wiekowego (5.233) wynoszą

$$\mathcal{E}_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (5.234)$$

i

$$\mathcal{E}_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}. \quad (5.235)$$

Z równania (5.230) otrzymujemy

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\mathcal{E}S_{ab} - H_{ab}}{H_{aa} - \mathcal{E}}. \quad (5.236)$$

Podstawiając do równania (5.236) pierwiastki równania wiekowego (5.233) otrzymujemy

$$\frac{c_1}{c_2} = 1 \quad (5.237)$$

dla $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1$ oraz

$$\frac{c_1}{c_2} = -1 \quad (5.238)$$

dla $\mathcal{E} = \mathcal{E}_2$. Otrzymujemy więc dwa orbitale molekularne:

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = N_1[\chi_a(\mathbf{r}) + \chi_b(\mathbf{r})] \quad (5.239)$$

o energii $\mathcal{E}_1$ oraz

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = N_2[\chi_a(\mathbf{r}) - \chi_b(\mathbf{r})] \quad (5.240)$$

o energii $\mathcal{E}_2$.

Ćwiczenie 5.1 Wyrazić stałe normalizacyjne N_1 i N_2 orbitali φ_1 i φ_2 przez całki nakrywania S_{ab} .

Rozwiązanie 5.1 Korzystając z warunku normalizacji otrzymujemy

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = |N_1|^2 \langle \chi_a + \chi_b | \chi_a + \chi_b \rangle = |N_1|^2 [\underbrace{\langle \chi_a | \chi_a \rangle}_1 + \underbrace{\langle \chi_b | \chi_b \rangle}_1 + \underbrace{\langle \chi_a | \chi_b \rangle}_{S_{ab}}] \quad (5.241)$$

skąd

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}. \quad (5.242)$$

Analogicznie,

$$N_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}. \quad (5.243)$$

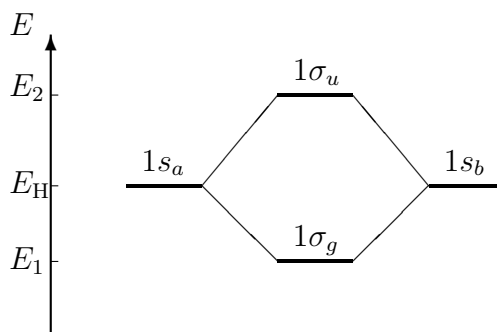
Wybór funkcji χ_a i χ_b jest w zasadzie dowolny, jednakże narzucającym się intuicyjnie wyborem jest użycie funkcji $1s$ atomu wodoru, tzn.

$$\begin{cases} \chi_a(\mathbf{r}) = 1s_a(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \\ \chi_b(\mathbf{r}) = 1s_b(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) \end{cases} \quad (5.244)$$

W takim wypadku uzyskujemy orbitale molekularne

$$\begin{cases} \sigma_g 1s(\mathbf{r}) = N_{1g}[1s_a(\mathbf{r}) + 1s_b(\mathbf{r})] \\ \sigma_u^* 1s(\mathbf{r}) = N_{1u}[1s_a(\mathbf{r}) - 1s_b(\mathbf{r})] \end{cases}, \quad (5.245)$$

przy czym $\sigma_g 1s$ jest *orbitem wiazącym*, o energii niższej od energii orbitalu $1s$ atomu wodoru, zaś $\sigma_u^* 1s$ – *orbitem antywiązącym*, o energii wyższej od energii orbitalu $1s$ atomu wodoru. Znaczenie indeksów g i u stanie się jasne w rozdziale 5.2.5. Schemat tworzenia tych orbitali przedstawiono na rysunku 5.3.

Rysunek 5.3: Schemat tworzenia orbitali molekularnych w drobinie H_2^+

5.2.4 Operacje i operatory symetrii

Symetria odgrywa ogromną rolę w teorii orbitali molekularnych. Matematyczny opis roli symetrii w mechanice kwantowej jest domeną *teorii grup*, z której kilku pojęć skorzystamy przy naszym opisie operacji symetrii.

Operacja symetrii polega na takim przesunięciu lub przekształceniu danego obiektu (w szczególności molekuly), w wyniku którego otrzymujemy obiekt fizycznie nieodróżnialny od obiektu wyjściowego.

Element symetrii jest punktem, linią lub płaszczyzną, wokół której zdefiniowana jest dana operacja symetrii. Jest to jednocześnie *zbiór punktów stałych* danej operacji, a więc punktów nie ulegających zmianie w wyniku tej operacji symetrii.

Oto kilka przykładów operacji symetrii:

- *operacja identycznościowa* E , nie zmieniająca obiektu.
- *odbicie w płaszczyźnie* σ . Jeśli płaszczyzna jest wyznaczona przez dwie osie układu współrzędnych, wówczas zapisuje się to w postaci indeksu, np. σ_{xy} – odbicie w płaszczyźnie wyznaczonej przez osie x i y .
- *obrót wokół osi* C_n , przy czym kąt obrotu wynosi $\frac{2\pi}{n}$.
- *inwersja* I , czyli odbicie w środku symetrii (inwersji).

Obiektami, na których wykonujemy operacje symetrii, mogą być także funkcjami, w szczególności – funkcjami falowymi i orbitalami. Działanie danej operacji symetrii R na funkcję ϕ można zapisać schematycznie jako

$$R : \varphi(x; y; z) \rightarrow \varphi'(x; y; z) = \varphi(x'; y'; z') \quad (5.246)$$

Operację (5.246) można zapisać w bardziej dogodny sposób wprowadzając *operator symetrii* $\hat{R}$ odpowiadający operacji symetrii R :

$$\varphi'(x; y; z) = \varphi(x'; y'; z') = \hat{R}\varphi(x; y; z). \quad (5.247)$$

Warto w tym miejscu przypomnieć, w jaki sposób w chemii kwantowej obrazuje się funkcje trzech zmiennych w trójwymiarowym układzie współrzędnych. Wykres funkcji φ , a więc np. orbitalu, jest zbiorem punktów przestrzeni trójwymiarowej opisanych zależnością

$$\{(x; y; z) : |\varphi(x; y; z)| = m > 0\}, \quad (5.248)$$

a więc jest to wykres funkcji uwikłanej. Pamiętając o tym, samą operację symetrii można w ogólności zapisać w postaci

$$\hat{R} : \begin{cases} x \rightarrow x' \\ y \rightarrow y' \\ z \rightarrow z' \end{cases}. \quad (5.249)$$

Korzystając z tej konwencji, od razu możemy podać postaci operatorów identycznościowego, odbicia w płaszczyźnie i inwersji:

$$\hat{E} : \begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow z \end{cases}, \hat{\sigma}_{xy} : \begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow -z \end{cases}, \hat{\sigma}_{yz} : \begin{cases} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow z \end{cases}, \hat{\sigma}_{xz} : \begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{cases}, \hat{I} : \begin{cases} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow -z \end{cases}. \quad (5.250)$$

Operatory te możemy zapisać także we współrzędnych sferycznych:

$$\hat{E} : \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \theta \\ \phi \rightarrow \phi \end{cases}, \hat{\sigma}_{xy} : \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow \phi \end{cases}, \hat{\sigma}_{yz} : \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \theta \\ \phi \rightarrow \pi - \phi \end{cases}, \hat{\sigma}_{xz} : \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \theta \\ \phi \rightarrow 2\pi - \phi \end{cases}, \hat{I} : \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow \pi + \phi \end{cases}. \quad (5.251)$$

Rozpatrzmy działanie niektórych operatorów symetrii na orbitale $1s$ i $2p$. Jak wiemy z rozdziałów 3.6.1 i 3.6.2, orbitale te mają postać

$$\begin{cases} 1s(\mathbf{r}) = N_{1s} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ 2p_x(\mathbf{r}) = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \theta \cos \phi = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} x \\ 2p_y(\mathbf{r}) = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin \theta \sin \phi = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} y \\ 2p_z(\mathbf{r}) = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \cos \theta = N_{2p} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} z \end{cases}. \quad (5.252)$$

Ponieważ żadna z operacji symetrii nie zmienia r , najwygodniej będzie rozpatrzyć działanie operatorów określone we współrzędnych kartezjańskich [wyrażenie (5.250)]. Natychmiast stwierdzamy, że orbital $1s$ nie ulega zmianie w wyniku żadnej z wyżej wymienionych operacji symetrii. Orbital ten jest zatem funkcją własną tych operatorów z wartością własną 1. Z kolei dla operatora inwersji znajdujemy

$$\hat{I}[2p_q(\mathbf{r})] = -2p_q(\mathbf{r}), \quad q \in \{x; y; z\}, \quad (5.253)$$

a zatem orbitale $2p$ są funkcjami własnymi operatora $\hat{I}$ z wartością własną -1 . Podobnie dla operatora odbicia w płaszczyźnie xy znajdujemy od razu

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_{xy} 2p_x(\mathbf{r}) = 2p_x(\mathbf{r}) \\ \hat{\sigma}_{xy} 2p_y(\mathbf{r}) = 2p_y(\mathbf{r}) \\ \hat{\sigma}_{xy} 2p_z(\mathbf{r}) = -2p_z(\mathbf{r}) \end{cases}. \quad (5.254)$$

Bardzo ważną operacją jest obrót o dany kąt φ wokół osi z , czyli osi łączącej obydwa jądra, $R_z(\varphi) \equiv C_\varphi$. Działanie operatora takiego obrotu we współrzędnych kartezjańskich ma postać

$$\hat{C}_\varphi : \begin{cases} x \rightarrow x \cos \varphi - y \sin \varphi \\ y \rightarrow x \sin \varphi + y \cos \varphi \\ z \rightarrow z \end{cases}, \quad (5.255)$$

a ponieważ $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, od razu otrzymujemy $\hat{C}_\varphi : r \rightarrow r$. Oznacza to, że

$$\hat{C}_\varphi 1s(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r}). \quad (5.256)$$

Dla orbitali $2p$ otrzymujemy

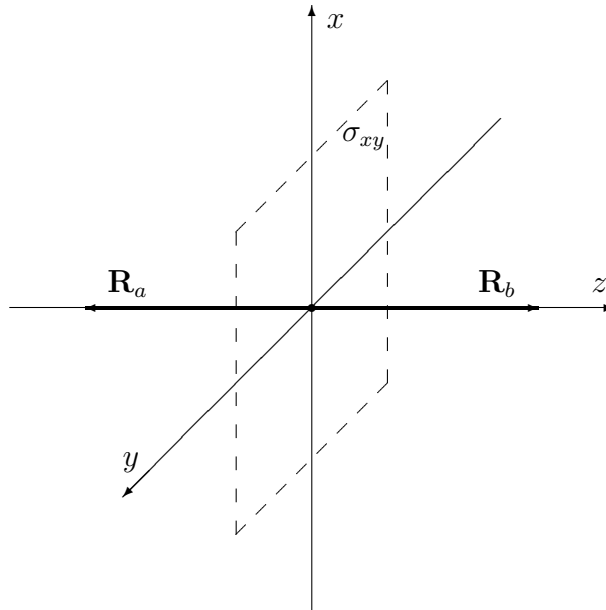
$$\begin{cases} \hat{C}_\varphi 2p_x(\mathbf{r}) = 2p_x(\mathbf{r}) \cos \varphi - 2p_y(\mathbf{r}) \sin \varphi \\ \hat{C}_\varphi 2p_y(\mathbf{r}) = 2p_x(\mathbf{r}) \sin \varphi + 2p_y(\mathbf{r}) \cos \varphi \\ \hat{C}_\varphi 2p_z(\mathbf{r}) = 2p_z(\mathbf{r}) \end{cases}. \quad (5.257)$$

Analogicznie możemy znajdować wartości własne pozostałych operatorów.

