Kvantna mehanika

Zoran Kaliman

Rijeka, 2018./19.

Sadržaj

[1]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.7. str. 126.
[2]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.8.
[3]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.5.1 str. 103.
[4]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.5.1.1 str. 103.
[5]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.5.1.2.
[6]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.6, str. 117.
[7]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.6.2 str. 119.
[8]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.6.3. str. 120.
[9]Taylor, *Mechanics: classical and quantum*, §8.06 str. 230(236/405).

[10] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §3.8 str 179.
[11] Schwabl, *Quantum Mechanics*, §4.1, str.97(108/425).
[12] Schwabl, *Quantum Mechanics*, §2.6, str 28., §2.9.4, str. 40(52/425).
[13] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §3, str. 157.
[14] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*.
[15] Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, ch 1, str. 3.
[16] Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, sec: 3.1, str. 29.
[17] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, str.2–14/484, §1.2.
[18] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §1.6, str 18(30/484).
[19] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §2.2, str. 30(42/484).
[20] Robinett, *Quantum Mechanics, classical results, modern systems, and visualized examples*, §8.1.1 str. 210 (226/719).

[21] Robinett, *Quantum Mechanics, classical results, modern systems, and visualized examples*, §5.1, str. 137.

[22] Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe".

[23] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §1.8.3.2 str. 46.

[24] Taylor, *Mechanics: classical and quantum*, §7.06, str 199(205/405).

[25] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, ch4., str. 132(143/484).

[26] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §4.1.3, str. 140(152/484).

[27] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §5.1, str. 201 (213/484).
[28] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §5.1.1, str.203 (215/484).
[29] Kaliman, „*Kvantna teorija atoma i molekula*”, §5.4, str.34.
[30] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §6, atr 249(260/484).
[31] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §6.2.1, atr 257(269/484).
[32] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, Ch11, str.617(633/690).
[33] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §11.2.1.

[34]Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, §25.1.2, str.169(186/480).
[35]Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, §25.3, str. 175(192/480).

Poglavlje 1

Uvod – ishodišta kvantne fizike

1.1 Povijest

Krajem 19. stoljeća fizika je bila klasična mehanika, teorija elektromagnetizma (`Maxwell`) i termodinamika.U Maxwellovoj elektrodinamici *tvar izračenje* opisivano je u terminima *čestica* odnosno *valova*. Njihova je interakcija opisivana *Lorentzovom silom* ili *termodinamikom*. Uspjesi klasične fizike uvjerili su ljude da vjeruju da je konačni opis prirode dostignut. Činilo se da se svi fizički fenomeni mogu objasniti unutar opće teorije tvari i zračenja.

Nekoliko mikroskopskih fenomena poput zračenja crnog tijela, fotoefekt, stabilnost atoma i spektroskopija značili su poticaj za traženje novih ideja.

Prvi takav pokušaj bio je kad je `Max Planck` uveo koncept *kvanta* energije pri opisivanju zračenja crnog tijela. On je postulirao da se energija između *zračenja* i okoline dešava u *diskretnim* ili *kvantiziranim* količinama. Tvrdio je da se izmjena energije između *elektromagnetskog vala* frekvencije ν i materije dešava *samo u cjelobrojnim umnošcima od* $h\nu$, što nazivamo *kvantom energije*.

Godine 1905. `Einstein` je proširio Planckovu ideju tvrdnjom da se *i sama svjetlost sastoji od diskretnih porcija energije (odnosno sičušnih čestica)* nazvanim *fotonima*. Uvođenjem fotona elegantno je rješio problem fotoelektričnog efekta, koji se tražio od prvog eksprimentalnog `Hertz`ovog otkrića 1887. godine.

Sljedeći proboj učinio je `Niels Bohr` modelom atoma vodika 1923. godine. Tvrdio je da se atomi mogu naći samo u *diskretnim stanjima* energije i da se međudjelovanje sa zračenjem odvija u diskretnim porcijama od $h\nu$.

Onda je 1923. `A. Compton` napravio važno otkriće koje je najočitije pokazalo *čestičnu prirodu svjetlosti*. Raspršenje X – zraka na elektronima pokazao je da se X – zrake ponašaju kao čestice impulsa $h\nu/c$.

Nakon što se otkrilo da svjetlost posjeduje i čestičnu prirodu, `deBroglie` je 1923. uveo koncept da *materijalne čestice* pokazuju *valno ponašanje*. Ovaj je koncept potvrđen 1927. `Davisson` i `Germer`ovim eksperimentom s elektronima.

Iako je Bohrov modela atoma dao rezultate koji su se dobro slagali s eksperimentalnom spektroskopijom, bioje kritiziran jer poput Planckove kvantizacije 1900., Bohrovi postulati su izgledali proizvoljnim i nisu slijedili iz prvih principa teorije. Teorija je od 1900. – 1925. prerasla u ono što nazivamo *starom kvantnom teorijom*. Ona nije bila kompletna niti samokonzistentna, već skup heurističnih popravaka klasične mehanike. Tu spadaju `Bohr` – `Sommerfeld`*ova kvantizacijska pravila* i prije spomenuti pokušaji, pa `Hendrik Kramers`ovo objašnjenje `Stark`*ova efekta*, pa `Bose` Einsteinov opis kvantne statistike fotona.

'Pravu' kvantnu mehaniku, nazvanu *matrična mehanika*, prvi je formulirao *Werner Heisenberg*. `Max Born` i `Jordan` brzo daju doprinose, i njih trojica zajedno pišu opsežni članak u kojem su prvi put iznijete osnove moderne kvantne mehanike. Ovaj je koncept na malo drugačiji način razvio `Dirac`. U ovoj mehanici dinamičke se veličine prikazuju matricama.

Druga je formulacija generaliziralizacija `de Broglie`eva postulata, `Schrödinger`*ova valna mehanika* 1926. godine. 1927. godine `Max Born` predlaže *probabilističku* interpretaciju valne mehanke, uvođenjem *gustoće vjerojatnosti*.

Ekvivalentnost matrične i valne mehanike pokazao je `P.A.M. Dirac`. On je sugerirao općenitiju formulaciju QM koja se služi apstraktnim objektima poput *ket, bra i operatora*. Reprezentacija Diracova formalizma u *kontinuiranoj bazi* daje valnu mehaniku, a u *diskretnoj bazi* matričnu mehaniku. Tako ove formulacije daju opću teoriju kvantne mehanike.

Dirac je kombinirao specijalnu relativnost s QM 1928. godine. Ta Diracova jba predviđa postojanje antičestica. Prva antičestica, *pozitron*, otkrivena je eksperimentalno 1932. (Andersson).

Suma sumarum: QM je teorija koja opisuje materiju na mikroskopskoj skali. Ona je jedini valjani okvir za opis mikroskopskog svijeta. Koristi se u fizici čvrstog stanja, laserima, poluvodičima, atomskoj, molekularnoj, nuklearnoj fizici, u fizici elementarnih čestica, statističkoj mehanici, kemiji, a i u biologiji.

1.2 Problemi klasične fizike

Klasična mehanika ne može objasniti velik broj eksperimentalnih rezultata, poput interferencije čestica, kvantizacije angularnog momenta, energije itd. Potrebna je nova teorija. Kako je pronaći?

Nema jasnog recepta, nema 'kraljevskog puta'. Potrebna je kreativnost. Naravno postoje eksperimentalni i teorijski okviri koji ograničavaju proizvoljnost u pogađanju. Osim toga potrebna je veza sa starim sistemom, a potrebni su i novi elementi u hipotezi.

U slučaju kvantne mehanike (QM) ne postoji osjetilno iskustvo mikroskopskog svijeta. Ovdje se možemo samo pozvati na *fizikalne ili formalne analogije*[1], moramo vjerovati modelima i matematici sve dok ispravno opisuju rezultate eksperimenta.

Ukratko, ne možemo izvesti QM iz CM ili bilo koje druge klasične teorije, mora se pronaći novi mehanizam, formulacija, te se mora eksperimentalno testirati

1.3 Matrične i valne mehanike[2]

Teorija kvantne mehanike se u osnovi bavi rješavanjem eigenvalue problema

$$\mathcal{H}\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle\,. \tag{1.3.1}$$

[1]npr. prijelaz iz geometrijske optike (CM) prema valnoj optici (QM). Ili apstraktnije, prijelaz iz Poissonovih zagrada na komutatore.

[2]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.7. str. 126.

Jednadžba je opća i ne ovisi o koordinatnom sustavu ili reprezentaciji. Ali da bismo je riješili trebamo reprezentirati je u određenoj bazi.

Ispitat ćemo reprezentaciju problema u *diskretnoj* bazi i zatim u *kontinuiranoj* bazi.

1.3.1 Matrična mehanika

Reprezentacija QM u *diskretnoj* bazi daje eigenvalue problem u matričnom obliku. U diskretnoj bazi $\{|\phi_n\rangle\}$ Eq. (1.3.1) daje eigenvalue jbu

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21}-E & H_{22}-E & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & \cdots & H_{3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1}E & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN}-E \end{vmatrix} = 0 \tag{1.3.2}$$

To je jba N-tog reda u E; njeno rješenje daje energijski spektar sistema $E_i,\ i = 1, \dots, N$. Znajući eigenvalues možemo izračunati odgovarajuće eigenvectors $|\phi_i\rangle\,,\ i = 1, \dots, N$.

Dijagonalizacija Hamiltonijanove matrice daje energijski spektar i vektore stanja sistema. Procedura, koju je izveo `Werner Heisenberg`, uključuje matrične veličine, pa se ta formulacija QM naziva *matrična mehanika*.

U ovoj formulaciji svaka se fizikalna veličina reprezentira matricom. Računajući različite fizikalne veličine koristi se matrična algebra. Heisenbergova matrična mehanika zahtjeva uvođenje matematičke mašinerije — linearnog vektorskog prostora, Hilbertova prostora, algebre komutatora, dakle potpuno drugačije od matematičke mašinerije klasične mehanike.

1.3.2 Valna mehanika

Reprezentacija formalizma QM u *kontinuiranoj bazi* daje eigenvalue problem u obliku *diferencijalnih jbi*. Reprezentacija Eq. (1.3.1) u *koordinatnom prostoru* daje

$$\langle \vec{r}\,|\mathcal{H}|\,\psi\rangle = E\,\langle \vec{r}|\psi\rangle\,. \tag{1.3.3}$$

U koordinatnoj reprezentaciji se ova jba može napisati u uobičajenijem obliku

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})}\,, \qquad \psi(\vec{r}) = \langle \vec{r}|\psi\rangle\,. \tag{1.3.4}$$

ψ je *valna funkcija* sistema. Diferencijalna jba poznata je kao *Schrödingerova jba* Njeno rješenje daje energijski spektar sistema kao i valne funkcije. Ova formulacija u *koordinatnoj reprezentaciji* naziva se *valna mehanika*.

1.4 Zaključne napomene[3]

Povijesno, matričnu mehaniku Heisenberg je objavio malo ranije od Schrödingerove valne teorije. Ekvivalentnost je dokazao nekoliko godina kasnije `Paul A. M. Dirac` korištenjem teorije unitar-

[3]Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.8.

nih transformacija. Iako su različite u obliku, identične su u sadržaju i dostižu isti cilj.