Sytuacja ulega jednak zmianie, gdy orbitale nie są scentrowane w początku układu współrzędnych, a więc wówczas, gdy poddajemy je translacji. Rozważmy molekulę homojądrową. Niech jądra a i b będą opisane wektorami wodzącymi $\mathbf{R}_a = (X_a; Y_a; Z_a)$ i $\mathbf{R}_b = (X_b; Y_b; Z_b)$. Układ współrzędnych orientujemy w ten sposób, by jego początek był w środku linii łączącej jądra, tak więc

$$\mathbf{R}_a = -\mathbf{R}_b. \quad (5.258)$$

Orientację układu współrzędnych względem molekuły dwuatomowej przedstawiono na rysunku 5.4. Orbital $1s$ scentrowany na jądrze a ma postać



Rysunek 5.4: Orientacja elementów symetrii w układzie współrzędnych

$$1s_a(\mathbf{r}) = 1s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) = N_{1s} e^{-\frac{Z|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}{a_0}} = N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{(x-X_a)^2+(y-Y_a)^2+(z-Z_a)^2}}{a_0}}. \quad (5.259)$$

Przyjeliśmy, że wektor $\mathbf{R}_a$ jest równoległy do osi z , więc $\mathbf{R}_a = (0; 0; Z_a)$, więc

$$1s_a(\mathbf{r}) = N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{x^2+y^2+(z-Z_a)^2}}{a_0}}. \quad (5.260)$$

Analogiczną postać ma orbital $1s$ scentrowany na jądrze b :

$$1s_b(\mathbf{r}) = N_{1s} e^{-\frac{Z|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}{a_0}}, \quad (5.261)$$

zas korzystając z zależności (5.258) możemy zapisać

$$1s_b(\mathbf{r}) = N_{1s} e^{-\frac{Z|\mathbf{r}+\mathbf{R}_a|}{a_0}} = N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{x^2+y^2+(z+Z_a)^2}}{a_0}}. \quad (5.262)$$

W wyniku działania operatora inwersji na orbital $1s_a$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \hat{I}[1s_a(\mathbf{r})] &= N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{(-x)^2+(-y)^2+(-z-Z_a)^2}}{a_0}} = \\ &= N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{x^2+y^2+(z+Z_a)^2}}{a_0}} = 1s_b(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.263)$$

Analogicznie,

$$\hat{I}[1s_b(\mathbf{r})] = 1s_a(\mathbf{r}). \quad (5.264)$$

Z zależności (5.263) i (5.264) wynika, że orbitale $1s_a$ i $1s_b$ nie są funkcjami własnymi operatora inwersji. Nietrudno zauważyć, że funkcją własną tego operatora są suma i różnica tych orbitali:

$$\hat{I}[1s_a(\mathbf{r}) + 1s_b(\mathbf{r})] = \hat{I}[1s_a(\mathbf{r})] + \hat{I}[1s_b(\mathbf{r})] = 1s_b(\mathbf{r}) + 1s_a(\mathbf{r}) = 1s_a(\mathbf{r}) + 1s_b(\mathbf{r}) \quad (5.265)$$

oraz

$$\hat{I}[1s_a(\mathbf{r}) - 1s_b(\mathbf{r})] = \hat{I}[1s_a(\mathbf{r})] - \hat{I}[1s_b(\mathbf{r})] = 1s_b(\mathbf{r}) - 1s_a(\mathbf{r}) = -[1s_a(\mathbf{r}) - 1s_b(\mathbf{r})], \quad (5.266)$$

z wartościami własnymi odpowiednio 1 i -1 . Rozpatrzmy teraz działanie operacji obrotu o kąt φ wokół osi z na orbitale $1s$:

$$\begin{aligned} \hat{C}_\varphi[1s_a(\mathbf{r})] &= \hat{C}_\varphi \left[N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{x^2+y^2+(z-Z_a)^2}}{a_0}} \right] = N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{(x\cos\varphi-y\sin\varphi)^2+(x\sin\varphi+y\cos\varphi)^2+(z-Z_a)^2}}{a_0}} = \\ &= N_{1s} e^{-\frac{Z\sqrt{x^2+y^2+(z-Z_a)^2}}{a_0}} = 1s_a(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.267)$$

podobnie

$$\hat{C}_\varphi[1s_b(\mathbf{r})] = 1s_b(\mathbf{r}). \quad (5.268)$$

Z zależności (5.257) od razu widać, że spośród orbitali $2p$ niezmiennicze ze względu na obrót $\hat{C}_\varphi$ są tylko orbitale $2p_{az}$ i $2p_{bz}$. Rozpatrzmy teraz działanie pozostałych operatorów na orbitale $2p$. Dla operatora inwersji otrzymujemy

$$\hat{I}[2p_{aq}(\mathbf{r})] = -2p_{bq}(\mathbf{r}), \quad q \in \{x; y; z\}, \quad (5.269)$$

więc dla kombinacji liniowych orbitali $2p$ zachodzi

$$\hat{I}[2p_{aq}(\mathbf{r}) + 2p_{bq}(\mathbf{r})] = -[2p_{aq}(\mathbf{r}) + 2p_{bq}(\mathbf{r})] \quad (5.270)$$

oraz

$$\hat{I}[2p_{aq}(\mathbf{r}) - 2p_{bq}(\mathbf{r})] = 2p_{aq}(\mathbf{r}) + 2p_{bq}(\mathbf{r}). \quad (5.271)$$

Dana funkcja φ jest *niezmiennicza* (*symetryczna*) względem operacji symetrii R , jeśli jest funkcją własną operatora tej operacji z wartością własną 1:

$$\hat{R}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}), \quad (5.272)$$

jest zaś antysymetryczna względem tej operacji, gdy jest funkcją własną odpowiadającą wartości własnej -1 :

$$\hat{R}\varphi(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}). \quad (5.273)$$

Orbital molekularny jest kombinacją liniową orbitali atomowych. Przy opisywaniu orbitali molekularnych podaje się informację o ich symetrii:

- orbitale σ to orbitale niezmiennicze względem obrotu o dowolny kąt wokół osi wiązania molekuly, a więc orbitale będące funkcjami własnymi operatora $\hat{C}_\varphi$ z wartością własną 1,
- orbitale π to orbitale ulegające zmianie w wyniku obrotu o dowolny kąt wokół osi wiązania molekuly, antysymetryczne względem odbicia w płaszczyźnie σ_{xz} bądź σ_{yz} , więc w płaszczyznach zawierających oś wiązania,
- orbitale będące funkcjami własnymi operatora inwersji z wartością własną 1 oznaczamy literą g (niem. *gerade*), zaś te odpowiadające wartości własnej -1 — literą u (niem. *ungerade*).

Tablica 5.8: Klasyfikacja orbitali molekularnych utworzonych z orbitali atomowych powłok K i L ze względu na symetrię

Orbital molekularny (nieznormalizowany)	Wartość własna operatora				Oznaczenie
	$\hat{I}$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{C}_{xz}$	
$1s_a + 1s_b$	1	1	1	1	σ_g
$2s_a + 2s_b$					
$1s_a - 1s_b$	-1	1	-1	1	σ_u^*
$2s_a - 2s_b$					
$2p_{ax} + 2p_{bx}$	-1	1	-1	—	π_u
$2p_{ax} - 2p_{bx}$	1	1	-1	—	π_g^*
$2p_{ay} + 2p_{by}$	-1	-1	1	—	π_u
$2p_{ay} - 2p_{by}$	1	-1	1	—	π_g^*
$2p_{az} + 2p_{bz}$	-1	1	1	1	σ_u^*
$2p_{az} - 2p_{bz}$	1	1	1	1	σ_g

Ponadto orbitale antywiązące (a więc kombinacje o energii większej od energii orbitali atomowych wchodzących w kombinację) oznacza się gwiazdką w górnym prawym indeksie. W tabeli 5.8 zebrano dotychczasowe wnioski dotyczące kombinacji liniowych orbitali atomowych i podano ich oznaczenia kierując się powyższymi regułami.

Sytuacja ulega zmianie, gdy mamy do czynienia z molekułą heterojądrową, a więc wówczas, gdy tworząc orbitale scentrowane na jądrach a i b poddajemy translacji różne orbitale — np. orbitale $1s$ różniące się wykładnikiem, uzyskując orbitale

$$1s_a(\mathbf{r}) = N_a e^{-\frac{Z_a |\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}{a_0}} \quad (5.274)$$

oraz

$$1s_b(\mathbf{r}) = N_b e^{-\frac{Z_b |\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|}{a_0}} = N_b e^{-\frac{Z_b |\mathbf{r}+\mathbf{R}_a|}{a_0}}. \quad (5.275)$$

Jak łatwo zauważyć, kombinacje orbitali atomowych atomów cząsteczki heterojądrowej nie będą już funkcjami własnymi operatorów inwersji i odbicia w płaszczyźnie σ_{xy} . Mogą być natomiast funkcjami własnymi obrotu C_φ i odbicia w płaszczyznach σ_{xz} i σ_{yz} . A zatem tworząc orbitale molekularne cząsteczki heterojądrowej możemy mówić już tylko o symetrii σ bądź π .

5.2.5 Ogólna metoda LCAO-MO

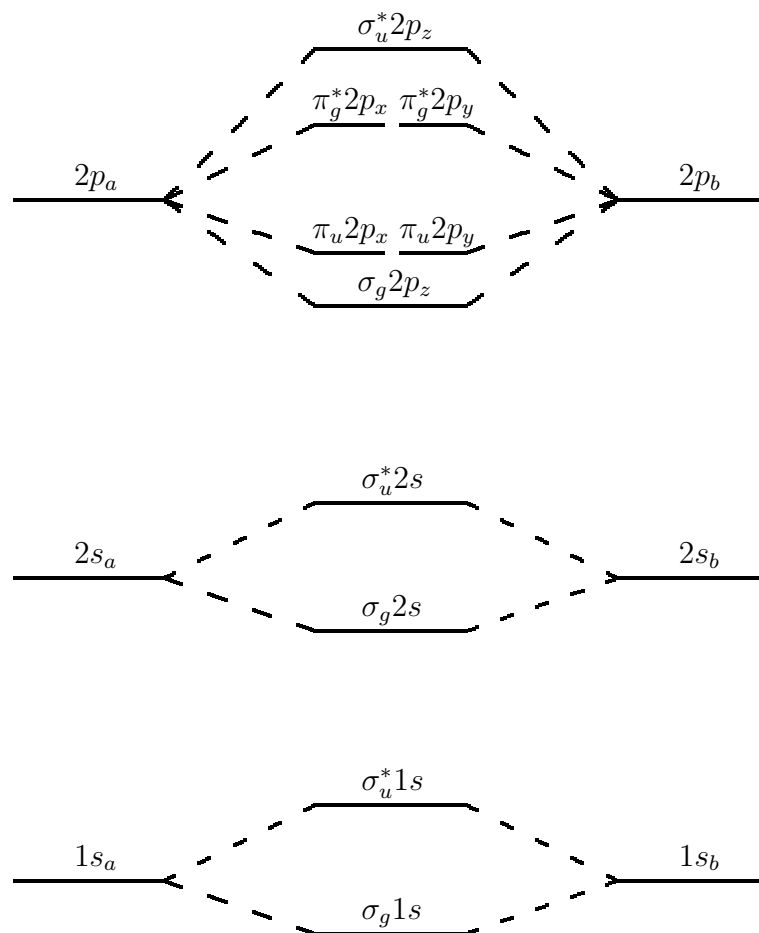
Rozważając w podrozdziale 5.2.3 najprostszą molekułę, H_2^+ , doszliśmy do wniosku, że elektron tej drobiny mógł być opisany funkcją będącą kombinacją liniową orbitali tworzących ją atomów scentrowanych na tych atomach. Stwierdziliśmy, że do utworzenia orbitalu molekularnego mogliśmy użyć kombinacji orbitali $1s$ atomu wodoru. Wówczas uzyskiwaliśmy dwa orbitale molekularne, wiążący i antywiązący. Z kolei w podrozdziale 5.2.4 rozpatrzyliśmy kilka zagadnień z zakresu symetrii orbitali atomowych scentrowanych w danych miejscach przestrzeni, różnych od początku układu współrzędnych. W szczególności stwierdziliśmy, że orbitale te mogą być symetryczne bądź antysymetryczne ze względu na inwersję. Jak łatwo się domyślić, orbitale molekularne doriny H_2^+ można utworzyć nie tylko z atomowych orbitali $1s$, ale także z orbitali wzbudzonych, na przykład $2s$, uzyskując orbitale o większej energii.

5.2.5.1 Częsteczki homojądrowe

W przypadku cząsteczek homojądrowych mamy do czynienia z dużą symetrią układu, taka cząsteczką bowiem jest symetryczna względem operacji C_φ , σ_{xy} , jak i odbicia w dowolnej płaszczyźnie zawierającej oś wiązania, a także względem inwersji. Tworząc orbitale molekularne cząsteczki homojądrowej kierujemy się wynikami zebranymi w tabeli 5.8. Kolejno pojawiające się orbitale σ_g , σ_u , itd. będziemy dodatkowo oznaczać podając symbol orbitali atomowych, których kombinacją jest dany orbital, na przykład

$$\sigma_u^* 2p_z = N(2p_{az} + 2p_{bz}), \quad (5.276)$$

gdzie N jest stałą normalizacyjną. Nie ma ogólnej reguły dotyczącej kolejności energetycznej orbitali molekularnych w cząsteczkach dwuatomowych — dla każdej należy przeprowadzić oddzielne obliczenia, na przykład metodą wariacyjną. Na rysunku 5.5 pokazano schematycznie kolejność energetyczną orbitali molekularnych cząsteczki homojądrowej. Podobnie jak w przypadku atomów, tak i w przy-



Rysunek 5.5: Najczęstsza kolejność energetyczna orbitali molekularnych cząsteczki homojądrowej

padku cząsteczek można podać konfigurację elektronową podając zajętość orbitali molekularnych w

kolejności wzrastania energii:

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2 &: (\sigma_g 1s)^2, \\
 \text{He}_2^+ &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^1, \\
 \text{He}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2, \\
 \text{Li}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2, \\
 \text{Be}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2, \\
 \text{B}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^1 (\pi_u 2p_y)^1, \\
 \text{C}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2, \\
 \text{N}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p_z)^2, \\
 \text{O}_2 &: (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1.
 \end{aligned}$$

Rzęd wiązania jest zdefiniowany zależnością

$$r = \frac{N_b - N_a}{2}, \quad (5.277)$$

gdzie N_b i N_a oznaczają odpowiednio liczbę elektronów na orbitalach wiążących i antywiązących. Im większy rząd wiązania, tym większa jego energia i mniejsza długość. I tak na przykład dla cząsteczki He_2 , $r = 0$, więc nie istnieje **chemicznie** związana cząsteczka He_2 .⁷ Najsilniejsze wiązanie występuje w cząsteczce azotu, dla której $r = 3$. W przypadku tej cząsteczki widzimy, że efekt wiążący pochodzi od podwójnie zajętych orbitali $\pi_u 2p_x$, $\pi_u 2p_y$ i $\sigma_g 2p_z$. Mówimy więc, że w cząsteczce azotu jest jedno wiązanie typu σ i dwa wiązania typu π . Z kolei dla O_2 , $r = 2$, więc w cząsteczce tlenu występuje podwójne wiązanie między tworzącymi ją atomami. W tej cząsteczce efekt wiążący pochodzi od podwójnie zajętych orbitali $\sigma_g 2p_z$, $\pi_u 2p_x$ i $\pi_u 2p_y$. Różnica między cząsteczką tlenu a azotu polega na tym, że w przypadku tej pierwszej efekt wiążący typu π jest osłabiany przez pojedynczo zajęte orbitale antywiązące $\pi_g^* 2p_x$ i $\pi_g^* 2p_y$. W tym miejscu warto wprowadzić pojęcia rzędu wiązania σ ,

$$r_\sigma = \frac{N_b^\sigma - N_a^\sigma}{2}, \quad (5.278)$$

oraz rzędu wiązania π ,

$$r_\pi = \frac{N_b^\pi - N_a^\pi}{2}, \quad (5.279)$$

przy czym na przykład N_b^π oznacza liczbę elektronów na orbitalach π antywiązących. Dla cząsteczki tlenu uzyskujemy $r_\sigma = 1$ i $r_\pi = 1$, mówimy więc, że w tej cząsteczce występuje jedno wiązanie typu σ i jedno wiązanie typu π . Wiązanie może być też połówkowe, na przykład dla molekuly He_2^+ mamy $r = \frac{1}{2}$.

Cząsteczki *diamagnetyczne* nie zawierają niesparowanych elektronów. Są to na przykład Be_2 i N_2 . Cząsteczki *paramagnetyczne* zawierają niesparowane elektrony. Są to na przykład B_2 i O_2 .

5.2.5.2 Cząsteczki heterojądrowe

Orbitale molekularne cząsteczek heterojądrowych tworzymy podobnie jak w przypadku homojądrowych, uwzględniając w ich oznaczeniach fakt niższej symetrii. W przypadku takich molekuł możemy określić tylko symetrię σ bądź π orbitali.

⁷Istnieje jednak układ He_2 , w którym atomy helu oddziałują ze sobą tzw. siłami van der Waalsa.

5.2.6 Przybliżenie π -elektronowe

Bardzo ważną rolę w chemii organicznej odgrywają węglowodory nienasycone o płaskich cząsteczkach, będące w przeciwieństwie do alkanów czy cykloalkanów dość reaktywnymi układami. Doświadczalne wyniki (miedzy innymi widma) dla takich cząsteczek wskazywały na istnienie w ich strukturze stosunkowo słabo związanych elektronów. Opisując układy tego typu w metodzie LCAO MO, stosuje się znaną nam już terminologię orbitali σ i π . Rozpatrzmy konfigurację elektronową acetylenu (C_2H_2) i etylenu (C_2H_4). Jeśli z tych molekuł usunąć protony, H^+ , wówczas w przypadku acetylenu mamy do czynienia z anionem C_2^{2-} izoelektronowym z cząsteczką N_2 , a więc zawierającym potrójne wiązanie: jedno wiązanie σ i dwa wiązania π . Szkielet węglowy etylenu, anion C_2^{4-} , jest izoelektronowy z cząsteczką tlenu, zawiera więc jedno wiązanie σ i jedno wiązanie π . Terminologię wiązań σ i π przenosi się na płaskie cząsteczki węglowodorów nienasyconych. Układ współrzędnych orientujemy tak, by płaszczyzna cząsteczki (cząsteczka jest bowiem płaska) pokrywała się z płaszczyzną σ_{xy} układu, zaś oś z była prostopadła do płaszczyzny cząsteczki. Orbitale molekularne molekuly będą w ogólności funkcjami własnymi operatora $\hat{\sigma}_{xy}$. Orbitale σ odpowiadają wartości własnej 1 (są więc symetryczne względem odbicia w płaszczyźnie cząsteczki), zaś orbitale π — wartości własnej -1 (są antysymetryczne względem odbicia w płaszczyźnie molekuly).

W przypadku płaskich cząsteczek zawierających *sprzężone wiązania* π własności molekuly w decydującej mierze wynikają z zachowania tych właśnie elektronów. Uzasadnionym jest więc podejście, w którym elektrony σ opisywane będą w sposób przybliżony, zaś dokładniej zajmiemy się stanem elektronów π . W *przybliżeniu π -elektronowym* zakładamy, że całkowita funkcja falowa jest iloczynem części σ - i π -elektronowej,

$$\Psi = \Psi_\sigma \Psi_\pi, \quad (5.280)$$

więc energia elektronowa cząsteczki jest sumą energii elektronów opisanych orbitalami σ i opisanych orbitalami π ,

$$E = E_\sigma + E_\pi. \quad (5.281)$$

Naszym celem będzie oszacowanie stanów własnych elektronów π . Wprowadzamy hamiltonian π -elektronowy, którego stanem własnym jest funkcja Ψ_π :

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{N_\pi} \hat{h}_\pi(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_\pi-1} \sum_{j=i+1}^{N_\pi} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5.282)$$

gdzie N_π jest liczbą elektronów π cząsteczki, $\hat{h}_\pi(\mathbf{r}_i)$ jest jednoelektronowym hamiltonianem opisującym energię kinetyczną i -tego elektronu π , odpychanie tego elektronu przez wszystkie pozostałe $N - N_\pi$ elektronów nie będących elektronami π , oraz przyciąganie przez M jąder:

$$\hat{h}_\pi(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{j=1}^{N-N_\pi} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) = \hat{T}_\pi(\mathbf{r}_i) + \hat{U}_{\text{core}}(\mathbf{r}_i). \quad (5.283)$$

5.2.6.1 Metoda Hückla

W metodzie Hückla zakładamy, że dany elektron π porusza się w efektywnym potencjale $U_{\text{core}} = U_{\text{ef}}$, oraz że orbitale molekularne typu π są funkcjami własnymi jednoelektronowego operatora (5.282) z potencjałem efektywnym U_{ef} :

$$\hat{F}(\mathbf{r}) = \hat{h}_\pi(\mathbf{r}) = \hat{T}_\pi(\mathbf{r}) + \hat{U}_{\text{ef}}(\mathbf{r}). \quad (5.284)$$

Zgodnie z metodą LCAO-MO orbitale molekularne π tworzymy jako kombinacje orbitali atomowych. Jedynymi orbitalami atomowymi antysymetrycznymi względem odbicia w płaszczyźnie cząsteczki są orbitale $2p_z$, a więc to właśnie z nich tworzymy orbitale π :

$$\pi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K c_{ki} \chi_k(\mathbf{r}), \quad (5.285)$$

gdzie K jest liczbą atomów tworzących wiązanie π , zaś χ_k oznacza orbital atomowy $2p_z$ scentrowany na k -tym atomie zaangażowanym w tworzenie wiązania π . Stosując metodę Ritza do wyznaczenia wartości własnych operatora $\hat{h}_\pi$ z funkcjami (5.284). Zgodnie z równaniem (4.120) uzyskujemy układ równań, z którego możemy wyznaczyć energie ϵ_i orbitali π_i :

$$\sum_{k=1}^K c_{ki}(F_{kl} - \epsilon_i S_{kl}), \quad l \in \langle 1; K \rangle \cap \mathbb{N}, \quad (5.286)$$

gdzie

$$F_{kl} = \langle \chi_k | \hat{F} | \chi_l \rangle = \begin{cases} \alpha_k, & k = l, \\ \beta_{kl}, & k \neq l, \end{cases} \quad (5.287)$$

przy czym α_k jest *całką kulombowską*, a β_{kl} — *całką rezonansową*, zaś

$$S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l | \chi_k | \chi_l \rangle \quad (5.288)$$

jest *całką nakrywania*. Równanie (5.286) można zapisać w postaci macierzowej

$$(\mathbb{F} - \epsilon_i \mathbb{S}) \mathbf{c}_i = \mathbf{0}. \quad (5.289)$$

Równanie (5.289) ma nietrywialne rozwiązania, jeśli wyznacznik układu jest zerowy:

$$|\mathbb{F} - \epsilon_i \mathbb{S}| = 0. \quad (5.290)$$

W metodzie Hückla wprowadza się dalsze przybliżenia co do wartości całek:

$$S_{kl} = \delta_{kl}, \quad (5.291)$$

$\beta_{kl} = 0$ w przypadku, gdy atomy k -ty i l -ty nie są ze sobą połączone wiązaniem, zaś dla atomów powiązanych $\beta_{kl} = k_{kl}\beta$, gdzie k_{kl} jest stałą wyznaczoną empirycznie dla wiązania między atomami k -tym i l -tym, zaś β oznacza wzorcową całkę rezonansową dla atomów węgla (więc $k_{CC} = 1$). Całka kulombowska α_k jest charakterystyczna dla danego typu atomu, zaś jako wzorec przyjmujemy całkę α dla atomu węgla. Całki rezonansowa i kulombowska są ujemne. Dla cząsteczek węglowodorów nienasyconych zawierających sprzężone wiązania π macierz (5.290) będzie więc zawierać tylko trzy rodzaje elementów: $\alpha - \epsilon_i$, β oraz zera. Dla uproszczenia równanie (5.290) skaluje się przez $\frac{1}{\beta}$, wówczas w macierzy tego równania występują

$$x_i = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}, \quad (5.292)$$

jedynki i zera. Równanie (5.290) prowadzi w ogólności do wielomianu służącego do wyznaczenia energii ϵ_i . W praktyce wyznaczamy x_i i następnie energie,

$$\epsilon_i = \alpha - x_i \beta. \quad (5.293)$$

Zwykle zakłada się też, by wektory $\mathbf{c}_i$ były unormowane:

$$||\mathbf{c}_i||^2 = \sum_{k=1}^K c_{ki}^2 = 1. \quad (5.294)$$

W poniższych paragrafach rozpatrzemy kilka przykładów zastosowania metody Hückla.

Etylen Cząsteczka etylenu składa się z dwóch związanych atomów węgla, zatem równanie (5.290) w tym przypadku ma postać

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 \\ 1 & x_i \end{vmatrix} = 0, \quad (5.295)$$

skąd otrzymujemy

$$\begin{cases} x_1 = -1 \\ x_2 = 1 \end{cases}, \quad (5.296)$$

więc energie orbitali π wynoszą

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \alpha + \beta \\ \epsilon_2 = \alpha - \beta \end{cases}. \quad (5.297)$$

Korzystając z równań (5.289) i (5.294) możemy jeszcze wyznaczyć orbitale π_1 :

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{21} - c_{11} \\ c_{11} - c_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (5.298)$$

zatem $c_{11} = c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, oraz orbitale π_2 :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{12} + c_{22} \\ c_{12} + c_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (5.299)$$

więc $c_{12} = -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Ostatecznie uzyskujemy dwa orbitale molekularne π :

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \quad (5.300)$$

o energii $\alpha + \beta$ oraz

$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2) \quad (5.301)$$

o energii $\alpha - \beta$.

Butadien Równanie (5.290) dla cząsteczki butadienu, złożonej z czterech atomów węgla, ma postać

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x_i & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x_i & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x_i \end{vmatrix} = 0, \quad (5.302)$$

skąd

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}\beta \approx \alpha + 1,618\beta \\ \epsilon_2 = \alpha + \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}\beta \approx \alpha + 0,618\beta \\ \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}\beta \approx \alpha - 0,618\beta \\ \epsilon_4 = \alpha - \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}\beta \approx \alpha - 1,618\beta \end{cases}. \quad (5.303)$$

5.3 Metoda Hartree-Focka

5.3.1 Podstawy metody Hartree-Focka

Metoda Hartree-Focka jest metodą jednowyznacznikową, czyli taką, w której funkcję falową zakładamy w postaci jednego wyznacznika Slatera (5.15). Celem tej metody jest znalezienie takiego zestawu spinorbitali tworzących ten wyznacznik, dla którego będzie on najlepszym przybliżeniem stanu podstawowego układu (atomu, cząsteczki, jonu, rodnika) opisanego hamiltonianem elektronowym (5.214). Więzy nałożonym na spinorbitale będzie ortonormalność. Metoda Hartree-Focka jest to więc metodą wariacyjną, w której funkcją próbną jest funkcja w postaci wyznacznikowej (5.15), zaś parametrami wariacyjnymi są spinorbitale wchodzące w skład wyznacznika.

5.3.2 Druga kwantyzacja

Wyznacznik Slatera (5.15) ma automatycznie wbudowaną antysymetrię funkcji falowej układu N -elektronowego. W ogólności jednak obliczanie wartości własnych przy użyciu tychże wyznaczników jest uciążliwe. Istnieje jednak pewien formalizm, pozwalający w bardzo elegancki sposób uprościć ten problem, podobnie jak w przypadku oscylatora harmonicznego (patrz podrozdział 3.4.3). Jest to właśnie formalizm *drugiej kwantyzacji*, tym razem jednak zastosowanej do układów wieloelektronowych. W formalizmie tym postulat antysymetrii funkcji falowej jest zawarty bezpośrednio w postaci pewnych operatorów.