Matrična mehanika ima prednost u većoj formalnoj općenitosti. S koncepptualne strane ne daje vizualnu ideju o strukturi atoma, a i manje je intuitivna od valne mehanike. S tehničke strane, teže ju je upotrebljavati u nekim problemima (npr. nalazenja stacionarnih stanja atoma), ali lakše u nekim drugim, iako u manjem broju slučajeva, poput harmonijskog oscilatora ili formalizma angularnog momenta. Tako ćemo većinom raditi sa SJ.

U valnoj mehanice trebamo samo specificirati potencijalnu energiju čestice. Ovisno o njemu, problem rješavanja diferencijalne jbe može biti lakši ili teži. Egzaktno rješenje moguće je samo u nekoliko idealiziranih slučajeva. Za realne probleme postoje aproksimativne metode.

Poglavlje 2

Kompleksni vektorski prostori i QM

[1] Promotrimo stanja polarizacije, npr. fotona:

$$\begin{aligned} |h\rangle &\propto \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} & |v\rangle &\propto \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \\ |r\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ \mathrm{i}\end{pmatrix}; & |l\rangle &\propto \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ -\mathrm{i}\end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.0.1}$$

Ovo su vektori u 2D kompleksnom vektorskom prostoru $\mathbb{V}$. Naravno, prostor mora zadovoljavati aksiome vektorskog prostora. Vrijedi i *princip superpozicije*. Npr. za točke u faznom prostoru ne vrijedi princip superpozicije jer zbrajanje takvih točaka nije dobro definirano.

2.1 Norma, Bra–Ket notacija

Vizualizacija u $\mathbb{R}^3$ ima pogodnu osobinu da se može izračunati duljina vektora, kut između vektora. Želimo isto za kompleksni vektorski prostor.

U kompleksnom prostoru *duljina, norma* vektora $v = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$ definirana je s

$$\|v\|^2 = |a|^2 + |b|^2 = aa^* + bb^*. \tag{2.1.1a}$$

gdje * označava kompleksnu konjugaciju. Pomoću vektora to možemo napisati kao

$$\|v\|^2 = \begin{pmatrix}a^* & b^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}. \tag{2.1.1b}$$

Prostor jednoretčanih matrica nazivamo *dualnim prostorom prostora* $\mathbb{V}$. Vektori dualnog prostora su *adjungirani* vektori, tj. dobivaju se kompleksnom konjugacijom i transpozicijom:

$$\begin{pmatrix}a^* & b^*\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}^{*T} = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}^{\dagger}. \tag{2.1.2}$$

[1] Pade, Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals, Ch.4, str.41(61/458).

Notacija koja se u QM koristi za vektor je $|\rangle$ i nazivamo ga *ket*. Elemente dualnog prostora nazivamo naglasbra i označavamo $\langle|$:

$$|\rangle \text{ ket}, \quad \langle| \text{ bra}. \tag{2.1.3}$$

To je tzv. *bra-ket notacija*, *Diracova notacija* po `Paul A. M. Dirac`-u koji ju je prvi uveo. U bra – ket notaciji ne možemo identificirati dimenziju vektorskog prostora, kao ni u uobičajenoj $\vec{v}$ notaciji. Ako je potrebno, ta se informacija daje posebno. Tako imamo:

$$\begin{aligned} |h\rangle^\dagger &= \langle h| \quad \text{ili} \quad \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} a & b \end{pmatrix} \\ \langle r|^\dagger &= |r\rangle \quad \text{ili} \quad \begin{pmatrix} a & b \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

Def. 2.1.1 (skalarni, unutarnji produkt)**.** Unutarnji produkt bra i ket vektora definiramo kao

$$\langle b|a\rangle = \underbrace{(\langle b|) \cdot (|a\rangle)}_{\text{bra(c)ket}} \tag{2.1.5}$$

Kompleksni vektorski prostor s definiranim skalarnim produktom nazivamo *unitarnim prostorom*.

2.1.1 Postulati:

Postulat 2.1.1 (kompleksna konjugacija braketa)**.**

$$\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^* \tag{2.1.6}$$

Postulat 2.1.2 (Pozitivnost metrike)**.**

$$\langle a|a\rangle \geq 0. \tag{2.1.7}$$

Def. 2.1.2 (Duljina (norma) vektora)**.** Duljinu vektora definiramo s:

$$\|z\| = \sqrt{\langle z|z\rangle} \tag{2.1.8}$$

Vektore čija je duljina 1 zovemo *jediničnim, normaliziranim vektorima*, oni su *normalizirani–normirani*. Normalizirani ket možemo dobiti

$$|\tilde{z}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{\langle z|z\rangle}}\right)|z\rangle. \tag{2.1.9}$$

Kako $|z\rangle$ i $c\,|z\rangle$ reprezentiraju isto fizikalno stanje, obično su ketovi koje koristimo normirani.

2.1.2 Ortogonalnost, ortonormiranost

Def. 2.1.3 (Ortonormalni sistem)**.** Ortonormalni sistem je skup normiranih vektora koji su međusobno ortogonalni. Opća formulacija takvog sistema je

$$\langle \phi_i|\phi_j\rangle \equiv \langle i|j\rangle = \delta_{ij}. \tag{2.1.10}$$

TEOREM 2.1.1. Ortogonalni sistem je linearno nezavisan.

2.1.3 Kompletnost

Def. 2.1.4 (Kompletnost)**.** Sistem vektora $|i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, n$ je *kompletan* ako bilo koji vektor $|z\rangle$ možemo napisati kao njihovu linearnu kombinaciju

$$|z\rangle = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \, |i\rangle \, . \tag{2.1.11}$$

Def. 2.1.5 (baza)**.** Kompletni skup linearno nezavisnih (ortonormiranih) vektora čini (ortonormiranu) bazu vektorskog prostora.

Koeficijent λ_i u razvoju Eq. (2.1.11) dobivamo množenjem adjungiranim vektorom baze $\langle i|$:

$$\langle \phi_j | z\rangle = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \, \langle j|i\rangle = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \delta_{ij} = \lambda_j. \tag{2.1.12}$$

Tako razvoj Eq. (2.1.11) možemo napisati kao

$$|z\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle j|z\rangle \, |i\rangle = (|i\rangle \, \langle j|) \, |z\rangle \, . \tag{2.1.13}$$

Članovi $|i\rangle \, \langle j|$ su *diadiksi*.

Značenje diadiksa možemo vidjeti iz matrične reprezentacije. Neka je

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}; \quad \langle b| = \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* & \cdots & b_n^* \end{pmatrix}. \tag{2.1.14a}$$

Tada je diadics

$$|a\rangle \, \langle b| = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* & a_1 b_3^* & \cdots & a_1 b_n^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* & a_2 b_3^* & \cdots & a_2 b_n^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n b_1^* & a_n b_2^* & a_n b_3^* & \cdots & a_n b_n^* \end{pmatrix} = a_i b_j^*. \tag{2.1.14b}$$

Zapaziti da je skalarni produkt jednak tragu diadicsa:

$$\mathrm{Tr}(|a\rangle \, \langle b|) = a_1 b_1^* + a_2 b_2^* + \cdots + a_n b_n^* = a_i b_i^* = \langle b|a\rangle \, . \tag{2.1.14c}$$

Dakle, za *kompletni ortonormirani sistem vrijedi*

$$\begin{aligned} \langle n|m\rangle &= \delta_{nm} \quad \text{ortonormiranost} \\ \sum_n |n\rangle \, \langle n| &= 1 \quad \text{kompletnost} \end{aligned} \tag{2.1.15}$$

2.2 Matrična reprezentacija[2]

Po analogiji s razvojem vektora u Euklidskom prostoru vektora po vektorima baze, trebamo izraziti ket $|\psi\rangle$ iz Hilbertova prostora u terminima kompletnog skupa međusobno ortonormalne baze ketova. Vektori stanja tada su reprezentirani njegovim komponentama u toj bazi.

Dimenzija Hilbertova prostora je beskonačna, pa baza ketova koji ga razapinju je beskonačna. Neka je ta baza diskretna, kompletna i ortonormirana:

$$\{|\phi_n\rangle\,,\ n, = 1, 2, \ldots,\} \equiv \{|\phi_n\rangle\}.$$

Neka je $|\phi_n\rangle$ *diskretna* ili *prebrojiva*. Uvjet ortonormiranosti prikazuje se kao

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{mn} \tag{2.2.1}$$

a kompletnost

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle\phi_n| = \mathcal{I}, \tag{2.2.2}$$

gdje je $\mathcal{I}$ jedinični operator (kad djeluje na ket ne mijenja ga).

2.2.1 Matrična reprezentacija od ket i bra[3]

Nađimo reprezentaciju vektora $|\psi\rangle$ u bazi $|\phi_n\rangle$. Koristimo kompletnost Eq. (2.2.1)

$$|\psi\rangle = \mathcal{I}\,|\psi\rangle = \left(\sum |\phi_n\rangle \langle\phi_n|\right)|\psi\rangle = \sum a_n\,|\phi_n\rangle\,, \quad a_n = \langle\phi_n|\psi\rangle\,. \tag{2.2.3}$$

Koeficijent a_n (kompleksni broj) je projekcija od $|\psi\rangle$ na $|\phi_n\rangle$, tj. komponenta od $|\psi\rangle$ duž vektora $|\phi_n\rangle$. Tako se $|\psi\rangle$ može reprezentirati kao *jednostupčani vektor* s beskonačnim brojem komponenti

$$|\psi\rangle \to \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\psi\rangle \\ \langle\phi_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle\phi_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{2.2.4}$$

Bra $\langle\psi|$ se može reprezentirati s *jednoretčanim vektorom*

$$\begin{aligned} \langle\psi| \to \left(\langle\psi|\phi_1\rangle \quad \langle\psi|\phi_2\rangle \quad \cdots \quad \langle\psi|\phi_n\rangle \quad \cdots\right) &= \left(\langle\phi_1|\psi\rangle^* \quad \langle\phi_2|\psi\rangle^* \quad \ldots \quad \langle\phi_n|\psi\rangle^* \quad \ldots\right) \\ &= \left(a_1^* \quad a_2^* \quad \cdots \quad a_n^* \quad \cdots\right). \end{aligned} \tag{2.2.5}$$

[2]Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §2.5.1 str. 103.
[3]Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §2.5.1.1 str. 103.

Možemo vidjeti da je bra–ket $\langle\psi|\phi\rangle$ kompleksni broj jednak umnošku jednoretčane matrice koja odgovara $|\phi\rangle$ s jednostupčanom matricom $\langle\psi|$.

$$\langle\psi|\phi\rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* & \cdots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* b_n. \tag{2.2.6}$$

Vidimo i da su matrice koje reprezentiraju $|\psi\rangle$ i $\langle\psi|$ Hermitski adjungirane jedna drugoj.