Zacznijmy od wprowadzenia następującego oznaczenia dla funkcji falowej w postaci wyznacznika Slatera (5.15):

$$|\Psi\rangle = |12\dots N\rangle. \quad (5.304)$$

Zapis (5.304) oznacza, że wyznacznik Slatera zbudowany jest ze spinorbitali $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$. Ze spinorbitalem ϕ_i związany jest kreator $\hat{a}_i^\dagger$. Działając na wyznacznik $|k\dots l\rangle$ tworzy on elektron na spinorbitalu ϕ_i :

$$\hat{a}_i^\dagger |k\dots l\rangle = |ik\dots l\rangle. \quad (5.305)$$

Kluczowe znaczenie ma **kolejność** działania kreatorów. Zachodzi bowiem

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |k\dots l\rangle = \hat{a}_i^\dagger |jk\dots l\rangle = |ijk\dots l\rangle, \quad (5.306)$$

z kolei korzystając z antysymetrii wyznacznika Slatera otrzymujemy

$$\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger |k\dots l\rangle = \hat{a}_j^\dagger |ik\dots l\rangle = |jik\dots l\rangle = -|ijk\dots l\rangle. \quad (5.307)$$

Łącząc zależności (5.306) i (5.307) uzyskujemy

$$\left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger\right) |k\dots l\rangle = 0. \quad (5.308)$$

Ponieważ wyznacznik, na który działaliśmy ciągiem kreatorów, jest dowolny, możemy zapisać

$$\boxed{\left[\hat{a}_i^\dagger; \hat{a}_j^\dagger\right]_+ = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0}, \quad (5.309)$$

gdzie wyrażenie $\left[\hat{a}_i^\dagger; \hat{a}_j^\dagger\right]_+$ nazywa się *antykomutatorem*. Z zależności (5.309) wynika od razu

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger = -\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger, \quad (5.310)$$

co jest spełnione tylko wówczas, gdy $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0$. Oznacza to, że nie można utworzyć dwóch elektronów na tym samym spinorbitalu. Rozważmy teraz wyznacznik Slatera postaci

$$|\Psi\rangle = |ijk\dots l\rangle = \hat{a}_i^\dagger |jk\dots l\rangle. \quad (5.311)$$

Sprzęgając hermitowsko równanie (5.311) otrzymujemy

$$\langle \Psi | = \langle ijk \dots l | = \langle jk \dots l | \left(\hat{a}_i^\dagger \right)^\dagger = \langle jk \dots l | \hat{a}_i. \quad (5.312)$$

Z warunku normalizacji wyznacznika Slatera wynika, że

$$\langle \Psi | \Psi | \Psi | \Psi \rangle = \langle ijk \dots l | ijk \dots l | ijk \dots l | ijk \dots l \rangle = \langle jk \dots l | \hat{a}_i | \Psi \rangle = 1. \quad (5.313)$$

Tak więc zależności (5.312) i (5.313) są spełnione, jeśli

$$\hat{a}_i |ijk \dots l\rangle = |jk \dots l\rangle. \quad (5.314)$$

A więc operator $\hat{a}_i$, sprzężony hermitowsko wobec kreatora $\hat{a}_i^\dagger$, annihiluje elektron na spinorbitalu ϕ_i — jest to więc *annihilator*. Sprzęgając hermitowsko równanie (5.309) uzyskujemy antykomutator annihilatorów:

$$\boxed{[\hat{a}_i; \hat{a}_j]_+ = \hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i = 0}. \quad (5.315)$$

Podobnie jak w równaniu (5.310), dla annihilatorów zachodzi $\hat{a}_i \hat{a}_i = 0$, co oznacza, że nie można dwukrotnie annihilować elektronu. Zwróćmy jednak uwagę, że annihilator może annihilować elektron tylko na spinorbitalu znajdującym się w skrajnym lewym położeniu wyznacznika Slatera. Jeśli spinorbital, który ma być annihilowany, znajduje się w innej części, należy przestawić go do skrajnego lewego położenia korzystając z antysymetrii wyznacznika, np.

$$\hat{a}_3 |1234\rangle = \hat{a}_3 (-|1324\rangle) = \hat{a}_3 |3124\rangle = |124\rangle. \quad (5.316)$$

Jeśli więc spinorbital ϕ_l , na który działa annihilator $\hat{a}_l$, znajduje się w p_l -tym położeniu w wyznaczniku Slatera, należy dokonać p_l przestawień, by umieścić spinorbital ϕ_l w skrajnym lewym położeniu wyznacznika. Ponieważ każde takie przestawienie zmienia znak wyznacznika, w wyniku p_l przestawień uzyskamy wyznacznik o znaku $(-1)^{p_l}$, co możemy zapisać jako

$$\hat{a}_l |ij \dots l \dots mn\rangle = (-1)^{p_l} \hat{a}_l |lij \dots mn\rangle = (-1)^{p_l} |ij \dots mn\rangle. \quad (5.317)$$

Obecnie znajdziemy antykomutator annihilatora z kreatorem. Rozważmy najpierw działanie antykomutatora $[\hat{a}_i; \hat{a}_i^\dagger]_+$ na wyznacznik Slatera zawierający lub nie zawierający spinorbitalu ϕ_i (p_i oznacza położenie spinorbitalu ϕ_i w wyznaczniku Slatera):

$$\begin{cases} i \notin \{k; \dots; l\} \implies \left(\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \right) |k \dots m\rangle = \hat{a}_i |ik \dots m\rangle + \hat{a}_i^\dagger 0 = |k \dots m\rangle \\ i \in \{k; \dots; l\} \implies \left(\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \right) |k \dots i \dots m\rangle = \hat{a}_i 0 + (-1)^{p_i} \hat{a}_i^\dagger |k \dots m\rangle = \\ = (-1)^{p_i} |ik \dots m\rangle = \underbrace{(-1)^{p_i} (-1)^{p_i}}_1 |k \dots i \dots m\rangle = |k \dots i \dots m\rangle. \end{cases} \quad (5.318)$$

Z zależności (5.318) otrzymujemy więc

$$[\hat{a}_i; \hat{a}_i^\dagger]_+ = 1. \quad (5.319)$$

Rozważmy teraz działanie antykomutatora $[\hat{a}_i; \hat{a}_j^\dagger]_+$, gdzie $i \neq j$, na dowolny wyznacznik Slatera. Stwierdzamy, że działanie takie może dać niezerowy wynik tylko wtedy, gdy w wyznaczniku brak jest spinorbitalu ϕ_j (bowiem na funkcję działamy najpierw kreatorem $\hat{a}_j^\dagger$ z iloczynu $\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger$), a występuje w nim spinorbital ϕ_j (bowiem działamy najpierw na funkcję annihilatorem $\hat{a}_i$ z iloczynu $\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i$):

$$\begin{aligned} \left(\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \right) |k \dots i \dots m\rangle &= \hat{a}_i |jk \dots i \dots m\rangle + (-1)^{p_i} \hat{a}_j^\dagger |k \dots m\rangle = \\ &= (-1)^{p_i+1} \hat{a}_i |ijk \dots m\rangle + (-1)^{p_i} |jk \dots m\rangle = \\ &= (-1)^{p_i+1} |jk \dots m\rangle + (-1)^{p_i} |jk \dots m\rangle = \\ &= (-1)^{p_i} (-|jk \dots m\rangle + |jk \dots m\rangle) = 0. \end{aligned} \quad (5.320)$$

Łącząc zależności (5.318) i (5.320) uzyskujemy

$$\left[\hat{a}_i; \hat{a}_j^\dagger \right]_+ = \hat{a}_i + \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = \delta_{ij}. \quad (5.321)$$

Podsumowując, antykomutatory (5.309), (5.315) i (5.321) pozwalają zmieniać kolejność kreatorów i anihilatorów według prostych reguł:

$$\begin{cases} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger = -\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \\ \hat{a}_i \hat{a}_j = -\hat{a}_j \hat{a}_i \\ \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger = \delta_{ij} - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i \end{cases}. \quad (5.322)$$

Wprowadzimy obecnie bardzo ważne pojęcie — *stan próżni*. Jest to stan nie zawierający żadnych elektronów opisany funkcją falową $|o\rangle$. Zakładamy, że funkcja ta jest znormalizowana:

$$\langle o|o|o|o\rangle = 1. \quad (5.323)$$

Oczywiste jest, że ze stanu próżni nie można usunąć żadnego elektronu. Formalnie więc możemy przyjąć, że wynikiem działania anihilatora na ten stan jest po prostu zero:

$$\hat{a}_i |o\rangle = 0. \quad (5.324)$$

Sprzęgając hermitowsko równość (5.324) uzyskujemy

$$\langle o| \hat{a}_i^\dagger = 0. \quad (5.325)$$

Działając na stan próżni ciągiem kreatorów możemy stworzyć dowolny wyznacznik Slatera:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots \hat{a}_l^\dagger |o\rangle = |ijk\dots l\rangle. \quad (5.326)$$

W tym momencie posiadamy już pełen formalizm potrzebny do wyznaczania elementów macierzowych pomiędzy wyznacznikami Slatera. Procedura wyznaczania takich elementów polega na wykorzystaniu reguł (5.322) tak, by umieszczać kolejne anihilatory z prawej strony — tak, by działały na stan próżni, dając zero.

Ćwiczenie 5.2 Wyznaczyć całkę nakrywania pomiędzy wyznacznikami Slatera $|\Psi_1\rangle = |ij\rangle$ i $|\Psi_2\rangle = |kl\rangle$.

Rozwiązanie 5.2 Zaczynamy od zapisania wyznaczników w drugiej kwantyzacji:

$$|\Psi_1\rangle = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |o\rangle \implies \langle \Psi_1| = \langle o| \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (5.327)$$

$$|\Psi_2\rangle = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger |o\rangle. \quad (5.328)$$

Korzystając z reguł (5.322) wyznaczamy szukaną całkę:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \Psi_2 | \Psi_1 | \Psi_2 \rangle &= \langle o | \hat{a}_j \hat{a}_i \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger | o \rangle = \delta_{ik} \langle o | \hat{a}_j \hat{a}_l^\dagger | o \rangle - \langle o | \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_l^\dagger | o \rangle = \\ &= \delta_{ik} \delta_{jl} \underbrace{\langle o|o|o|o\rangle}_1 - \delta_{ik} \underbrace{\langle o | \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_j | o \rangle}_0 - \delta_{il} \langle o | \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger | o \rangle + \underbrace{\langle o | \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_i | o \rangle}_0 = \\ &= \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk} \underbrace{\langle o|o|o|o\rangle}_1 + \delta_{il} \underbrace{\langle o | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j | o \rangle}_0 = \\ &= \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (5.329)$$

W ogólności będą nas interesować elementy macierzowe pomiędzy różnymi wyznacznikami Slatera. Zawsze jednak, mając określony fizyczny układ (na przykład cząsteczkę wody), będziemy posługiwać się pewnym wzorcowym wyznacznikiem i związanym z nim zestawem spinorbitali. Taki referencyjny wyznacznik Slatera może być na przykład uzyskany w metodzie Hartree-Focka. Spinorbitale tworzące ten wyznacznik będą tworzyć zestaw *spinorbitali zajętych*: $\{\phi_1; \phi_2; \dots; \phi_N\}$, gdzie N jest liczbą elektronów układu. Ponieważ w praktyce obliczenia prowadzone są w pewnej *bazie* spinorbitali, której wymiar jest zawsze większy od N , uzyskujemy także zestaw *spinorbitali wirtualnych*, czyli nieobsadzonych: $\{\phi_{N+1}; \phi_{N+2}; \dots; \phi_M\}$, gdzie M jest wymiarem bazy. Taki wzorcowy wyznacznik Slatera nazywa się *próżnią Fermiego* i jest uzyskiwany ze stanu próżni poprzez działanie kreatorów związanych ze spinorbitalami obsadzonymi. Wprowadzimy teraz pewną konwencję dotyczącą oznaczania spinorbitali: numery spinorbitali obsadzonych w stanie próżni Fermiego będziemy oznaczać kolejno literami poczynając od i , a więc i, j, k , itd. Z kolei numery spinorbitali wirtualnych będziemy oznaczać literami alfabetu poczynając od a , a więc a, b, c , itd. Numery downolnych spinorbitali (bez określania, czy są obsadzone, czy wirtualne) będziemy oznaczali literami poczynając od p : p, q, r , itd. Możemy więc napisać

$$\begin{cases} i, j, k, \dots \in \langle 1; N \rangle \cap \mathbb{N} \\ a, b, c, \dots \in \langle N+1; M \rangle \cap \mathbb{N} \\ p, q, r, \dots \in \langle 1; M \rangle \cap \mathbb{N} \end{cases} \quad (5.330)$$

Stan próżni Fermiego oznaczać będziemy przez $|0\rangle$. Stan ten, jak już wspomnieliśmy, uzyskujemy ze stanu próżni:

$$|0\rangle = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots \hat{a}_l^\dagger |o\rangle = |ijk\dots l\rangle. \quad (5.331)$$

Wyznacznik Slatera uzyskany przez podmiannę spinorbitali $\phi_i, \phi_j, \phi_k, \dots$ w wyznaczniku $|0\rangle$ na spinorbitale wirtualne $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \dots$ będziemy oznaczać jako $|\Psi_{ijk\dots}^{abc\dots}\rangle$. Zapiszmy wyznacznik $|\Psi_{ij}^{ab}\rangle$ przy użyciu kreatorów i anihilatorów. Wyznacznik ten możemy utworzyć ze stanu próżni Fermiego kolejno przez anihilację elektronu na spinorbitalu ϕ_i , kreację elektronu na spinorbitalu ϕ_a , anihilację elektronu na spinorbitalu ϕ_j i wreszcie kreację elektronu na spinorbitalu ϕ_b , co możemy zapisać jako

$$|\Psi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |0\rangle. \quad (5.332)$$

Korzystając z reguł (5.322) oraz z faktu, że numery spinorbitali obsadzonych i wirtualnych tworzą zbiory rozłączne (a więc $\delta_{ia} = 0$) przestawiamy anihilatory na lewo w wyrażeniu (5.332):

$$|\Psi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |0\rangle = -\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |0\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |0\rangle. \quad (5.333)$$

Nietrudno zauważyć, że

$$\boxed{|\Psi_{ijk\dots}^{abc\dots}\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \dots \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i |0\rangle}. \quad (5.334)$$

5.3.3 Reguły Slatera-Condona

W dalszej części wyprowadzenia równań Hartree-Focka będzie nam potrzebna znajomość wartości średnich operatorów jedno- i dwuelektronowych z jednowyznacznikową funkcją falową. Wartości te łatwo znajdować przy użyciu bardzo użytecznych *reguł Slatera-Condona*. Przy ich wyprowadzeniu będziemy korzystać z funkcji falowej zapisanej w postaci (5.16), a więc przy użyciu antysymetryzatora (1.27). Operator permutacji działa w ogólności na spinorbitale. Jeśli zestaw spinorbitali wchodzących w skład wyznacznika jest różnicowany tylko poprzez numery spinorbitali, wówczas operator permutacji może działać na numer spinorbitalu, jak i na współrzędne elektronu — w konsekwencji

otrzymamy tę samą funkcję:

$$\Psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i \left(\phi_1(\mathbf{w}_1) \phi_2(\mathbf{w}_2) \dots \phi_N(\mathbf{w}_N) \right) = \quad (5.335)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_{\hat{P}_i(1)}(\mathbf{w}_1) \phi_{\hat{P}_i(2)}(\mathbf{w}_2) \dots \phi_{\hat{P}_i(N)}(\mathbf{w}_N) = \quad (5.336)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \phi_1[\hat{P}_i(\mathbf{w}_1)] \phi_2[\hat{P}_i(\mathbf{w}_2)] \dots \phi_N[\hat{P}_i(\mathbf{w}_N)]. \quad (5.337)$$

Antysymetryzator ten jest hermitowski i idempotentny (1.52), czyli

$$\hat{\mathcal{A}}^\dagger = \hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}}. \quad (5.338)$$

Ćwiczenie 5.3 Wykazać przemienność operatora $\hat{\mathcal{A}}$ i hamiltonianu dla funkcji dwuelektronowej $\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2)$.

Rozwiązanie 5.3 Dla układu dwuelektronowego hamiltonian zależy od współrzędnych dwóch elektronów,

$$\hat{H} \equiv \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.339)$$

i oczywiście jest niezmienniczy ze względu na permutację elektronów,

$$\hat{H}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \equiv \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (5.340)$$

Dwuelektronowy antysymetryzator jest sumą dwóch permutacji, $\hat{P}_1 = 1$ i $\hat{P}_2 = \hat{\mathcal{P}}_{12}$:

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{2} \left(1 - \hat{\mathcal{P}}_{12} \right). \quad (5.341)$$

Oznaczmy

$$\hat{H}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \xi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2). \quad (5.342)$$

Korzystając z niezmienniczości (5.340) uzyskujemy:

$$\hat{\mathcal{A}}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \frac{1}{2} \left(\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) - \psi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1) \right), \quad (5.343)$$

$$\hat{H}\hat{\mathcal{A}}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \frac{1}{2} \left(\xi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) - \xi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1) \right), \quad (5.344)$$

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{H}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \hat{\mathcal{A}}\xi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) \quad (5.345)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\xi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) - \xi(\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_1) \right) \quad (5.346)$$

$$\equiv \hat{H}\hat{\mathcal{A}}\psi(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2), \quad (5.347)$$

a więc

$$\hat{H}\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}\hat{H}. \quad (5.348)$$

Naszym celem jest znalezienie wartości średnich operatorów danych w postaci sumy operatorów jednoelektronowych:

$$\hat{G}_1 = \sum_{k=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_k) \quad (5.349)$$

$$= \sum_{k=1}^N \hat{h}_k \quad (5.350)$$

i dwuelektronowych

$$\hat{G}_2 = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \hat{g}(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) \quad (5.351)$$

$$= \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \hat{g}_{kl} \quad (5.352)$$

Ponieważ elektrony są nierozróżnialne, przeto postaci operatorów składowych sum (5.350) i (5.352) różnią się jedynie numerami elektronów, więc np.

$$\langle \phi_k | \hat{h}_k | \phi_l \rangle \equiv \langle \phi_k | \hat{h}_l | \phi_l \rangle \equiv \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_l \rangle, \quad (5.353)$$

$$\langle \phi_k \phi_l | \hat{g}_{kl} | \phi_m \phi_n \rangle \equiv \langle \phi_k \phi_l | \hat{g}_{mn} | \phi_m \phi_n \rangle \equiv \langle \phi_k \phi_l | \hat{g}_{12} | \phi_m \phi_n \rangle, \quad (5.354)$$

wynik całki oznaczonej nie zależy od nazwy zmiennej, po której całkujemy. Operatory $\hat{G}_1$ i $\hat{G}_2$ są niezmiennicze ze względu na permutację elektronów, zatem komutują z operatorem antysymetryzacji:

$$[\mathcal{A}, \hat{G}_1] = [\mathcal{A}, \hat{G}_2] = 0. \quad (5.355)$$

Z nierozróżnialności elektronów wynika, że

$$\langle \hat{g}_{kl} \rangle = \langle \hat{g}_{lk} \rangle. \quad (5.356)$$

Przy dodatkowym założeniu

$$\langle \hat{g}_{kk} \rangle = 0, \quad (5.357)$$

uzyskujemy równoważną postać wartości średniej (5.352):

$$\langle \hat{G}_2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle. \quad (5.358)$$

W dalszej części w wyprowadzeniu reguł Slatera-Condona będziemy korzystać z zależności (5.337), (5.338), (1.49), (5.355) oraz z ortonormalności spinorbitali:

$$\langle \phi_i | \phi_j | \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (5.359)$$

Rozważmy człon $\hat{h}_1$ operatora $\hat{G}_1$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{h}_1 | \Psi \rangle &= N! \langle \mathcal{A}(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N) | \hat{h}_1 | \mathcal{A}(\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N) \rangle = N! \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \mathcal{A} \hat{h}_1 \mathcal{A} | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle = \\ &= N! \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \hat{h}_1 \mathcal{A}^2 | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle = N! \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \hat{h}_1 \mathcal{A} | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \hat{h}_1 | \phi_{\hat{P}_i(1)} \phi_{\hat{P}_i(2)} \dots \phi_{\hat{P}_i(N)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 | \hat{h}_1 | \phi_{\hat{P}_i(1)} \rangle \langle \phi_2 | \phi_{\hat{P}_i(2)} \rangle \dots \langle \phi_N | \phi_{\hat{P}_i(N)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 | \hat{h}_1 | \phi_{\hat{P}_i(1)} \rangle \delta_{2, \hat{P}_i(2)} \dots \delta_{N, \hat{P}_i(N)}. \end{aligned} \quad (5.360)$$

Tablica 5.9: Permutacja dająca niezerowy wkład dla operatora $\hat{h}_1$

i	1	2	3	$\dots$	$N-1$	N	p_i	$(-1)^{p_i}$
1	1	2	3	$\dots$	$N-1$	N	0	1

Iloczyn delt Kroneckera w wyrażeniu (5.360) nie znika tylko dla permutacji identycznościowej, przedstawionej w tabelce 5.9. Otrzymujemy zatem

$$\langle \Psi | \hat{h}_1 | \Psi \rangle = \langle \phi_1 | \hat{h}_1 | \phi_1 \rangle, \quad (5.361)$$

skąd

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle. \quad (5.362)$$

W analogiczny sposób obliczamy średnią wartość członu $\hat{g}_{12}$ operatora $\hat{G}_2$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{g}_{12} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | \hat{g}_{12} | \phi_{\hat{P}_i(1)} \phi_{\hat{P}_i(2)} \dots \phi_{\hat{P}_i(N)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{g}_{12} | \phi_{\hat{P}_i(1)} \phi_{\hat{P}_i(2)} \rangle \langle \phi_3 | \phi_{\hat{P}_i(3)} \rangle \dots \langle \phi_N | \phi_{\hat{P}_i(N)} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{g}_{12} | \phi_{\hat{P}_i(1)} \phi_{\hat{P}_i(2)} \rangle \delta_{3, \hat{P}_i(3)} \dots \delta_{N, \hat{P}_i(N)}. \end{aligned} \quad (5.363)$$

Iloczyn delt Kroneckera w wyrażeniu (5.363) nie znika dla permutacji nie zmieniających spinorbitali o numerach od 3 do N , możliwe są więc permutacje spinorbitali o numerach 1 i 2 — istnieją tylko dwie takie permutacje, przedstawione w tabeli 5.10. Otrzymujemy więc

Tablica 5.10: Permutacje dające niezerowy wkład dla operatora $\hat{g}_{12}$

i	1	2	3	$\dots$	$N-1$	N	p_i	$(-1)^{p_i}$
1	1	2	3	$\dots$	$N-1$	N	0	1
2	2	1	3	$\dots$	$N-1$	N	1	-1

$$\langle \Psi | \hat{g}_{12} | \Psi \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{g}_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{g}_{12} | \phi_2 \phi_1 \rangle, \quad (5.364)$$

skąd

$$\langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\langle \phi_k \phi_l | \hat{g}_{12} | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_k \phi_l | \hat{g}_{12} | \phi_l \phi_k \rangle \right), \quad (5.365)$$

przy czym w wyrażeniu (5.365) zastosowano (5.358), bowiem z zależności (5.364) wynika

$$\langle \Psi | \hat{g}_{11} | \Psi \rangle = 0. \quad (5.366)$$

Rozważmy teraz funkcję falową $|\Psi_i^a\rangle$ uzyskaną tak jak w (5.332). Rozpatrzmy wyrażenie

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_i^a \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_m} \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_i \dots \phi_N | \hat{h}_k | \hat{P}_m(\phi_1) \hat{P}_m(\phi_2) \dots \hat{P}_m(\phi_a) \dots \hat{P}_m(\phi_N) \rangle. \quad (5.367)$$

Nietrudno zauważyć, że jest ono niezerowe tylko wówczas, gdy operator jednoelektronowy $\hat{h}_k$ działa na współrzędne elektronu spinorbitalu a , a więc na współrzędne i -tego elektronu ($k = i$):

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_i^a \rangle = \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_a \rangle \equiv \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_a \rangle. \quad (5.368)$$

Teraz z kolei rozpatrzmy całkę $\langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_i^a \rangle$. Dla członu z $\hat{g}_{kl}$ uzyskujemy niezerowy wkład tylko dla $k = i$ bądź $l = i$, np.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{g}_{il} | \Psi_i^a \rangle &= \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_m} \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_i \dots \phi_l \dots \phi_N | \hat{g}_{il} | \hat{P}_m(\phi_1) \hat{P}_m(\phi_2) \dots \hat{P}_m(\phi_a) \dots \hat{P}_m(\phi_l) \dots \hat{P}_m(\phi_N) \rangle = \\ &= \langle \phi_i \phi_l | \hat{g}_{il} | \phi_a \phi_l \rangle - \langle \phi_i \phi_l | \hat{g}_{il} | \phi_l \phi_a \rangle. \end{aligned} \quad (5.369)$$

Ponieważ wkład od członów typu $\hat{g}_{ii}$ jest zerowy, otrzymujemy

$$\langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_i^a | \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_i^a \rangle = \sum_{l=1}^N \left(\langle \phi_i \phi_l | \hat{g}_{12} | \phi_a \phi_l \rangle - \langle \phi_i \phi_l | \hat{g}_{12} | \phi_l \phi_a \rangle \right). \quad (5.370)$$

Zajmijmy się teraz funkcją Ψ_{ij}^{ab} . Ponieważ $\hat{G}_1$ jest sumą operatorów jednoelektronowych, stąd

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_{ij}^{ab} | \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = 0, \quad (5.371)$$

bowiem dany człon operatora $\hat{G}_1$, $\hat{g}_i$, może uwikłać w całkę jednoelektronową tylko jeden ze spinorbitali ϕ_a lub ϕ_b , a pozostały z tych spinorbitali wyzeruje iloczyn pozostałych całek jednoelektronowych. W przypadku operatora $\hat{G}_2$ możliwe jest uwikłanie spinorbitali ϕ_a i ϕ_b w całki dwuelektronowe przez dwie permutacje — identycznościową (nie wymagającą żadnych przestawień) i zamieniającą miejscami te dwa spinorbitale (czyli dokonującą jednego przestawienia). A zatem

$$\langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{ij} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{ij} | \phi_b \phi_a \rangle. \quad (5.372)$$

Oczywiste jest, że jeśli w funkcji Ψ wymienimy więcej niż dwa spinorbitale, zastępując je spinorbitalami ortogonalnymi do spinorbitali funkcji wyjściowej, wówczas

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = \langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = 0. \quad (5.373)$$

Wyrażenia wyprowadzone powyżej stanowią treść reguł Slatera-Condona. Dla porządku zbierzmy je ponownie, wprowadzając bardzo często stosowane oznaczenie

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{12} | \phi_k \phi_l \rangle. \quad (5.374)$$