2.2.2 Matrična reprezentacija operatora[4]

Za operator $\mathcal{A}$ možemo napisati

$$\mathcal{A} = \mathcal{I}\mathcal{A}\mathcal{I} = \left(\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\right)\mathcal{A}\left(\sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\right) = \sum_{mn} A_{nm}|\phi_n\rangle\langle\phi_m|, \quad A_{nm} = \langle\phi_n|\mathcal{A}|\phi_m\rangle. \tag{2.2.7}$$

Vidimo da je reprezentacija od $\mathcal{A}$ kvadratna matrica s beskonačnim prebrojivim brojem redaka i stupaca

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2.2.8}$$

Npr. jedinični operator $\mathcal{I}$ reprezentiran je jediničnom matricom; kad se jedinična matrica množi drugom matricom ostavlja ju nepromijenjenom

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2.2.9}$$

2.3 Reprezentacija u kontinuiranoj bazi[5]

Nakon prezentacije općeg formalizma, razmotrit ćemo dvije važne primjene: reprezentaciju u *koordinatnom* i *impulsnom prostoru*.

[4] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.5.1.2.
[5] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.6, str. 117.

2.3.1 Opći formalizam

Uvjet ortogonalnosti kontinuirane baze χ_k izražava se pomoću *Diracove kontinuirane delta funkcije*:

$$\langle \chi_k | \chi'_k \rangle = \delta(k - k') \tag{2.3.1}$$

gdje je k kontinuirani parametar, a Diracova delta funkcija se definira s

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}\ \mathrm{d}k. \tag{2.3.2}$$

Kompletnost je dana integralom

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \, |\chi_k\rangle \, \langle \chi_k| = \mathcal{I}. \tag{2.3.3}$$

Svaki se vektor stanja $|\psi\rangle$ može razviti u terminima kompletnog skupa baznih ketova $|\chi_k\rangle$:

$$|\psi\rangle = \mathcal{I}\,|\psi\rangle = \left(\int \mathrm{d}k \, |\chi_k\rangle \, \langle \chi_k| \right) |\psi\rangle = \int \mathrm{d}k b(k) \, |\chi_k\rangle \, , \quad b(k) = \langle \chi_k | \psi \rangle \, . \tag{2.3.4}$$

Norma kontinuirane baze *ketova* je beskonačna. Kombinacija Eq. (2.3.1) i Eq. (2.3.2) vodi do

$$\langle \chi_k | \chi_k \rangle = \delta(0) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \to \infty. \tag{2.3.5}$$

Dakle, ketovi χ_k nisu kvadratno integrabilni pa nisu elementi Hilbertova prostora. Usprkos tome oni čine valjanu bazu vektora koji razapinju Hilbertov prostor jer je za svaki vektor stanja $|\psi\rangle$ skalarni produkt $\langle \chi_k | \psi \rangle$ konačan.

2.3.2 Koordinatna reprezentacija[6]

U koordinatnoj reprezentaciji baza je eigenkets operatora položaja $\vec{\mathcal{R}}$:

$$\vec{\mathcal{R}}\,|\vec{r}\rangle = \vec{r}\,|\vec{r}\rangle \, , \tag{2.3.6}$$

gdje je $\vec{r}$ vektor položaja svojstvena vrijednost operatora $\vec{\mathcal{R}}$. Ortonormalnost i kompletnost dani su s

$$\langle \vec{r} \, | \vec{r}\,' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}\,') = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}\,') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z') = (2\pi)^{-3/2} \int \mathrm{d}^3\!k \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot(\vec{r} - \vec{r}\,')}, \tag{2.3.7a}$$

$$\int \mathrm{d}^3\!r \, |r\rangle \, \langle r| = \mathcal{I}. \tag{2.3.7b}$$

[6]Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §2.6.2 str. 119.

Dakle, svaki se vektor stanja $|\psi\rangle$ može razviti kako slijedi:

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r\, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r \psi(\vec{r})\, |\vec{r}\rangle\,, \quad \psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r}|\psi\rangle\,. \tag{2.3.8}$$

Fukcija $\psi(\vec{r})$ je *valna funkcija* vektora stanja $|\psi\rangle$.

Skalarni umnožak dva vektora stanja može se izraziti u obliku

$$\langle \phi|\psi\rangle = \langle \phi| \left(\int \mathrm{d}^3r\, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \right) |\psi\rangle = \int \phi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}). \tag{2.3.9}$$

Zapazite da je operator $\vec{\mathcal{R}}$ hermitski:

$$\left\langle \phi \left| \vec{\mathcal{R}} \right| \psi \right\rangle = \int \mathrm{d}^3r \vec{r}\, \langle \phi|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\psi\rangle = \left[\int \mathrm{d}^3r \vec{r}\, \langle \psi|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\phi\rangle \right]^* = \left\langle \psi \left| \vec{\mathcal{R}} \right| \phi \right\rangle^*. \tag{2.3.10}$$

2.3.3 Impulsna reprezentacija[7]

Baza impulsne aproksimacije su svojstvene vrijednosti operatora impusa $\vec{\mathcal{P}}$:

$$\vec{\mathcal{P}}\, |\vec{p}\rangle = \vec{p}\, |\vec{p}\rangle\,, \tag{2.3.11}$$

gdje je $\vec{p}$ vektor impulsa svojstvena vrijednost operatora $\vec{\mathcal{P}}$. Ortonormalnost i kompletnost dani su s

$$\langle \vec{p}\,|\vec{p}\,'\rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}\,') = \delta^3(\vec{p} - \vec{p}\,'), \qquad \int \mathrm{d}^3p\, |p\rangle \langle p| = \mathcal{I}. \tag{2.3.12}$$

Dakle, svaki se vektor stanja $|\psi\rangle$ može razviti kako slijedi:

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3p\, |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3p \psi(\vec{p})\, |\vec{p}\rangle\,, \quad \psi(\vec{p}) \equiv \langle \vec{p}|\psi\rangle\,. \tag{2.3.13}$$

Fukcija $\psi(\vec{p})$ je *valna funkcija u impulsnom prostoru*.

Skalarni umnožak dva vektora stanja se može izraziti u obliku

$$\langle \phi|\psi\rangle = \langle \phi| \left(\int \mathrm{d}^3p\, |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \right) |\psi\rangle = \int \phi^*(\vec{p})\psi(\vec{p}). \tag{2.3.14}$$

2.3.4 Veza između koordinatne i impulsne reprezentacije

Prilikom promjene $\{|\vec{r}\rangle\}$ baze u $\{|\vec{p}\rangle\}$ bazu, trebamo *tranformacijsku* funkciju $\langle \vec{r}|\vec{p}\rangle$:

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r}|\psi\rangle = \langle \vec{r}| \left(\int \mathrm{d}^3p\, |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \right) |\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3p\, \langle \vec{r}|\vec{p}\rangle\, \Psi(\vec{p}) \to \psi(\vec{r}) = \int \mathrm{d}^3p\, \langle \vec{r}|\vec{p}\rangle\, \Psi(\vec{p}). \tag{2.3.15}$$

Slično

$$\Psi(\vec{p}) = \langle \vec{p}|\psi\rangle = \langle \vec{p}| \left(\int \mathrm{d}^3r\, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \right) |\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3r\, \langle \vec{p}|\vec{r}\rangle\, \psi(\vec{r}). \tag{2.3.16}$$

[7] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §2.6.3. str. 120.

Zadnje dvije relacije impliciraju da su $\psi(\vec{r})$ i $\Psi(\vec{p})$ Fourierovi transformati od drugog. U QM Fourierov transformat funkcije $f(r)$ je

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3p\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, g(\vec{p}), \tag{2.3.17}$$

pa je

$$\boxed{\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}.} \tag{2.3.18}$$

Ova funkcija transformira impulsnu u koordinatnu reprezentaciju. Inverzna transformacija ide s funkcijom

$$\boxed{\langle\vec{p}|\vec{r}\rangle = \langle\vec{r}|\vec{p}\rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}.} \tag{2.3.19}$$

Veličina $|\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle|^2$ reprezentira vjerojatnost nalaženja čestice u području oko $\vec{r}$ kad je impuls jednak $\vec{p}$.

TEOREM 2.3.1 (`Parseval`ov teorem). Ako je valna funkcija

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3p\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, \Psi(\vec{p}) \tag{2.3.20}$$

normirana, njen Fourierov transformat je također normiran.

Dokaz.

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3p \Psi^*(\vec{p})\Psi(\vec{p}) &= \int \mathrm{d}^3p \Psi^*(\vec{p}) \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3r\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, \psi(\vec{r})\right] \\ &= \int \mathrm{d}^3r \psi(\vec{r}) \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3p \Psi^*(\vec{p})\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\, \psi(\vec{r})\right] = \int \mathrm{d}^3r \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r}) \\ &= 1.\end{aligned} \tag{2.3.21}$$

QED

2.3.5 Operator impulsa u koordinatnoj reprezentaciji

Izračunajmo

$$\left\langle \vec{r}\,' \left| \vec{\mathcal{P}} \right| \vec{r} \right\rangle = \int \left\langle \vec{r}\,' \left| \vec{\mathcal{P}} \right| \vec{p} \right\rangle \langle\vec{p}|\vec{r}\rangle\, \mathrm{d}^3p = \int \langle\vec{r}\,'|\vec{p}\rangle \langle\vec{p}|\vec{r}\rangle\, \vec{p}\, \mathrm{d}^3p \tag{2.3.22}$$

Zapaziti da je

$$\vec{\nabla}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}(\vec{r}\,'-\vec{r})/\hbar} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}(\vec{r}\,'-\vec{r})}$$

imamo

$$\left\langle \vec{r}\,' \left| \vec{\mathcal{P}} \right| \vec{r} \right\rangle = -\,\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{p}(\vec{r}\,'-\vec{r})}\, \mathrm{d}^3p = -\,\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}\delta(\vec{r}\,'-\vec{r}) = -\,\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}\,\langle\vec{r}\,'|\vec{r}\rangle\,. \tag{2.3.23}$$

što pokazuje da je $\vec{\mathcal{P}}\left|\vec{r}\right\rangle = -\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}\left|\vec{r}\right\rangle$, odnosno operator impulsa $\vec{\mathcal{P}}$ u koordinatnoj reprezentaciji dan je s

$$\boxed{\vec{\mathcal{P}} = -\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}.} \tag{2.3.24}$$

Ovo se je moglo dobiti primjenom gradijenta $\vec{\nabla}$ na ravni val.

Lako je vidjeti da je operator Hermitski. Hamiltonov operator $\mathcal{H} = \frac{\vec{\mathcal{P}}^2}{2m} + U(\vec{r})$ je u koordinatnoj reprezentaciji dan s

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}) \tag{2.3.25}$$

2.3.6 Operator koordinate u impulsnoj reprezentaciji

Operator pozicije u impulsnoj reprezentaciji je

$$\mathcal{R}_| = \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial p_j}. \tag{2.3.26}$$

2.3.7 Hermitski operatori[8]

Na danom prostoru, operator $\mathcal{A}$ djeluje na funkcije, a kao rezultat dobivamo opet funkcije iz tog prostora. Klasa funkcija koje razmatramo su samo funkcije koje su normalizabilne, i tu klasu nazivat ćemo $\mathbb{C}$.

Def. 2.3.1 (Hermitski operator)**.** Operator $\mathcal{A}$ je hermitski ako i samo ako je za svaki $f \in \mathbb{C}$

$$\int f^*\mathcal{A}f\ \mathrm{d}\tau \in \mathbb{R}; \quad \left\langle f|\mathcal{A}f\right\rangle \in \mathbb{R}. \tag{2.3.27}$$

Napomena: 1. Ovdje i nadalje integriranje se vrši po cijelom prostoru. Zapazite da je je integrand umnožak dvije funkcije f^* i $\mathcal{A}f$. Konjugirani integrand je $f(\mathcal{A}f)$, pa se gornja definicija može izraziti i kao

$$\int f^*\mathcal{A}f\ \mathrm{d}\tau = \int f(\mathcal{A}f)^*\ \mathrm{d}\tau; \quad \left\langle f|\mathcal{A}f\right\rangle = \left\langle \mathcal{A}f|f\right\rangle. \tag{2.3.28}$$

Posljedica ove definicije je

Korolar 2.3.0.1. Svojstvene vrijednosti Hermitskog operatora su realne.

Dokaz. Pretpostavimo da je f svojstvena funkcija operatora $\mathcal{A}$ sa svojstvenom vrijednosti a. Tad je integral

$$\int f^*\mathcal{A}f\ \mathrm{d}\tau = \int f^*af\ \mathrm{d}\tau = a\int f^*f\ \mathrm{d}\tau; \quad \left\langle f|\mathcal{A}f\right\rangle = \left\langle f|af\right\rangle = a\left\langle f|f\right\rangle = a\left\|f\right\|^2 \in \mathbb{R} \to a \in \mathbb{R}. \tag{2.3.29}$$

Kako je f^*f realno i integral od toga je realan, a integral s lijeve strane treba biti realan po definiciji Hermistskog operatora, slijedi da je i a realno. **QED**

[8] Taylor, *Mechanics: classical and quantum*, §8.06 str. 230(236/405).

Dokazat ćemo nekoliko teorema za Hermitske operatore.

TEOREM 2.3.2. Ako su f i g proizvoljni članovi iz $\mathbb{C}$, i $\mathcal{A}$ je Hermitski, onda je

$$\int f^* \mathcal{A} g \, \mathrm{d}\tau = \int g(\mathcal{A} f)^* \, \mathrm{d}\tau. \tag{2.3.30}$$

Dokaz. Razmotrimo dvije superpozicije funkcija

$$R = f + g, \quad S = f + \mathrm{i}\, g. \tag{2.3.31}$$

Koristimo hermetičnost od $\mathcal{A}$:

$$\int (f+g)^* \mathcal{A}(f+g) \, \mathrm{d}\tau = \int (f+g)[\mathcal{A}(f+g)]^* \, \mathrm{d}\tau \tag{2.3.32a}$$

te raspišemo izraze:

$$\begin{aligned} &\int [f^* Af + f^* Ag + g^* Af + g^* Ag] \, \mathrm{d}\tau \\ &\qquad = \int [f(Af)^* + f(Ag)^* + g(Af)^* + g(Ag)^*] \, \mathrm{d}\tau \end{aligned} \tag{2.3.32b}$$

Zbog hermetičnostikrate se krajnji članovi na lijevoj s clanovima na desnoj strani, pa imamo

$$\int [f^* Ag + g^* Af] \, \mathrm{d}\tau = \int [f(Ag)^* + g(Af)^*] \, \mathrm{d}\tau \tag{2.3.32c}$$

Na isti način postupimo s funkcijom S, kad dobivamo

$$\int [\mathrm{i}\, f^* Ag - \mathrm{i}\, g^* Af] \, \mathrm{d}\tau = \int [-\mathrm{i}\, f(Ag)^* + \mathrm{i}\, g(Af)^*] \, \mathrm{d}\tau. \tag{2.3.32d}$$

Pomnožimo EQ (2.3.32c) s $\frac{1}{2}$, a EQ (2.3.32d) s $-\mathrm{i}\,\frac{1}{2}$, pa rezultate zbrojimo, pa dobivamo EQ (2.3.30) što je i trebalo dokazati. **QED**

Napomena: 2. Katkad se EQ (2.3.30) uzima kao definicija Hermetičnosti, a naša definicija je onda teorem. Svakako, ove su dvije tvrdnje ekvivalentne pa je pitanje ukusa koju koristiti kao definiciju a koju kao teorem.

TEOREM 2.3.3. Dvije svojstvene funkcije hermitskog operatora su ortogonalne ako pripadaju različitim svojstvenim vrijednostima.

Dokaz. Neka su f_m i f_n dvije svojstvene funkcije hermitskog operatora $\mathcal{A}$ koje pripadaju različitim svojstvenim vrijednostima. Možemo napisati

$$\begin{aligned} \mathcal{A} f_m = a_m f_m; \quad \langle n| \cdot \Big/ \; \mathcal{A}\,|m\rangle = a_m\,|m\rangle \\ \mathcal{A} f_n = a_n f_n; \quad \langle m| \cdot \Big/ \; \mathcal{A}\,|n\rangle = a_n\,|n\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.3.33}$$

Nakon množenja s f_m^* drugu jbu pa je integriramo

$$\int f_m^* A f_n \, \mathrm{d}\tau = a_n \int f_m^* f_n \, \mathrm{d}\tau. \tag{2.3.34}$$

Prvu pomnožimo s f_n^* i integriramo:

$$\int f_n^* A f_m \, \mathrm{d}\tau = a_m \int f_n^* f_m \, \mathrm{d}\tau. \tag{2.3.35}$$

Konjugiramo gornju jednadžbu i koristimo realnost svojstvene vrijednosti:

$$\int f_n (A f_m)^* \, \mathrm{d}\tau = a_m \int f_m^* f_n \, \mathrm{d}\tau; \quad \langle \mathcal{A} m | n \rangle = a_m \langle m | n \rangle \,. \tag{2.3.36}$$

Po teoremu 2.3.2 lijeve strane jednadžbi EQ (2.3.34) i EQ (2.3.36) su jednake, pa jednadžbe oduzmemo

$$0 = (a_m - a_n) \int f_m^* f_n \, \mathrm{d}\tau; \quad 0 = (a_m - a_n) \langle m | n \rangle \,. \tag{2.3.37}$$

Za različite svojstvene vrijednosti funkcije moraju biti ortogonalne, što je i trebalo dokazati. **QED**

Ako postoji degenerirani podskup svojstvenih funkcija, one po pretpostavci trebaju biti linearno nezavisne. One su naravno ortogonalne na svojstvene funkcije s drugačijim svojstvenim vrijednostima. Kako su linearno nezavisne daju se ortonormirati pa dobivamo novi skup ortonormalnih funkcija. Taj ortonormalizacija se može napraviti na različite načine, odnosno ne postoji jedinstveni skup. Možemo izreći teorem:

TEOREM 2.3.4. Za svaki dani Hermitski operator moguće je konstruirati skup ortonormiranih svojstvenih funkcija (iz kojeg su isključene zavisne funkcije).

TEOREM 2.3.5. Ako su $\mathcal{A}$ i $\mathcal{B}$ dva Hermitska operatora tada je $-\mathrm{i}[\mathcal{A}, \mathcal{B}]$ također Hermitski.

Dokaz. Neka je f proizvoljni element iz $\mathbb{C}$. Tada je

$$\int f^* \mathcal{A}\mathcal{B} f \, \mathrm{d}\tau = \int (\mathcal{B} f)(\mathcal{A} f)^* \, \mathrm{d}\tau = Y; \quad \langle f | \mathcal{A}\mathcal{B} f \rangle = \langle \mathcal{A} f | \mathcal{B} f \rangle = Y. \tag{2.3.38}$$

Sad zamijenimo redosljed operatora:

$$\int f^* \mathcal{B}\mathcal{A} f \, \mathrm{d}\tau = \int (\mathcal{A} f)(\mathcal{B} f)^* \, \mathrm{d}\tau = Y^*; \quad \langle f | \mathcal{B}\mathcal{A} f \rangle = \langle \mathcal{B} f | \mathcal{A} f \rangle = \langle \mathcal{A} f | \mathcal{B} f \rangle^* = Y^*. \tag{2.3.39}$$

Oduzimanjem dobivamo

$$\langle f | [\mathcal{A}, \mathcal{B}] f \rangle = Y - Y^* \in \Im$$

pa je umnožak s $-\mathrm{i}$ realan, odnosno $-\mathrm{i}[\mathcal{A}, \mathcal{B}]$ Hermitski. **QED**

Primjer je komutator koordinate i impulsa: $-\mathrm{i}[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hbar \mathcal{I}$.

2.3.7.1 Uloga Hermitskih operatora i njihovih svojstvenih vrijednosti u QM

Operator $\mathcal{A}$ je Hermitski ako je njegova očekivana vrijednost $\langle\mathcal{A}\rangle$ realna i obrnuto. Očekivana vrijednost fizičke opservable mora biti realna jer je to srednja vrijednost mjerenja.Dakle, fizičke opservable moraju se reprezentirati samo Hermitskim operatorima.

Kako napraviti korespodenciju za veličinu koja je umnožak nekomutirajućih operatora poput $\hat{x}\hat{p_x}$, U klasičnoj fizici redosljed može biti bilo koji, dok u QM rezultat ovisi o redosljedu. Osim toga umnožak $\hat{x}\hat{p_x}$, a ni $\hat{p_x}\hat{x}$ nisu Hermitski. Rješenje je u *simetričnoj kombinaciji*

$$\widehat{(xp_x)} = \tfrac{1}{2}\left[\hat{x}\hat{p_x} + \hat{p_x}\hat{x}\right] \tag{2.3.40}$$

koja je Hermitska.

2.3.8 Operatori projekcije, mjerenje

2.3.8.1 Operatori projekcije

Kako je napomenuto, izraz poput $|h\rangle\langle h|$ djeluje na vektor stanja pa je dakle *operator*. Kad je $|h\rangle$ normiran, onda je ovaj izraz primjer *operatora projekcije – projektora*.

Def. 2.3.2 (textttProjektor)**.** Observabla je projektor za koji vrijedi

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}. \tag{2.3.41}$$

Primjer 2.3.1. Za normirani vektor $|h\rangle$, operator $\langle h|\,|h\rangle$ je projektor.

<u>Dokaz:</u>

$$\mathcal{P}^2 = |h\rangle\langle h|h\rangle\langle h| = |h\rangle\langle h| = \mathcal{P}. \tag{2.3.42}$$

$\Diamond$

Projektor izdvaja (filtrira, projicira) komponentu totalnog stanja pomoću $\mathcal{P}$, pa druga projekcija ne mijenja tu komponentu. U matričnoj reprezentaciji $\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ djeluje na vektor $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.3.43}$$

2.3.8.1.1 Projektori i mjerenje Projektori dobivaju veliku važnost iz činjenice da se mogu upotrijebiti za modeliranje procesa mjerenja.