Reguły Slatera-Condon

- I reguła Slatera-Condon:

$$\begin{cases} \langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle \\ \langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\langle kl | kl \rangle - \langle kl | lk \rangle \right) \end{cases} \quad (5.375)$$

- II reguła Slatera-Condon:

$$\begin{cases} \langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_i^a \rangle = \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_a \rangle \\ \langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_i^a \rangle = \sum_{l=1}^N \left(\langle il | al \rangle - \langle il | la \rangle \right) \end{cases} \quad (5.376)$$

- III reguła Slatera-Condon:

$$\begin{cases} \langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = 0 \\ \langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle ij | ab | ij | ab \rangle - \langle ij | ba | ij | ba \rangle \end{cases} \quad (5.377)$$

- IV reguła Slatera-Condon:

$$\langle \Psi | \hat{G}_1 | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = \langle \Psi | \hat{G}_2 | \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \rangle = 0. \quad (5.378)$$

5.3.4 Gęstość elektronowa

Zgodnie z probabilistyczną interpretacją funkcji falowej, gęstość elektronowa zdefiniowana jest jako

$$\rho(\mathbf{r}) = Ne \sum_{\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{w}_2 \dots \mathbf{w}_N) \psi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{w}_2 \dots \mathbf{w}_N) d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (5.379)$$

Zauważmy, że wybór współrzędnej, po której nie całkujemy, jest zupełnie dowolny, co wynika z zależności (2.113). Jak wynika z postaci (5.379),

$$[\rho(\mathbf{r})] = C/m^3. \quad (5.380)$$

Gęstość (5.379), zgodnie z (2.14), jest znormalizowana do całkowitego ładunku elektronowego,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = Ne. \quad (5.381)$$

Wyznamy teraz jawną postać gęstości dla funkcji falowej w postaci wyznacznika Slatera, (5.336). Ponieważ w wyrażeniu (5.379) nie całkujemy po wszystkich współrzędnych elektronowych, nie możemy skorzystać z hermitowskości antysymetryzatora. Postępując podobnie jak np. w (5.360), uzyskujemy

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{Ne}{N!} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-)^{p_i+p_j} \phi_{\hat{P}_i(1)}^*(\mathbf{r}, \sigma) \phi_{\hat{P}_j(1)}(\mathbf{r}, \sigma) \delta_{\hat{P}_i(2), \hat{P}_j(2)} \dots \delta_{\hat{P}_i(N), \hat{P}_j(N)}. \quad (5.382)$$

Aby wyrażenie (5.382) było niezerowe, nie mogą zerować się delty Kroneckera, czyli

$$\begin{cases} \hat{P}_i(2) = \hat{P}_j(2) \\ \vdots \\ \hat{P}_i(N) = \hat{P}_j(N) \end{cases}, \quad (5.383)$$

a zatem obie permutacje muszą zwracać te same elementy od 2 do N , i tym samym element 1, muszą być zatem takie same:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{(N-1)!} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N!} |\phi_{\hat{P}_i(1)}(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (5.384)$$

Zauważmy, że przy ustalonej permutacji elementu 1, pozostałe elementy można ustawić na $(N-1)!$ sposobów, stąd

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (5.385)$$

5.3.5 Równania GHF

Jak wiemy z rozdziału 5.3.1, funkcją próbną w metodzie Hartree-Focka jest jeden znormalizowany wyznacznik Slatera, a zatem wyznacznik zbudowany z próbnych spinorbitali:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_N) \\ \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.386)$$

Spinorbitale użyte do konstrukcji funkcji falowej są ortonormalne:

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (5.387)$$

W ogólnosci hamiltonian elektronowy układu ma postać taką, jak we wzorze (5.214):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5.388)$$

gdzie

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \quad (5.389)$$

jest operatorem jednoelektronowym. Energia obliczona z funkcją (5.386) i hamiltonianem (5.388) jest funkcjonalem, zależy bowiem od postaci funkcji próbnej $\tilde{\Psi}$:

$$\mathcal{E}[\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (5.390)$$

Ponieważ hamiltonian (5.388) jest sumą operatorów jedno- i dwuelektronowych, do wyznaczenia wartości wyrażenia (5.390) możemy użyć I reguły Slatera-Condona:

$$\mathcal{E}[\tilde{\Psi}] = \sum_{i=1}^N \langle \tilde{\phi}_i | \hat{h}_i | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \rangle \right) \quad (5.391)$$

$$= \sum_{i=1}^N \tilde{I}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}). \quad (5.392)$$

W powyższym wyrażeniu $\tilde{J}_{ij}$ jest *całką kulombowską*, zaś $\tilde{K}_{ij}$ – *całką wymienną*. Naszym celem jest znalezienie takiego zestawu ortonormalnych spinorbitali, dla którego wyrażenie (5.392) osiąga minimum, a zatem jakakolwiek zmiana spinorbitali powoduje wzrost energii. Załóżmy, że zmieniamy funkcję falową o jakąś małą wartość:

$$\tilde{\Psi} \rightarrow \tilde{\Psi} + \delta\tilde{\Psi}. \quad (5.393)$$

Wyrażenie (5.390) przyjmuje wówczas postać

$$\mathcal{E}[\tilde{\Psi} + \delta\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} + \delta\tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} + \delta\tilde{\Psi} \rangle \quad (5.394)$$

$$= \mathcal{E}[\tilde{\Psi}] + \underbrace{\langle \delta\tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Psi} \rangle}_{\delta\mathcal{E}} + \langle \delta\tilde{\Psi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Psi} \rangle, \quad (5.395)$$

gdzie $\delta\tilde{\Psi}$ jest pierwszą wariacją w $\mathcal{E}[\tilde{\Psi}]$, zawierającą wszystkie człony liniowe w wariacji $\delta\tilde{\Psi}$. Aby znaleźć minimum energii, musimy znaleźć taką funkcję $\tilde{\Psi}$, dla której pierwsza wariacja w $\mathcal{E}[\tilde{\Psi}]$ znika:

$$\delta\mathcal{E} = 0. \quad (5.396)$$

Do tego celu wykorzystujemy metodę nieoznaczonych mnożników Lagrange’a, przy czym wiążemy ortonormalność spinorbitali:

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0. \quad (5.397)$$

Rozpatrujemy zatem funkcjonal postaci

$$\mathcal{L}[\tilde{\Psi}] = \mathcal{E}[\tilde{\Psi}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tilde{\epsilon}_{ij} \left(\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} \right), \quad (5.398)$$

gdzie współczynniki $\tilde{\epsilon}_{ij}$ są nieoznaczonymi mnożnikami Lagrange’a. Minimalizacja energii elektronowej przy więzach (5.397) sprowadza się do minimalizacji funkcjonału (5.398), co z kolei możemy osiągnąć korzystając z warunku znikania pierwszej wariacji w $\mathcal{L}[\tilde{\Psi}]$:

$$\delta\mathcal{L} = 0. \quad (5.399)$$

Wariację $\delta\mathcal{L}$ uzyskujemy poprzez wariowanie kolejnych spinorbitali wchodzących w skład funkcjonału (5.398):

$$\tilde{\phi}_i \rightarrow \tilde{\phi}_i + \delta\tilde{\phi}_i. \quad (5.400)$$

Korzystając z hermitowskości operatorów $\hat{h}$ i $\frac{1}{r_{ij}}$ oraz z faktu, że dla całek oznaczonych nazwa zmiennej, po której całkujemy, jest bez znaczenia, możemy zapisać

$$\langle \delta\tilde{\phi}_i | \hat{h} | \tilde{\phi}_i \rangle^* = \langle \hat{h}\tilde{\phi}_i | \delta\tilde{\phi}_i \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | \hat{h} | \delta\tilde{\phi}_i \rangle \quad (5.401)$$

dla całek jednoelektronowych oraz

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle^* = \langle \frac{1}{r_{ij}} \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle \\ \langle \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle^* = \langle \frac{1}{r_{ij}} \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \rangle \\ \langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \rangle^* = \langle \frac{1}{r_{ij}} \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i | \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i | \frac{1}{r_{ij}} | \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_j \delta\tilde{\phi}_i \rangle \\ \langle \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \rangle^* = \langle \frac{1}{r_{ij}} \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i | \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \frac{1}{r_{ij}} | \delta\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \rangle \end{array} \right. \quad (5.402)$$

dla całek dwuelektronowych. Z zależności (5.401) i (5.402) wynika, że w wyrażenie na $\delta\mathcal{L}$ da się przedstawić w postaci

$$\delta\mathcal{L} = \delta\mathcal{L}_l + \delta\mathcal{L}_l^*, \quad (5.403)$$

gdzie $\delta\mathcal{L}_l$ oznacza część wariacji $\delta\mathcal{L}$ uzyskaną w wyniku wariacji spinorbitali stojących po lewej stronie całek jedno- i dwuelektronowych. Wystarczy ograniczyć się do rozpatrzenia jednej spośród tych wariacji, np. $\delta\mathcal{L}_l$, czyli warunku

$$\delta\mathcal{L}_l = 0. \quad (5.404)$$

Skorzystamy ponadto z oczywistego faktu, iż nazwa indeksu sumacyjnego, jak i zmiennej, po której całkujemy w całce oznaczonej, jest bez znaczenia, co pozwala nam zapisać

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right\rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \delta\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right\rangle \end{aligned} \quad (5.405)$$

oraz

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \right\rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \delta\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \tilde{\phi}_i \delta\tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \right\rangle \end{aligned} \quad (5.406)$$

Łącząc zależności (5.392), (5.398), (5.404), (5.405) oraz (5.406) otrzymujemy

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^N \left\langle \delta\tilde{\phi}_i \left| \hat{h} \right| \tilde{\phi}_i \right\rangle \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right\rangle - \left\langle \delta\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_i \right\rangle \right) - \tilde{\epsilon}_{ij} \left\langle \delta\tilde{\phi}_i \left| \tilde{\phi}_i \right\rangle \right] = 0. \end{aligned} \quad (5.407)$$

W tym miejscu warto wprowadzić operatory *kulombowski* i *wymienny*. Operator kulombowski działa na spinorbital χ w następujący sposób:

$$\hat{J}_j \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1), \quad (5.408)$$

zas operator wymienny następująco:

$$\hat{K}_j \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \chi(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}_1; \sigma_1). \quad (5.409)$$

Na podstawie zależności (5.392), (5.408) i (5.409) otrzymujemy następujące wyrażenia na całki kulombowską i wymienną:

$$\tilde{J}_{ij} = \left\langle \tilde{\phi}_i \left| \hat{J}_j \right| \tilde{\phi}_i \right\rangle \quad (5.410)$$

i

$$\tilde{K}_{ij} = \left\langle \tilde{\phi}_i \left| \hat{K}_j \right| \tilde{\phi}_i \right\rangle. \quad (5.411)$$

Wprowadźmy ponadto sumy operatorów kulombowskiego i wymiennego:

$$\hat{\tilde{J}} = \sum_{j=1}^N \hat{\tilde{J}}_j \quad (5.412)$$

i

$$\hat{\hat{K}} = \sum_{j=1}^N \hat{\hat{K}}_j. \quad (5.413)$$

Korzystając z zależności (5.407), (5.412) i (5.413) otrzymujemy

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \delta \tilde{\phi}_i \left| \hat{h} + \tilde{J} - \tilde{K} \right| \tilde{\phi}_i - \sum_{j=1}^N \tilde{\epsilon}_{ij} \tilde{\phi}_j \right\rangle = 0. \quad (5.414)$$

Ponieważ wybór $\delta \tilde{\phi}_i$ jest arbitralny, stąd każdy człon sumy (5.414) musi znikać, zatem wyrażenie stojące w kecie musi być zawsze równe zeru, skąd otrzymujemy (w notacji braketowej Diraca)

$$(\hat{h} + \hat{\hat{J}} - \hat{\hat{K}}) |\tilde{\phi}_i\rangle = \sum_{j=1}^N \tilde{\epsilon}_{ij} |\tilde{\phi}_j\rangle. \quad (5.415)$$

Część operatorowa równania (5.415) to tzw. *operator Focka*:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{\hat{J}} - \hat{\hat{K}}. \quad (5.416)$$

Zbiór spinorbitali $\{\tilde{\phi}_i\}_{i=1}^N$ spełniających równanie (5.415) minimalizuje wartość energii i jest zbiorem optymalnych parametrów wariacyjnych.

5.3.6 Transformacja unitarna spinorbitali

Rozważmy liniową transformację spinorbitali $\{\tilde{\phi}_i\}_{i=1}^N$ określoną wzorem

$$\phi_j = \sum_{k=1}^N U_{jk} \tilde{\phi}_k \quad (5.417)$$

taką, że macierz współczynników U_{jk} jest unitarna:

$$\mathbb{U}\mathbb{U}^\dagger = \mathbb{U}^\dagger\mathbb{U} = \mathbb{E}. \quad (5.418)$$

Ćwiczenie 5.4 Obliczyć wyznacznik macierzy unitarnej.

Rozwiązanie 5.4 Korzystając z zależności (5.418) otrzymujemy

$$\det(\mathbb{U}\mathbb{U}^\dagger) = \det\{\mathbb{U}\} \det\{\mathbb{U}^\dagger\} = \det\{\mathbb{U}\} \det\{\mathbb{U}\}^* = |\det\{\mathbb{U}\}|^2 = 1, \quad (5.419)$$

skąd

$$\det\{\mathbb{U}\} = e^{i\varphi}. \quad (5.420)$$

Ćwiczenie 5.5 Wykazać, że transformacja unitarna spinorbitali zachowuje iloczyn skalarny.