Prije mjerenja, stanje je superpozicija različitih stanja, tj. $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$, gdje je baza $|n\rangle$, $n = 1, 2, \ldots$ CONS (kompletni ortonormirani skup). Mjerenje izdvaja samo jedno stanje, npr. $|i\rangle$. Proces mjerenja modelira se projektorom $\mathcal{P}_i = |i\rangle\langle i|$:

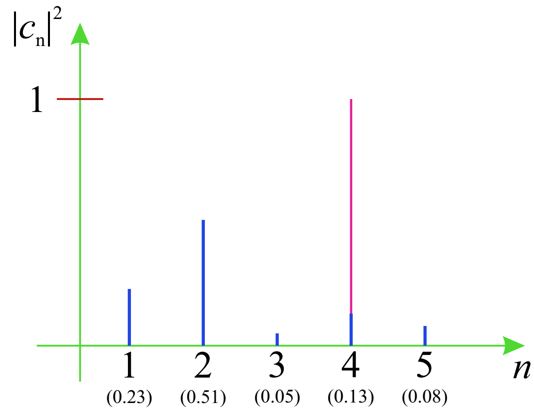
$$|\psi\rangle_{\text{prije}} = \sum_n c_n |n\rangle \rightarrow \mathcal{P}_i = (|i\rangle\langle i|)\,|\psi\rangle_{\text{prije}} = |i\rangle\langle i| \sum_n c_n |n\rangle = c_i |i\rangle\,. \tag{2.3.44a}$$

Vjerojatnost mjerenja ovog stanja dana je s $c_i^2 = |\langle i|\psi\rangle|^2$. Nakon mjerenja, opet imamo normirano stanje

$$|\psi\rangle_{\text{kraj, normirano}} = \frac{\mathcal{P}_i\,|\psi\rangle}{|\mathcal{P}_i\,|\psi\rangle|} = \frac{c_i\,|i\rangle}{|c_i|}. \tag{2.3.44b}$$

Napomena: 3. Proces mjerenja *nije* modeliran, nego samo situacija neposredno prije i nakon mjerenja.

2.3.8.1.2 Problem mjerenja Možemo se upitati koji mehanizam izabire stanje $|i\rangle$ iz superpozicije $\sum_n c_n\,|n\rangle$, a ne neko drugo stanje. Ne postoji neko zadovoljavajuće obrazloženje, pa se to naziva *problem mjerenja*. Različite interpretacije QM daju drugačije odgovore na ovaj problem.



Slika 2.1: Skica koeficijenata c_n u razvoju funkcije stanja prije mjerenja (plavo) u nakon mjerenja (crveno).

Ključno je pitanje, je li mehanizam odabiranja *u principu*. Ako jeste, mi ne znamo proces ili varijable na koje djeluje. Ovo nazivamo *skrivene varijable*. Kad bismo znali, ne bismo trebali koristiti vjerojatnosti. Druga alternativa je da takav mehanizam ne postoji. Izbor je čisto slučajan, govorimo o *mogućnosti izbora – objective chance*.

Nijedan eksperiment do sada ne podupire postojanje skrivenih varijabli, pa se priklanjamo drugoj alternativi.

2.3.8.1.3 Mjerenje i svojstvene vrijednosti Informaciju o mogućim rezultatima mjerenja možemo dobiti iz svojstvenih vrijednosti određenih operatora.

2.3.9 Veza QM i CM[9]

2.3.9.1 Poissonove zagrade i komutatori

Da bismo pronašli vezu između CM i QM pogledajmo vremensku evoluciju opservabli. U CM se vremenska evolucija dinamičke varijable A odvija po jbi gibanja danoj pomoću Poissonovih zagrada

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}, \quad \{A, B\} \equiv \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial q_j}\frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j}\frac{\partial B}{\partial q_j} \right) \tag{2.3.45}$$

Vremenska evolucija očekivane vrijednosti linearnog operatora u normaliziranom stanju $\Psi(t)$ dobivamo iz

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \Psi(t) \,|\mathcal{A}|\, \Psi(t) \rangle \,. \tag{2.3.46}$$

Derivacijom očekivane vrijednosti, korištenjem vremenski ovisne SJ

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} |\Psi(t)\rangle &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathcal{H}\,|\psi(t)\rangle \Big/^{*} \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle\Psi(t)| &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\langle\psi(t)|\,\mathcal{H}^{\dagger} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,|\langle(|\, t)\rangle\,\mathcal{H} \end{aligned} \tag{2.3.47}$$

dobivamo `Ehrenfest`*ov teorem*

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\mathcal{A}\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}\langle[\mathcal{A},\mathcal{H}]\rangle + \left\langle \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} \right\rangle.} \tag{2.3.48}$$

Uspoređivanjem klasične relacije Eq. (2.3.45) s kvantnom Eq. (2.3.48) dobivamo vezu između komutatora i odgovarajuće Poissonove zagrade

$$\frac{1}{\mathrm{i}\,\hbar}[\mathcal{A},\mathcal{B}] \to \{A, B\}_{\text{klasicno}}. \tag{2.3.49}$$

2.4 Heisenbergova relacija neodređenosti[10]

2.4.1 Schwarzova nejednakost

TEOREM 2.4.1 (Schwarzova nejednakost). Za skalarni produkt dvije valne funkcije, vrijedi `Schwarz`ova nejednakost:

$$|\langle\varphi|\psi\rangle|^2 \leq \langle\varphi|\varphi\rangle\,\langle\psi|\psi\rangle\,. \tag{2.4.1}$$

Dokaz.

$(\mathbf{S}_1)$ Za $|\varphi\rangle = 0$ nejednakost očito vrijedi.

[9] Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §3.8 str 179.
[10] Schwabl, Quantum Mechanics, §4.1, str.97(108/425).

($\mathbf{S}_2$) Za $|\varphi\rangle$ napravimo dekompoziciju vektora $|\psi\rangle$ na komponentu paralelnu i okomitu vektoru $|\varphi\rangle$: $|\psi\rangle = z\,|\varphi\rangle + |\chi\rangle$. Iz toga slijedi da je

$$\langle\varphi|\psi\rangle = z\,\langle\varphi|\varphi\rangle \to z = \frac{\langle\varphi|\psi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle},$$

Nadalje je

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle z\varphi+\chi|z\varphi+\chi\rangle = z^* z\,\langle\varphi|\varphi\rangle + \langle\chi|\chi\rangle \geq z^* z\,\langle\varphi|\varphi\rangle = \frac{|\langle\varphi|\psi\rangle|^2}{\langle\varphi|\varphi\rangle}.$$

QED

2.4.2 Opće relacije neodređenosti

Neka su dana dva hermitska operatora $\mathcal{H}_1$ i $\mathcal{H}_2$, te jedno stanje ψ. Definiramo operator $\mathcal{H}'_i$ da od operatora $\mathcal{H}_i$ oduzmemo očekivanu vrijednost u stanju ψ:

$$\mathcal{H}'_i \equiv H_i - \langle H_i\rangle = H_i - \langle\psi\,|\mathcal{H}_i|\,\psi\rangle \tag{2.4.2}$$

te zamijenimo $\mathcal{H}_i\psi,\ i=1,2$ u Schwarzovu nejednakost

$$\langle\mathcal{H}'_1\psi|\mathcal{H}'_1\psi\rangle\,\langle\mathcal{H}'_2\psi|\mathcal{H}'_2\psi\rangle \geq |\langle\mathcal{H}'_1\psi|\mathcal{H}'_2\psi\rangle|^2\,. \tag{2.4.3a}$$

Upotrijebimo hermetičnost operatora

$$\left\langle\psi\left|{\mathcal{H}'_1}^2\right|\psi\right\rangle\left\langle\psi\left|{\mathcal{H}'_2}^2\right|\psi\right\rangle \geq |\langle\psi\,|\mathcal{H}'_1\mathcal{H}'_2|\,\psi\rangle|^2\,. \tag{2.4.3b}$$

Napravimo dekompoziciju produkta u hermitski i antihermitski dio:

$$\mathcal{H}'_1\mathcal{H}'_2 = \tfrac{1}{2}\,\{\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2\} + \tfrac{1}{2}\,[\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2],$$

gdje je

$$\{\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2\} = \mathcal{H}'_1\mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_2\mathcal{H}'_1, \quad [\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2] = \mathcal{H}'_1\mathcal{H}'_2 - \mathcal{H}'_2\mathcal{H}'_1$$

prvi hermitski a drugi antihermitski

$$\{\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2\}^\dagger = \{\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2\}; \quad [\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2]^\dagger = -[\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2].$$

Očekivana vrijednost hermitskog operatora je realna, a antihermiskog imaginarna. Dekompozicija operatora dovodi do dekompozicije u realni i imaginarni dio

$$|\langle\psi\,|\mathcal{H}'_1\mathcal{H}'_2|\,\psi\rangle|^2 = \tfrac{1}{4}\,\left(\langle\psi\,|\{\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2\}|\,\psi\rangle\right)^2 + \tfrac{1}{4}\,|\langle\psi\,|[\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2]|\,\psi\rangle|^2 \tag{2.4.4}$$

Kako je čekivana vrijednost operatora obični broj, imamo

$$[\mathcal{H}'_1,\mathcal{H}'_2] = [\mathcal{H}_1,\mathcal{H}_2]$$

te iz Eq. (2.4.4)

$$\left|\left\langle \psi \left| \mathcal{H}_1' \mathcal{H}_2' \right| \psi \right\rangle\right|^2 \geq \tfrac{1}{4} \left|\left\langle \psi \left| [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2] \right| \psi \right\rangle\right|^2 . \tag{2.4.5}$$

Neodređenost Δa definira se kao

$$(\Delta a)^2 = (a - \langle a \rangle)^2 \rightarrow (\Delta \mathcal{A})^2 = \left\langle \psi \left| (\mathcal{A} - \langle \mathcal{A} \rangle)^2 \right| \psi \right\rangle \tag{2.4.6}$$

pa je

$$\Delta \mathcal{H}_i = \langle \psi \left| (\mathcal{H}_i - \langle \mathcal{H}_i \rangle) \right| \psi \rangle = \langle \psi \left| \mathcal{H}_i' \right| \psi \rangle . \tag{2.4.7}$$

Produkt neodređenosti dobivamo iz Eq. (2.4.3b), Eq. (2.4.5) i (2.4.7)

$$\boxed{\Delta \mathcal{H}_1 \Delta \mathcal{H}_2 \geq \tfrac{1}{2} \left| \langle [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2] \rangle \right|}. \tag{2.4.8}$$

Ova nejednakost reprezentira opću formulaciju *Heisenbergove relacije* za nekomutirajuće operatore. Specijalni slučaj je relacija neodređenosti za koordinatu i impuls:

$$\mathcal{H}_1 = \hat{x}_i,\ \mathcal{H}_2 = \hat{p}_j \rightarrow \Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}. \tag{2.4.9}$$

2.4.2.1 Uvjet da produkt neodređenosti ima minimum

U Schwarzovoj nejednakosti, jednakost je kad vrijedi

$$\mathcal{H}_2 \psi = z \mathcal{H}_1 \psi \tag{2.4.10}$$

odnosno kad očekivana vrijednost antikomutatora nestaje

$$\langle \psi \left| H_1' H_2' \right| \psi \rangle + \langle \psi \left| H_2' H_1' \right| \psi \rangle = 0.$$

Zamjena u Eq. (2.4.10) vodi do

$$0 = \langle \psi \left| H_1' z H_1' \right| \psi \rangle + \langle \psi | z H_1' H_1' \psi \rangle = \langle H_1' \psi | z H_1' \psi \rangle + \langle z H_1' \psi | H_1' \psi \rangle = (z + z^*) \langle H_1' \psi | H_1 \psi \rangle ,$$

tj. z mora biti čisto imaginaran. Opet zamijenimo u Eq. (2.4.10) pa dobivamo uvjet minimizacije neodređenosti produkta $\Delta H_1 \Delta H_2$

$$H_2' \psi = \mathrm{i}\, \lambda H_1' \psi, \quad \lambda \in \mathbb{R}. \tag{2.4.11}$$

Za operatore $H_1 = x$ i $H_2 = p$, rezultirajuća diferencijalna jednadžba je

$$\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle \right) \psi = \mathrm{i}\, \lambda (x - \langle x \rangle) \psi \tag{2.4.12}$$

Rješenje ove diferencijalne jednadžbe je Gaussov valni paket. U početnom trenutku ima minimalnu neodređenost produkta. Ovisno o potencijalu, disperzira, pa umnožak $\Delta x \Delta p$ više nije minimalan. Iznimka je harmonijski oscilator koji tvori minimalne valne pakete koji koincidiraju s koherentnim stanjima i ostaju minimalni tijekom vremena.

Poglavlje 3

Postulati kvantne teorije[1][2]

3.1 Uvod[3]

Formalizam QM zasniva se na brojnim postulatima. Ti su postulati zasnovani na širokom rangu eksperimentalnih opažanja.

Postulati se ne mogu izvesti. Oni samo reprezentiraju minimalni skup pretpostavki potrebnih za razvoj teorije QM. Njihova valjanost ne može se odrediti direktno. Potrebno je načiniti teoriju zasnovanu na njima. Ako teorija radi, postulati su valjani. Kvantna teorija ne samo da radi, ona radi ekstremno dobro.

3.2 Osnovni postulati QM

U skladu s klasičnom mehanikom stanje čestice u bilo koje vrijeme određeno je s dvije osnovne dinamičke varijable: položajem $\vec{r}(t)$ i impulsom $\vec{p}(t)$. Sve druge fizikalne veličine mogu se izračunati u terminima tih varijabli. Nadalje, znajući vrijednosti tih varijabli u trenutku t, mogu se izračunati njihove vrijednosti u nekom kasnijem trenutku pomoću jednadžbi gibanja.

Postulat 3.2.1 (Stanje sistema). [Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*:] Stanje fizičkog sistema specificirano je u svakom trenutku t vektorom stanja $|\psi(t)\rangle$ u Hilbertovu prostoru. $|\psi(t)\rangle$ sadrži sve potrebne informacije o sistemu. Bilo koja superpozicija vektora stanja također je vektor stanja.

[Schwabl, *Quantum Mechanics*:] Stanje je opisano valnom funkcijom $\Psi(\vec{x}, t)$. Vjerojatnost nalaženja čestice u trenutku t na položaju $\vec{x}$ u volumnom elementu d^3x dano je s $|\Psi(\vec{x}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3x$

Postulat 3.2.2 (Opservable i operatori)**.** Opservable su reprezentirane Hermitskim operatorom $\mathcal{A}, \ldots$. Funkcije od opservabli reprezentirane su odgovarajućim funkcijama operatora.

[1] Schwabl, *Quantum Mechanics*, §2.6, str 28., §2.9.4, str. 40(52/425).
[2] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, §3, str. 157.
[3] Zettili, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*.

Postulat 3.2.3. Kvantno mehanički operatori pridruženi su fizikalno mjerljivim veličinama (*opservablama*) klasične mehanike.

Postulat 3.2.4 (Mjerenja i eigenvalues operatora)**.** Očekivana vrijednost opservable reprezentirane operatorom $\mathcal{A}$ u stanju $\Psi(\vec{x}, t)$ dana je s

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \psi | \mathcal{A} \psi \rangle = \langle \psi \left| \mathcal{A} \right| \psi \rangle = \int \mathrm{d}^3 x \Psi^*(\vec{x}, t) \mathcal{A} \Psi(\vec{x}, t).$$

Postulat 3.2.5 (Vremenska promjena sistema)**.** Vremenska evolucija stanja dana je Schrödingerovom jbom

$$\mathrm{i}\,\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi, \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}).$$

Postulat 3.2.6. Ako se mjerenjem operatora $\mathcal{A}$ nađe vrijednost a_n, valna funkcija se mijenja u odgovarajuću svojstvenu funkciju ψ_n.

Iz postulata 3.2.2 i 3.2.4 slijedi da su jedini mogući rezultati mjerenja opservable svojstvene vrijednosti odgovarajućeg operatora, a vjerojatnost je dana s $|c_n|^2$, gdje su c_n koeficijenti u razvoju od $\psi(\vec{x})$ po svojstvenim funkcijama operatora $\mathcal{A}$. Specijalno, $|\psi(\vec{x})|^2$ je gustoća vjerojatnosti položaja.

3.3 Napomene

Napomena: 4. Ako se klasičnoj veličini a pridruži operator $\mathcal{A}$, onda potencije zadovoljavaju $a^n \to \mathcal{A}^n$.

Napomena: 5. Operatori koji odgovaraju opservablama trebaju biti hermitski.

Napomena: 6. Fizikalna veličina koju mjerimo (također se zove *dinamička varijabla*) zove se *opservabla*. Razlikujemo je od operatora koji je reprezentira. Obično se termin 'opservabla' koristi umjesto Hermitskog operatora koji posjeduje kompletni skup svojstvenih funkcija.

Napomena: 7. Eksperimentalno, u principu, se srednja vrijednost opservable određuje na sljedeći način. Prvo se pripremi veliki broj, recimo N, identičnih sistema, svi u istom stanju $\psi(x)$. Mjerenjem se dobiva rang mjerenih vrijednosti. Eksperimentalna vrijednost observable je suma mjerenih vrijednosti podijeljena s N.

Poglavlje 4

Schrödingerova jednadžba

Schrödingerova jednadžba valjana je u nerelativističkom slučaju i dozvoljava valna rješenja. Ona opisuje dinamiku kvantnog sistema preko vremenskog razvoja valne funkcije.

4.1 Prema Schrödingerovoj jednadžbi[1]

Koristimo nerelativističku vezu između energije i impulsa

$$E = \frac{p^2}{2m}. \tag{4.1.1a}$$

Iz `de Broglie`vih relacija[2]

$$E = \hbar\omega, \quad p = \hbar k \tag{4.1.1b}$$

dobivamo *disperzijsku relaciju*[3]

$$\omega = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \tag{4.1.1c}$$

Pretpostavimo da su ravni valovi $\psi = \psi_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}$ rješenja Schrödingerove diferencijalne jednadžbe i da je diferencijalna jednadžba linearna. Deriviramo ravni val po t i dvaput po x:

$$\begin{aligned} \partial_t \psi &= -\,\mathrm{i}\,\omega\psi_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t})\\ \partial_x^2 \psi &= -k^2\omega\psi_0\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t}). \end{aligned} \tag{4.1.2}$$

Uveli smo kratice:

$$\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}, \quad \partial_x = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \partial_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \text{ itd.} \tag{4.1.3}$$

---

[1] Pade, Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals, ch 1, str. 3.

[2] Simbol h uveo je `Max Planck` 1900. godine ('Hilfsvariable'). Oznaku $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054572 \times 10^{-34}$ Js vjerojatno je prvi upotrijebio `Paul A. M. Dirac`.

[3] Termin 'disperzijska relacija' znači relaciju između između ω i k, odnosno između E i p. Disperzija označava ovisnost brzine vala u ovisnosti o valnoj duljini ili frekvenciji, što općenito vodi do toga da valni paket sastavljen od različitih valnih duljina diverigira (disperzira) tijekom vremena.

Uvrstimo u disperzijsku relaciju (4.1.1c)

$$\begin{aligned}\omega = \frac{1}{-\mathrm{i}\,\psi}\partial_t\psi = \frac{\hbar}{2m}k^2 = \frac{\hbar}{2m}\left(-\frac{1}{\psi}\partial_x^2\psi\right)\\ \rightarrow \mathrm{i}\,\partial_t\psi = -\frac{\hbar}{2m}\partial_x^2\psi\\ \rightarrow \boxed{\mathrm{i}\,\hbar\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi}\end{aligned} \tag{4.1.4}$$

U 3D

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi. \tag{4.1.5}$$

Ovo je *slobodna vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba*. Za gibanje *kvantnog objekta* u polju s potencijalnom energijom U, u analogiji s klasičnom energijom $E = \frac{p^2}{2m} + U$, *(opća) vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba je*

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + U\psi \tag{4.1.6a}$$

ili u 3D sa svim detaljima

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t). \tag{4.1.6b}$$

Vidljivo je da je SJ *linearna* u ψ

Napomene u vezi s $\psi(\vec{r},t)$ koju zovemo *valnom funkcijom, funkcijom stanja, psi funkcijom*:

($\boldsymbol{\psi}_1$) Iako se piše da funkcija ovisi o $(\vec{r},t)$, one su uvijek u kombinaciji $\vec{k}\cdot\vec{r}$ i ωt, jer eksponent treba biti bez jedinica.

($\boldsymbol{\psi}_2$) Iako valna funkcija u klasičnoj fizici ima jasno fizikalno značenje, ova funkcija *nema direktno fizikalno značenje* .

4.2 Osobine SJ[4]

(**SJ**$_1$) SJ je *linearna* u ψ. To znači da vrijedi *princip superpozicije*. Posljedica je da su funkcije ψ i $c\psi$ fizikalno ekvivalentne, ili preciznije, *moraju* biti fizički ekvivalentne.

SJ uvijek ima trivijalno rješenje $\psi = 0$ koje ne opisuje fizikalno rješenje. Dakle, ako je fizički sistem opisan s trivijalnim rješenjem, znači da to stanje ne postoji.

(**SJ**$_2$) SJ je diferencijalna jednadžba *prvog reda po vremenu*. Znači, da je za dani početni uvjet $\psi(\vec{r},t=0)$ valna funkcija $\psi(\vec{r},t)$ određena za *sva* vremena. Drugim riječima, vremenska evolucija od $\psi(\vec{r},t)$ nije stohastički proces, već je definirana jedinstveno za sva prošla i buduća vremena.

[4]Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, sec: 3.1, str. 29.

(**SJ**$_3$) SJ je diferencijalna jednadžba *drugog reda po prostornim koordinatama*. To znači da rješenje mora zadovoljavati određene *rubne uvjete*.

(**SJ**$_4$) SJ određuje moguće rezultate mjerenja, ali ne i koji rezultat će biti realiziran pri stvarnom mjerenju.