Rozwiązanie 5.5 Obliczamy

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{ik}^* U_{jl} \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{ik}^* U_{jl} \delta_{kl} = \sum_{k=1}^N U_{ik}^* U_{jk} = \delta_{ij}. \quad (5.421)$$

Rozważmy funkcję falową Ψ utworzoną ze spinorbitali $\{\phi_i\}_{i=1}^N$:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{w}_1) & \phi_1(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{w}_N) \\ \phi_2(\mathbf{w}_1) & \phi_2(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{w}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{w}_1) & \phi_N(\mathbf{w}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{w}_N) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left(\begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \dots & U_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_1(\mathbf{q}_N) \\ \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_2(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_1) & \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_2) & \dots & \tilde{\phi}_N(\mathbf{q}_N) \end{bmatrix} \right) = \\ &= (\det\{U\}) \tilde{\Psi}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N) = e^{i\varphi} \tilde{\Psi}(\mathbf{w}_1; \mathbf{w}_2; \dots; \mathbf{w}_N),\end{aligned}\tag{5.422}$$

tak więc funkcja falowa Ψ różni się od funkcji $\tilde{\Psi}$ jedynie czynnikiem fazowym $e^{i\varphi}$. Zatem obu funkcjom odpowiada jednakowa gęstość prawdopodobieństwa. Wartości oczekiwane dla funkcji jednowyznacznikowych są niezmiennicze ze względu na transformację unitarną spinorbitali. Oznacza to, że wybór spinorbitali minimalizujących wartość energii nie jest jednoznaczny i jest określony z dokładnością do transformacji unitarnej (5.417). Spinorbitale nie mają właściwie sensu fizycznego; takowy sens posiada kwadrat funkcji falowej utworzonej z tych spinorbitali i wartości oczekiwane obliczane z tą funkcją, a te wielkości, jak już wiemy, nie ulegają zmianie w wyniku transformacji unitarnej. Skorzystamy z tego faktu, aby przekształcić równanie (5.415) do postaci analogicznej do zagadnienia własnego.

Transformacja unitarna spinorbitali musi mieć wpływ na operator Focka, bowiem, jak wynika z wyrażenia (5.416), zależy on od operatorów kulombowskich i wymiennych, które z kolei zależą od wszystkich spinorbitali. Rozpatrzmy wpływ transformacji unitarnej na sumę operatorów kulombowskich:

$$\begin{aligned}\hat{J}\chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \phi_j^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{jk}^* U_{jl} \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\phi}_l(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \delta_{kl} \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\phi}_l(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \left[\sum_{\sigma_2=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{\mathbf{r}_2} \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{r}_2; \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\phi}_k(\mathbf{r}_2; \sigma_2) d^3\mathbf{r}_2 \right] \chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1) = \hat{J}\chi(\mathbf{r}_1; \sigma_1),\end{aligned}\tag{5.423}$$

a zatem suma operatorów kulombowskich jest niezmiennicza ze względu na transformację unitarną spinorbitali. Oczywiście dotyczy to także sumy operatorów kulombowskich. Ostatecznie możemy stwierdzić, że operator Focka nie zmienia się w wyniku transformacji (5.417):

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{J} - \hat{K} = \hat{f}(\mathbf{r}).\tag{5.424}$$

Równanie (5.415) z operatorem (5.424) ma postać

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} |\phi_j\rangle.\tag{5.425}$$

Mnożąc równanie (5.425) skalarnie przez $\langle \phi_k |$ otrzymujemy

$$\epsilon_{ik} = \langle \phi_k | \hat{f} | \phi_i \rangle, \quad (5.426)$$

a korzystając z hermitowskości operatora Focka (patrz zadanie 5.7) dostajemy

$$\epsilon_{ik}^* = \langle \hat{f} \phi_i | \phi_k \rangle = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_k \rangle = \epsilon_{ki}, \quad (5.427)$$

zatem macierz nieoznaczonych mnożników Lagrange'a $(\mathbb{L})_{ij} = \epsilon_{ij}$ jest hermitowska. Korzystając z zależności (5.417), (5.424) i (5.426) otrzymujemy

$$\epsilon_{ij} = \langle \phi_j | \hat{f} | \phi_i \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{jk}^* U_{il} \underbrace{\langle \tilde{\phi}_k | \hat{f} | \tilde{\phi}_l \rangle}_{\tilde{\epsilon}_{lk}} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{jk}^* \tilde{\epsilon}_{lk} U_{il} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N U_{ik} \tilde{\epsilon}_{kl} U_{jl}^*, \quad (5.428)$$

co można zapisać przy użyciu macierzy jako

$$\mathbb{L} = \mathbb{U} \tilde{\mathbb{L}} \mathbb{U}^\dagger, \quad (5.429)$$

gdzie

$$(\tilde{\mathbb{L}})_{ij} = \tilde{\epsilon}_{ij}. \quad (5.430)$$

Z uwagi na hermitowskość macierzy $\tilde{\mathbb{L}}$, można tak wybrać macierz unitarną $\mathbb{U}$, aby uzyskana w przekształceniu (5.429) macierz $\mathbb{L}$ była diagonalna:

$$\mathbb{L} = \text{diag}(\epsilon_{11}; \epsilon_{22}; \dots; \epsilon_{NN}) \quad (5.431)$$

Zbiór spinorbitali $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ uzyskany w wyniku transformacji unitarnej (5.417) takiej, że macierz $\mathbb{L}$ jest diagonalna, jest zbiorem *spinorbitali kanonicznych*. Wprowadzając oznaczenie

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_i, \quad (5.432)$$

możemy zapisać równania Hartree-Focka dla spinorbitali kanonicznych jako

$$\hat{f} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (5.433)$$

Należy jednakże podkreślić, że wybór spinorbitali kanonicznych nie jest jednoznaczny, tzn. dysponując danym zestawem spinorbitali spełniających równanie (5.433), można utworzyć nieskończoną liczbę takich zestawów poprzez transformacje unitarne (5.417). Tak więc wybór transformacji unitarnej (a więc macierzy $\mathbb{U}$) nie jest jednoznaczny — przy wyborze można stosować różne kryteria, np. dotyczące *lokalizacji* spinorbitali.

Równanie (5.433) ma postać typową dla zagadnienia własnego, scisłej jednak jest to *równanie pseudowłasne*, bowiem operator Focka poprzez zawarte w nim operatory kulombowski i wymienny zależy od zbioru rozwiązań $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ równania pseudowłasnego (5.433).

Ćwiczenie 5.6 Znaleźć ogólną postać elementu macierzowego operatora Focka $f_{ij} = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle$.

Rozwiązanie 5.6 Korzystając z zależności (5.410), (5.411), niezmienniczości sumy operatorów kulombowskiego i wymiennego ze względu na transformację unitarną spinorbitali [równanie (5.423)] otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle &= \langle \chi_i | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_{k=1}^N \langle \chi_i | \hat{J}_k - \hat{K}_k | \chi_j \rangle \\ &= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \left(\langle \chi_i \phi_k | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \phi_k \rangle - \langle \chi_i \phi_k | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k \chi_j \rangle \right). \end{aligned} \quad (5.434)$$

Ćwiczenie 5.7 Udowodnić, że operator Focka jest hermitowski, tzn. że macierz $\mathbb{F}$ tego operatora jest hermitowska.

Rozwiązanie 5.7 Musimy wykazać, że $\mathbb{F}^\dagger = \mathbb{F}$, czyli $f_{ij} = f_{ji}^*$. Korzystając z równania (5.434) i hermitowskości operatorów $\hat{h}$ oraz r_{12}^{-1} obliczamy

$$\begin{aligned} f_{ji}^* &= \left\langle \chi_j | \hat{h} | \chi_i \right\rangle \left\langle \chi_j | \hat{h} | \chi_j \right\rangle^* + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \left(\left\langle \chi_j \phi_k \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i \phi_k \right\rangle - \left\langle \chi_j \phi_k \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \chi_i \right\rangle \right)^* = \\ &= \left\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \right\rangle \left\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \right\rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \left(\left\langle \chi_i \phi_k \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \phi_k \right\rangle - \left\langle \phi_k \chi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \phi_k \right\rangle \right) = \\ &= \left\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \right\rangle \left\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \right\rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \left(\left\langle \chi_i \phi_k \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j \phi_k \right\rangle - \left\langle \chi_i \phi_k \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \chi_j \right\rangle \right) = f_{ij}. \end{aligned} \quad (5.435)$$

5.4 Korelacja elektronowa

W metodzie Hartree-Focka, opartej na przybliżeniu jednoelektronowym, każdemu elektronowi przyporządkowaliśmy jednoelektronową funkcję falową, czyli spinorbital. Była to funkcja pseudowłasna operatora Focka, obejmującego energię kinetyczną elektronu, jego oddziaływanie z jądrami oraz, poprzez operatory kulombowski i wymienny, oddziaływanie ze **średnim** polem od pozostałych elektronów. Założenie funkcji falowej w postaci jednego wyznacznika Slatera gwarantowało, że tylko jeden elektron mógł być opisany danym spinorbitalem. Dany elektron odczuwał uśrednione pole od pozostałych elektronów, więc takie podejście nie różnicowało oddziaływania elektronów w zależności od ich wzajemnej odległości. Skoro jednak elektrony oddziałują ze sobą kulombowsko, oczywiste jest, że bardziej korzystna energetycznie jest sytuacja, gdy elektrony znajdują się dalej od siebie. Oczywiście optymalne położenie jest wypadkową oddziaływań elektronu z jądrami i pozostałymi elektronami, dlatego elektrony nie uciekają do nieskończoności, gdy energia oddziaływania między nimi byłaby najmniejsza — zerowa. Z drugiej strony, mówiąc o położeniach elektronów, musimy pamiętać o zasadzie nieoznaczoności Heisenberga, zgodnie z którą nie znamy położenia elektronów, tym samym ich trajektorii. Mówienie o bardziej lub mniej korzystnych położeniach elektronów jest więc tylko zabiegiem czysto myślowym, służącym do lepszego zrozumienia *korelacji elektronowej*.

Korelacja elektronowa jest wzajemnym powiązaniem ruchów elektronów w układzie wieloelektronowym. Jak wiemy ze statystyki, liczbową miarą korelacji jest *współczynnik korelacji*, który dla zmiennych dynamicznych A i B ma postać

$$\rho(A; B) = \frac{\text{Cov}(A; B)}{\sigma(A)\sigma(B)} = \frac{\langle AB | AB \rangle - \langle A | A \rangle \langle B | B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \in \langle -1; 1 \rangle, \quad (5.436)$$

gdzie $\text{Cov}(A; B)$ oznacza kowariancję zmiennych A i B . W przypadku gdy $\rho(A; B) = \pm 1$, wówczas zmienne A i B są całkowicie skorelowane, gdy zaś $\rho(A; B) = 0$, pomiędzy tymi zmiennymi nie występuje żadna korelacja, więc zmienne A i B są *niezależne*. W przypadku korelacji elektronowej interesuje nas zależność między położeniami elektronów, a więc w przypadku dwóch elektronów liczbową miarą korelacji jest współczynnik $\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$. W metodzie Hartree-Focka $\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = 0$, więc ruch elektronów w tej metodzie jest nieskorelowany.

5.4.1 Energia korelacji

Obliczając energię układu w metodzie Hartree-Focka uzyskujemy wartość E_{HF} , która jest tylko przybliżeniem dokładnej energii układu, E , którą otrzymalibyśmy rozwiązując równanie Schrödingera z hamiltonianem (5.214). Ponieważ tego równania nie potrafimy rozwiązać analitycznie dla układów

wieloelektronowych, nie znamy dokładnej wartości E , możemy ją tylko obliczać w sposób przybliżony, stosując metody dokładniejsze od metody Hartree-Focka. Należy dodać, że wartość E nie jest fizyczną (mierzalną) energią układu, gdyż hamiltonian (5.214) nie uwzględnia efektów relatywistycznych.

Energia korelacji jest różnicą energii układu obliczoną w metodzie Hartree-Focka i dokładną wartością własną nierelatywistycznego hamiltonianu (5.214):

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{HF}} - E. \quad (5.437)$$

Metoda Hartree-Focka jest oparta na zasadzie wariacyjnej, a więc $E_{\text{HF}} > E$, czyli energia korelacji jest ujemna.

5.4.2 Funkcje jawnie skorelowane

Najbardziej intuicyjnym sposobem fizycznego opisu korelacji elektronowej jest jawne wbudowanie zależności między elektronami w postać funkcji falowej i zastosowanie metody wariacyjnej do wyznaczenia energii układu. Na przykład dla atomu helu moglibyśmy nieznacznie zmodyfikować postać funkcji, której użyliśmy w podrozdziale 4.2.1.1, jawnie wprowadzając odległość między dwoma elektronami, r_{12} :

$$\phi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; c; \lambda) = N(c; \lambda) e^{-c(r_1+r_2)} e^{-\lambda r_{12}}, \quad (5.438)$$

gdzie c i λ są parametrami wariacyjnymi (oczywiście całkowita funkcja falowa będzie iloczynem funkcji próbnej i funkcji spinowej, która jednak nie jest wariowana i możemy ją pominąć w obliczeniach wariacyjnych). W praktyce obliczenia z funkcjami jawnie skorelowanymi są bardzo czasochłonne i ich zastosowanie ogranicza się do małych układów (złożonych z kilku elektronów).