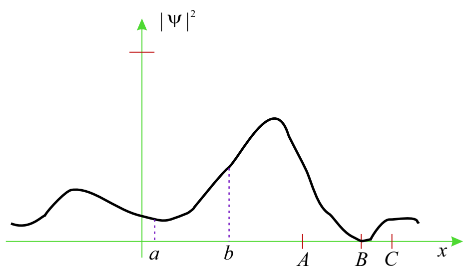
Mogućnost superpozicije je svojstvo *vektorskog prostora* $\mathbb{V}$. Vidljivo je da rješenja SJ razapinju vektorski prostor nad poljem kompleksnih brojeva

4.3 Statistička interpretacija[5]

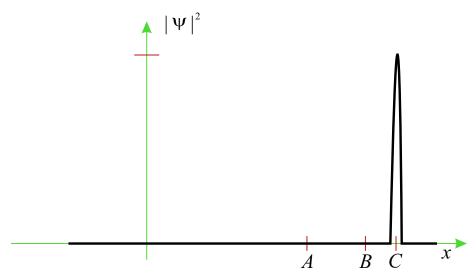
Kakvo je fizikalno značenje valne funkcije te što možemo raditi s njom kad je jednom dobijemo? Napokon, *čestica* je lokalizirana u točki, dok je valna funkcija protegnuta u prostoru (funkcija od x u nekom trenutku t). Odgovor je u `Born`-ovoj *statističkoj interpretaciji* valne funkcije, koja kaže da kvadrat apsolutne vrijednosti valne funkcije daje *vjerojatnost* nalaženja čestice u točki x u trenutku t, ili preciznije

$$\boxed{\int_a^b |\psi(x,t)|^2 \, \mathrm{d}x = \text{vjerojatnost nalaženja čestice između } a \text{ i } b \text{ u trenutku } t}\,. \tag{4.3.1}$$

Vjerojatnost je *površina* ispod grafa od $|\psi|^2$.



Slika 4.1: Tipična valna funkcija. Osjenčani dio predstavlja vjerojatnost nalaženja čestice između a i b. Čestica će se vjerojatno naći oko A, a vjerojatno neće oko B.



Slika 4.2: Kolaps valne funkcije: graf od $|\psi|^2$ neposredno nakon mjerenja koje je pronašlo česticu u točki C.

Statistička interpretacija uvodi *neodređenost* u kvantnu mehaniku, čak i kad znamo sve o čestici, tj. njenu valnu funkciju. QM daje samo *statističku* informaciju o *mogućim* rezultatima. Pretpostavimo da smo mjerenjem našli česticu u točki C. *Pitanje* je gdje je čestica bila neposredno prije mjerenja? Postoji nekoliko plauzibilnih odgovora na ovo pitanje.

[5] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, str.2–14/484, §1.2.

($\mathbf{S}_1$) *Stvarni položaj*: Čestica je bila u C. Taj odgovor je zagovarao `Einstein`. Naravno, ako je to istina, QM je *nepotpuna* teorija, jer ako je čestica stvarno bila u C, QM nije u mogućnosti reći to. Ovaj pristup kaže da neodređenost nije u prirodi stvari, već je to rezultat našeg neznanja. `d‘Espagnat`:

> položaj čestice nikad nije bila neodređena, ali je nepoznat eksperimentatoru.

Evidentno, ψ nije cijela priča, postoje neke druge informacije *skrivene varijable* za potpuni opis čestice.

($\mathbf{S}_2$) *Ortodoksno stanovište Čestica nija bila nigdje.* Samo mjerenje prisiljava česticu da se nađe u C. `Jordan`:

> Opažanje ne samo da poremeti ono što se mjeri, ono proizvodi, prisiljava česticu da se nađe na određenom položaju. To je tzv. *Kopenhagenska interpetacija* — `Bohr` i sljedbenici.

($\mathbf{S}_3$) *Agnostičko stajalište*: *Odbija odgovoriti.* Nije glupo kao što izgleda. Kakva smisla ima pretpostavljati gdje se čestica nalazi prije, kad ne možemo to znati? `Pauli`:

> Ne moramo zamarati um o problemima koje ne možemo riješiti. Kao na odgovor na drevno pitanje o tome koliko anđela stane na vrh igle.

Godine 1964 `John Bell` iznenadio je fizičare pokazavši da postoji *opažajna* razlika ima li ili nema čestica precizni položaj prije mjerenja. Za sada eksperimenti potvrđuju Ortodoksno stanovište. Čestica jednostavno nema precizni položaj prije mjerenja, mjerenje stvara specifični rezultat ograničen statistikom valne funkcije.

Napravimo li *drugo* mjerenje neposredno nakon prvog, svi se slažu da će rezultat biti isti kao kod prvog mjerenja. Po ortodoksnom stajalištu, prvo mjerenje radikalno mijenja valnu funkciju, koja je sada s oštrim vrhom oko C, slika 4.2. Kažemo da je funkcija *kolapsirala* prilikom mjerenja.

Uloga mjerenja u QM je kritična i bizarna da se možemo pitati što konstituira mjerenje. `Bohr`: interakcija između mikroskopskog (kvantog) sistema i makroskopskog (klasičnog) mjernog aparata. `Heisenberg`: karakterizira ga napuštanje permanentnog snimanja. `Wigner`: uključuje svjesnog promatrača.

4.4 Vjerojatnost i statistika

4.4.1 Diskretne varijable

Vjerojatnost da se neki događaj j desi označavat ćemo s $P(j)$. Zbroj svih vjerojatnosti jednaka je jedan – sigurno će se neki događaj iz skupa mogućih događaja desiti:

$$\sum_{j=0}^{n} P(j) = 1. \tag{4.4.1}$$

Srednja vrijednost (aritmetička sredina) je

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n}, \tag{4.4.2}$$

odnosno srednja vrijednost neke *funkcije* f od j dana je s

$$\boxed{\langle f(j) \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} f(j)P(j).} \tag{4.4.3}$$

Širinu distribucije opisuje *varijanca* σ^2 i *standardna devijacija* σ. *Varijanca* je srednja vrijednost kvadrata razlike srednje vrijednosti od svake pojedine vrijednosti:

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \left\langle (\Delta j)^2 \right\rangle = \sum (\Delta j)^2 P(j) = \sum (j - \langle j \rangle)^2 P(j) \\
&= \sum j^2 P(j) - 2 \langle j \rangle \sum j P(j) + \langle j \rangle^2 \sum P(j) \\
&= \langle j \rangle^2 - 2 \langle j \rangle \langle j \rangle + \langle j \rangle^2 \\
\sigma^2 &= \left\langle j^2 \right\rangle - \langle j \rangle^2 .
\end{aligned} \tag{4.4.4}$$

Korijen je standardna devijacija

$$\boxed{\sigma = \sqrt{\left\langle j^2 \right\rangle - \langle j \rangle^2}}. \tag{4.4.5}$$

4.4.2 Kontinuirane varijable

Kod kontinuiranih varijabli trebamo razdijeliti područje na *infinitezimalne intervale*. Vjerojatnost će biti proporcionalna veličini intervala

$$[\text{vjerojatnost da događaj biti između } x \text{ i } x + \mathrm{d}x] = \rho(x)\ \mathrm{d}x. \tag{4.4.6}$$

Faktor proporcionalnosti $\rho(x)$ naziva se *gustoća vjerojatnosti*. Vjerojatnost da je x između a i b (*konačni* interval dana je integralom

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x)\ \mathrm{d}x. \tag{4.4.7}$$

Veličine definirane za diskretne varijable sad su

$$1 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)\ \mathrm{d}x, \tag{4.4.8a}$$

$$\langle x \rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\rho(x)\ \mathrm{d}x, \tag{4.4.8b}$$

$$\langle f(x) \rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(x)\rho(x)\ \mathrm{d}x, \tag{4.4.8c}$$

$$\sigma^2 \equiv \left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 . \tag{4.4.8d}$$

4.5 Normalizacija

Vraćamo se statističkoj interpretaciji valne funkcije, koja kaže da je $|\psi(x,t)|^2$ gustoća vjerojatnosti nalaženja čestice u točki x u trenutku t. Slijedi da je integral po cijelom prostoru 1, tj. čestica mora negdje biti:

$$\boxed{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2\ \mathrm{d}x = 1}. \tag{4.5.1}$$

Ovaj zahtjev ostvarujemo *normiranjem* valne funkcije — moguće ga je ostvariti jer ako je ψ rješenje SJ onda je i $C\psi$ rješenje. Dakle ako je kvadrat norme funkcije ψ:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2\ \mathrm{d}x = |N|^2 \tag{4.5.2}$$

onda je normirana funkcija koja zadovoljava SJ:

$$\phi = \frac{\psi}{|N|} \rightarrow \int\limits_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x,t)|^2\ \mathrm{d}x = .\frac{1}{|N|^2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2\ \mathrm{d}x = \frac{1}{|N|^2} \cdot |N|^2 = 1. \tag{4.5.3}$$

Vidimo da normalizacija određuje *modul* kompleksnog broja N: *faza* ostaje neodređena – ona ne nosi nikakvo fizikalno značenje.

Za neka rješenja SJ integral (norma) je *beskonačan*, pa ne možemo naći faktor s kojim treba podijeliti valnu funkciju da je normiramo. Isto je s trivijalnim rješenjem $\psi \equiv 0$. Takva *nenormalizabilna* rješenja ne mogu reprezentirati česticu. Fizikalna stanja su samo *kvadratno – integrabilna* rješenja SJ.[6]

[6]Evidentno ψ mora ići prema nuli brže od $1/\sqrt{x}$ kad $x \to \pm\infty$.

TEOREM 4.5.1. Valna funkcija koja je normirana u trenutku $t=0$, ostaje normirana i tijekom vremena t.

Dokaz. Počinjemo s

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x \tag{4.5.4a}$$

Zapazite promjenu od *totalne derivacije* na lijevoj strani, koja ovisi samo o vremenu, do *parcijalne derivacije* na desnoj strani, jer integrand $|\psi(x,t)|^2$ ovisi o x i o t. Vrijedi:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2=\frac{\partial\psi^*\psi}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi. \tag{4.5.4b}$$

SJ i njena konjugirana

$$\begin{aligned}\frac{\partial\psi}{\partial t}&=\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}U\psi\\ \frac{\partial\psi^*}{\partial t}&=-\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}+\frac{\mathrm{i}}{\hbar}U\psi^*\end{aligned} \tag{4.5.4c}$$

pa je

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2=\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\psi\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\right]. \tag{4.5.4d}$$

Sad je integral Eq. (4.5.4a)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}. \tag{4.5.4e}$$

Kako ψ nestaje kad $x\to\pm\infty$ (inače funkcija ne bi bila renormalizabilna), vrijedi

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x=0 \tag{4.5.4f}$$

pa je integral konstantan, tj. ako je ψ normirana u $t=0$, ostaje normirana i u svakom trenutku kasnije.

QED

4.6 Impuls

[7] Za česticu u stanju ψ, očekivana vrijednost od x je

$$\boxed{\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}x\,|\psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x}. \tag{4.6.1}$$

[7] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §1.5, str 15(27/484).

Što to znači? Kad prvi put mjerimo položaj, valna funkcija će kolapsirati oko dobivene vrijednosti, a sljedeća mjerenja će ponoviti prvi rezultat. Dakle, mjerenjem položaja više puta uzastopce neće dati srednju (očekivanu) vrijednost Eq. (4.6.1). Mjerimo li položaj mnoštva čestica koje se sve nalaze u stanju ψ, dobit ćemo vrijednost $\langle x\rangle$. To znači da moramo naći način da vratimo česticu u originalno stanje (prije mjerenja) ili da pripremimo cijeli *ansambl* čestica u istom stanju, te mjerimo položaje svake od njih; tada će $\langle x\rangle$ biti *srednja vrijednost tih rezultata*. Ukratko, *očekivana vrijednost je srednja vrijednost ponovljenih mjerenja na ansamblu identično pripremljenog sistema.*

Sad želimo vidjeti kako se brzo čestica giba.