5.4.3 Metoda oddziaływania konfiguracji

Stosując bazę złożoną z M spinorbitali w metodzie Hartree-Focka do opisu układu N -elektronowego uzyskujemy M spinorbitali, z których N jest zajętych, a $M - N$ wirtualnych. A więc ze wszystkich spinorbitali możemy zbudować $\binom{M}{N}$ wyznaczników Slatera. Wyznaczniki te tworzą bazę przestrzeni, w której szukamy dokładnego rozwiązania w ramach przybliżenia jednoelektronowego. Jako funkcję falową możemy więc użyć kombinację liniową wszystkich $\binom{M}{N}$ funkcji i wariacyjnie wyznaczyć współczynniki tej kombinacji. Tak właśnie postępujemy w metodzie *pełnego oddziaływania konfiguracji*, FCI (ang. *full configuration interaction*). Funkcję falową układu N -elektronowego w metodzie FCI możemy więc zapisać w postaci

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = c_0 |0\rangle + \hat{C}_1 |0\rangle + \hat{C}_2 |0\rangle + \dots + \hat{C}_N |0\rangle, \quad (5.439)$$

gdzie $\hat{C}_n$ jest operatorem n -krotnych wzbudzeń. Operator taki najdogodniej jest zapisać przy użyciu kreatorów i anihilatorów, korzystając z zależności (5.334):

$$\begin{aligned} \hat{C}_n &= \sum_{i < j < \dots < k} \sum_{a < b < \dots < c} c_{ij\dots k}^{ab\dots c} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \dots \hat{a}_j \hat{a}_i = \\ &= \frac{1}{n!^2} \sum_{ij\dots k} \sum_{ab\dots c} c_{ij\dots k}^{ab\dots c} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \dots \hat{a}_j \hat{a}_i, \end{aligned} \quad (5.440)$$

gdzie $c_{ij\dots k}^{ab\dots c}$ to współczynniki kombinacji liniowej i jednocześnie parametry wariacyjne. Łącząc równanie (5.440) z konwencją użytą w równaniu (5.334) możemy zapisać

$$\hat{C}_n |0\rangle = \frac{1}{n!^2} \sum_{ij\dots k} \sum_{ab\dots c} c_{ij\dots k}^{ab\dots c} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \dots \hat{a}_j \hat{a}_i |0\rangle = \frac{1}{n!^2} \sum_{ij\dots k} \sum_{ab\dots c} c_{ij\dots k}^{ab\dots c} |\Psi_{ij\dots k}^{ab\dots c}\rangle. \quad (5.441)$$

W tym miejscu należy uściślić powszechnie stosowaną konwencję sumacyjną: $i, j, k \dots$ odnoszą się do spinorbitali zajętych, zaś $a, b, c, \dots$ — wirtualnych. Aby więc uzyskać wszystkie możliwe wzbudzenia n -krotne, musimy podzielać na stan próżni Fermiego n kreatorami i n anihilatorami. Jeśli mamy N zajętych i $M - N$ wirtualnych spinorbitali, wówczas n spinorbitali zajętych możemy wybrać na $\binom{N}{n}$ sposobów, zaś n spinorbitali wirtualnych — na $\binom{M-N}{n}$ sposobów. A więc liczba wzbudzeń n -krotnych wynosi

$$l_n = \binom{N}{n} \binom{M-N}{n} \quad (5.442)$$

i tyle też jest współczynników wariacyjnych zawartych w operatorze $\hat{C}_n$. Czynniki $\frac{1}{n!^2}$ wprowadzony w wyrażeniu (5.440) bierze się stąd, że przy sumowaniu po całym zakresie indeksów spinorbitali w członie $\hat{C}_n |0\rangle$ uzyskujemy $N^n (M - N)^n$ członów, a więc za dużo, sumujemy bowiem wielokrotnie zestawy indeksów, które nie pojawiają się przy sumowaniu rozłącznym ($i < j < \dots < k, a < b < \dots < c$). Ponieważ w takim członie występuje n indeksów spinorbitali zajętych i n indeksów spinorbitali wirtualnych, zaś przy założeniu, że współczynniki $c_{ij\dots k}^{ab\dots c}$ są, tak jak i funkcja falowa, antysymetryczne ze względu na zamianę indeksów spinorbitali zajętych lub wirtualnych miejscami, dowolna permutacja jednego lub drugiego zestawu indeksów daje ten sam człon, więc na przykład

$$c_{ij\dots k}^{ab\dots c} = -c_{ji\dots k}^{ab\dots c} = -c_{ij\dots k}^{ba\dots c} = c_{ji\dots k}^{ba\dots c}. \quad (5.443)$$

Wobec tego każdy człon pojawiający się przy sumowaniu rozłącznym pojawia się $n! \cdot n! = n!^2$ razy przy sumowaniu po całym zestawie indeksów — stąd właśnie sumę obliczoną przy takim sumowaniu dzielimy przez $n!^2$.

Metoda FCI jest najdokładniejszą metodą służącą do obliczania energii korelacji i tym samym nierelatywistycznej energii układu. Z uwagi jednak na błyskawiczny wzrost liczby parametrów wariacyjnych ze wzrostem liczby elektronów układu i rozmiaru bazy, metoda FCI w praktyce jest stosowana do obliczeń dla bardzo małych układów i służy jako metoda wzorcowa do testowania innych metod. Stąd rozwinięcie (5.439) ucina się na pojedynczych lub podwójnych wzbudzeniach, jak na przykład w metodzie CISD (ang. *configuration interaction singles and doubles*):

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = c_0 |0\rangle + \sum_i \sum_a c_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |0\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |0\rangle. \quad (5.444)$$

Metoda CISD może w praktyce być stosowana do obliczeń dla bardzo dużych układów.

5.4.4 Metoda sprzężonych klastrów

W metodzie sprzężonych klastrów (ang. *coupled cluster*) funkcję falową zakłada się w postaci

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |0\rangle, \quad (5.445)$$

gdzie

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (5.446)$$

jest sumą operatorów wzbudzeń definiowanych tak jak w metodzie CI:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!^2} \sum_{ij\dots k} \sum_{ab\dots c} t_{ij\dots k}^{ab\dots c} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \dots \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (5.447)$$

gdzie współczynniki $t_{ij\dots k}^{ab\dots c}$ to tzw. amplitudy klastrów. Wyznaczenie tychże właśnie amplitud jest celem metody sprzężonych klastrów. Można to oczywiście zrobić wariacyjnie, jest to jednak bardzo skomplikowane zadanie i w praktyce amplitudy wyznacza się rzutując wzbudzone funkcje na stan podstawowy. Oznacza to, że CC nie jest metodą wariacyjną, więc energia uzyskana w tej metodzie

może być mniejsza od dokładnej, nierelatywistycznej energii układu, w przeciwieństwie do metody CI (energia uzyskana w metodzie CI jest zawsze większa od ścisłej energii nierelatywistycznej układu). Pomimo, że podstawowe równania metody CC są zwodniczo proste, zadanie to jest nietrywialne, co wynika z eksponenjalnej postaci operatora klasterowego, $e^{\hat{T}}$. Podobnie jak w metodzie CI, w metodzie CC w praktycznych obliczeniach obcina się rozwinięcie operatora wzbudzeń (5.446) na przykład na wzbudzeniach pojedynczych i podwójnych (metoda CCSD).

5.5 Bibliografia 5

- [1] *Atomic Spectra Database*. National Institute of Standards and Technology. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.

Rozdział 6

Oddziaływania międzycząsteczkowe

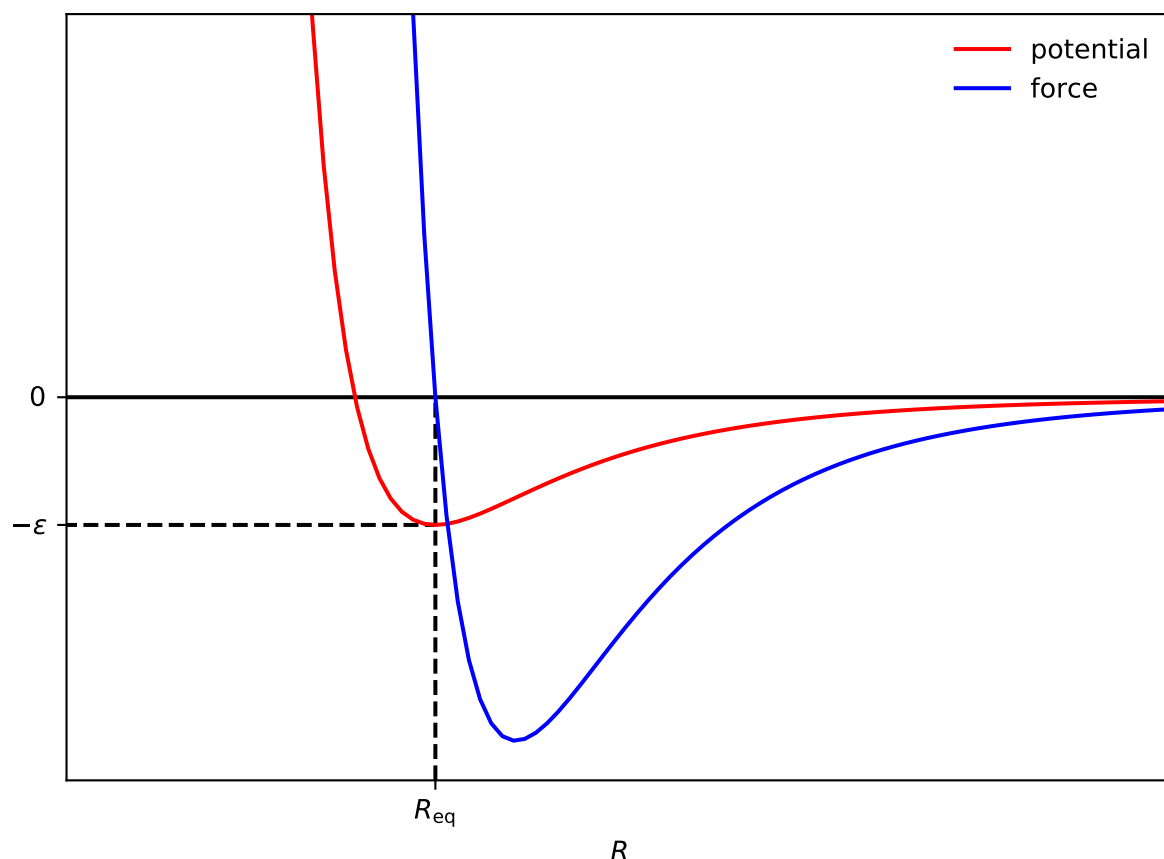
6.1 Energia oddziaływania

W podrozdziale 5.2.1 wprowadziliśmy ideę rozdzielenia ruchu jąder i elektronów oraz przybliżenia adiabatyczne i Borna-Oppenheimera. Przybliżenia te pozwalają nam zdefiniować geometrię cząsteczki, bowiem jądra traktujemy jako obiekty klasyczne o ostro określonych położeniach. Z kolei w rozdziale 5.2.5 opisaliśmy formalizm metody LCAO-MO pozwalającej opisać w sposób ilościowy wiązania w cząsteczkach, w języku orbitali molekularnych. Rozpatrzmy obecnie układ złożony z dwóch cząsteczek, A i B. Energia oddziaływania między cząsteczkami A i B dana jest wzorem

$$\boxed{\mathcal{E} = E_{AB} - E_A - E_B}, \quad (6.1)$$

przy czym E_{AB} jest całkowitą energią układu, zaś E_A i E_B oznaczają energie całkowite izolowanych cząsteczek A i B.

Typowa zależność energii oddziaływania i siły przedstawiona jest na rys. 6.1.



Rysunek 6.1: Typowa postać energii oddziaływania i siły

6.2 Metody obliczania energii oddziaływania

6.2.1 Metoda supermolekularna

W *supermolekularnej metodzie* energię oddziaływania obliczamy wprost z definicji (6.1), stosując którąś z dostępnych metod chemii kwantowej (na przykład metodę sprzężonych klastrow). Ponieważ równanie Schrödingera potrafimy rozwiązać ściśle tylko dla atomu wodoru, oczywiste jest, że wszystkie trzy wielkości konieczne do obliczenia energii oddziaływania możemy wyznaczyć tylko w sposób przybliżony, uzyskując ich oszacowania: $\tilde{E}_{AB}$, $\tilde{E}_A$ oraz $\tilde{E}_B$. Energia oddziaływania wyznaczona z tych wielkości jest więc także oszacowaniem:

$$\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{E}_{AB} - \tilde{E}_A - \tilde{E}_B. \quad (6.2)$$

Błąd oszacowania danej wielkości wynosi

$$\Delta\tilde{E}_X = E_X - \tilde{E}_X, \quad X \in \{AB; A; B\}, \quad (6.3)$$

zaś z doświadczenia numerycznego wiadomo, że w większości przypadków $|\Delta\tilde{E}_X| > |\mathcal{E}|$. Nietrudno więc zauważyć, że

$$\tilde{\mathcal{E}} \rightarrow \mathcal{E} \iff \Delta\tilde{E}_{AB} \rightarrow \Delta\tilde{E}_A + \Delta\tilde{E}_B. \quad (6.4)$$

Metoda supermolekularna opiera się więc na *kasowaniu błędów*.