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = \int x\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi\right|^2\,\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\int x\frac{\partial}{\partial x}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\,\mathrm{d}x. \tag{4.6.2a}$$

Integracija po dijelovima daje

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2m}\int\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi\right)\,\mathrm{d}x = -\frac{\mathrm{i}\,\hbar}{m}\int\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}\,\mathrm{d}x. \tag{4.6.2b}$$

jer je

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(\psi^*\psi) - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

a integral od prvog člana nestaje. Ovo je brzina *očekivane vrijednosti* od x, što nije brzina *čestice*. U QM čak i ne znamo što *znači* brzina: čestica nema dobro definiran položaj, pa niti brzinu. Tako ćemo samo postulirati

Postulat 4.6.1. Očekivana vrijednost brzine jednaka je vremenskoj derivaciji očekivane vrijednosti položaja:

$$\langle v\rangle = \frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t}. \tag{4.6.3}$$

Obično se umjesto s brzinom radi s *impulsom*:

$$\boxed{\langle p\rangle = m\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = -\,\mathrm{i}\,\hbar\int\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\,\mathrm{d}x}. \tag{4.6.4}$$

Ove očekivane vrijednosti napisat ćemo malo drugačije

$$\langle x\rangle = \int\psi^*\cdot x\cdot\psi\,\mathrm{d}x, \tag{4.6.5a}$$

$$\langle p\rangle = \int\psi^*\cdot\left(-\,\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\cdot\psi\,\mathrm{d}x \tag{4.6.5b}$$

$$\tag{4.6.5c}$$

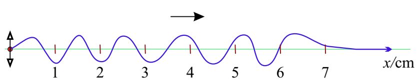
Kažemo da *operator* x 'reprezentira' položaj, a operator $-\,\mathrm{i}\,\hbar\partial_x$ 'reprezentira' impuls u QM; da izračunamo očekivanu vrijednost operator stavimo u 'sendvič' između ψ^* i ψ te integriramo.

Isto tako za druge veličine iz klasične mehanike koje su izražene pomoću položaja i impulsa, njihovu očekivanu vrijednost dobijemo zamjenom s operatorima te ga stavimo između ψ^* i ψ i integriramo:

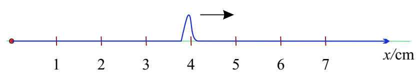
$$\langle Q(x,p)\rangle = \int\psi^* Q\left(x, -\,\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi\,\mathrm{d}x. \tag{4.6.6}$$

4.7 Relacije neodređenosti[8]

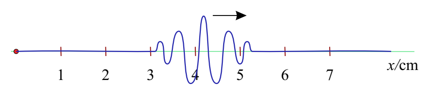
Zamislite da stvorite val na konopcu, 4.3. Ako vas netko upita 'Gdje je točno val?', bit ćete u nedoumici, oni nije ni na kojem mjestu — prostire se preko duljine L. No ako vas upita za *valnu duljinu*, dat ćete razumni odgovor. Suprotno, zatresete li kratko konopac (slika 4.4), za položaj vala dat ćete razumni odgovor, ali nećete znati valnu duljinu. Naravno, možete nacrtati i međuslučaj, u kojem je položaj donekle definiran, a isto tako i samo donekle je određena valna duljina. Što bolje definiramo položaj, nepreciznija je valna duljina i obratno. Ovo strogo definira teorem iz Fourierove analize.



Slika 4.3: Val s dosta dobro definiranom valnom duljinom, ali loše definiranim položajem.



Slika 4.4: Val s dobro definiranim položajem, ali loše definiranom valnom duljinom.



Slika 4.5: Prilično dobro lokaliziran val s prilično dobro definiranom valnom duljinom.

To je primjenjivo na sve valne fenomene, pa i na QM valnu funkciju. Valna duljina od ψ vezana je s *impulsom* `de Broglie`vom formulom

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \tag{4.7.1a}$$

Tako je proširenje *valne duljine* povezano s proširenjem *impulsa*, ili općenitije možemo reći da što preciznije odredimo položaj čestice, nepreciznije određujemo impuls. Kvantitativno

$$\boxed{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}}, \tag{4.7.1b}$$

gdje su σ standardne devijacije. Ovo je čuvena `Heisenberg`ova *relacija neodređenosti*

4.8 Vremenski neovisna SJ

Našli smo rješenje *slobodne* (s $U = 0$) SJ. Za nenestajuću potencijalnu energiju ne postoji analitičko opće rješenje u svim slučajevima. Često se moraju koristiti aproksimacije ili numeričke metode.

Ako je potencijalna energija neovisna o vremenu

$$U(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) \tag{4.8.1}$$

moguće je napraviti separaciju te dobivamo *stacionarnu* ili vremenski neovisnu SJ.

Metoda separacije: odvojimo varijable pretpostavkom

$$\psi(\vec{r}, t) = T(t)\phi(\vec{r}) \tag{4.8.2}$$

[8] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §1.6, str 18(30/484).

i uvrstimo u SJ

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\dot{T}}{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\phi}\vec{\nabla}^2\phi + U(r). \tag{4.8.3a}$$

Obje strane trebaju biti ista konstanta – (iz fizikalnih jedinica) energija koju tek treba odrediti. Tako je lijeva strana

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\dot{T}}{T} = E = \hbar\omega. \tag{4.8.3b}$$

Rješenje je

$$T(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\omega t} \tag{4.8.3c}$$

ili

$$\psi(\vec{r},t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\omega t}\,\phi(\vec{r}). \tag{4.8.3d}$$

Energija E treba biti realni broj, jer bi inače rješenje bilo nefizikalno – za $t \to \infty$ ili $t \to -\infty$ išlo bi u beskonačnost, odnosno ne bi bilo ograničeno.

Vremenski neovisnu (stacionarnu) SJ dobivamo uvrštavanjem ovog rješenja u SJ

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\phi(\vec{r}) + U(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})}. \tag{4.8.4}$$

Moguće vrijednosti energije E nisu još definirane.

Izraz koji se pojavljuje na desnoj strani zove se *Hamiltonijanom* odnosno *Hamiltonovim operatorom*:

$$\boxed{\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})}. \tag{4.8.5}$$

Dakle, SJ možemo napisati kao

$$\boxed{\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi}. \tag{4.8.6}$$

Zapazite da je ovaj oblik Hamiltonijana samo jedan (najjednostavniji) mogući oblik. Druge formulacije sadrže vektorske potencijale ili opisuju relativističko rješenje.

Matematički, jednadžba Eq. (4.8.6) je problem svojstvene vrijednosti. Ovdje je H operator, a E svojstvena vrijednost. Primijeniti operator na funkciju znači manipulirati funkcijom na zadani način. Operator je preslikavanja između dva vektorska prostora. Preslikavanje s vektorskog prostora na skalarno polje naziva se *funkcionalom*. Za razliku od operatora, domena funkcije je skup brojeva. Svojstvenu funkciju operatora zovemo i *svojstvenim vektorom, eigenvector* kad želimo naglasiti da je to element vektorskog prostora. Skup svih svojstvenih vrijednosti nazivamo *spektar*; spektar sadrži konačno ili beskonačno elemenata. Svojstvene vrijednosti mogu bit prebrojive (*diskretni spektar*) ili neprebrojive (*kontinuirani spektar*); spektar može sadržavati i jednu i drugu komponentu.

Ako postoje dvije ili više linearno nezavisne svojstvene funkcije za istu svojstvenu vrijednost, govorimo o *degeneraciji*. Svojstvena vrijednost naziva se n–puta degenerirana, gdje je *n stupanj degeneracije*. Degeneracija je posljedica simetrije, a može se ukloniti malim 'operatorom smetnje'.

4.8.1 Osobine rješenja vremenski neovisne SJ

[9] Iako većina SJ nije separabilna, važnost vremenski neovisne SJ je velika:

(**SR**$_1$) Rješenja vremenski neovisne SJ su *stacionarna stanja*. Iako sama funkcija

$$\psi(x,t) = \psi(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,Et/\hbar} \tag{4.8.7a}$$

ovisi o vremenu, *gustoća vjerojatnosti* $|\psi(x,t)|^2$ ne ovisi.

Isto to vrijedi za očekivanu vrijednost dinamičke varijable — *Svaka očekivana vrijednost je konstantna u vremenu, pa možemo izostaviti vremenski dio*

$$\langle \mathcal{Q}(x,p)\rangle = \int \psi^* \mathcal{Q}\left(x, -\mathrm{i}\,\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi\ \mathrm{d}x. \tag{4.8.7b}$$

(**SR**$_2$) Ta stanja imaju *određenu ukupnu energiju.* U klasičnoj mehanici, ukupna je energija *Hamiltonijan*, a u QM je to *Hamiltonov operator* dobiven kanonskom supstitucijom $p \to \hat{p} = -\mathrm{i}\,\hbar\partial_x$:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \tag{4.8.8a}$$

Vremenski neovisna SJ

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \tag{4.8.8b}$$

a očekivana vrijednost ukupne energije (hamiltonijana)

$$\langle\mathcal{H}\rangle = \int \psi^*\mathcal{H}\psi\ \mathrm{d}x = E\int |\psi|^2\ \mathrm{d}x = E. \tag{4.8.8c}$$

Vrijedi i

$$\left\langle\mathcal{H}^2\right\rangle = E^2. \tag{4.8.8d}$$

Pa je varijanca od $\mathcal{H}$

$$\sigma_H^2 = \left\langle H^2\right\rangle - \langle H\rangle^2 = E^2 - E^2 = 0. \tag{4.8.8e}$$

Dakle, svaki član uzorka mora imati istu vrijednost. *Zaključak: svako mjerenje ukupne energije daje vrijednost E*

(**SR**$_3$) Opće rješenje je *linearna kombinacija* – *superpozicija* posebnih, separiranih rješenja. Vremenski neovisna SJ daje beskonačni skup rješenja $(\psi_1(x), \psi_2(x), \dots)$ svako s pridruženom vrijednosti energije $(E_1, E_2, \dots)$; dakle za svaku dozvoljenu energiju imamo različite valne funkcije

$$\Psi_i(x,t) = \psi_i(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_i t/\hbar},\ i = 1, 2, \dots.$$

Dakle kad nađemo partikularna rješenja, opće rješenje je oblika

$$\Psi(x,t) = \sum c_n\psi_n(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar}. \tag{4.8.9}$$

Konstante C_n, koje su iste u vremenski ovisnoj i neovisnoj SJ, dobivamo iz početnih uvjeta.

[9] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §2.1, str. 26.

Primjer 4.8.1. Pretpostavimo da se čestica u početnom trenutku nalazi u stanju koje je linearna kombinacija dva stacionarna stanja:

$$\Psi(x,0) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x),$$

gdje su konstante i stanja realni. Nađite gustoću vjerojatnosti i opišite gibanje.

rj. Valna funkcija u trenutku t je

$$\Psi(x,t) = c_1\psi_1(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_1 t/\hbar} + c_2\psi_2(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_2 t/\hbar},$$

s energijama $E_{1,2}$. Gustoća vjerojatnosti je

$$\begin{aligned} |\Psi(x,t)|^2 &= \left(c_1\psi_1(x)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,E_1 t/\hbar} + c_2\psi_2(x)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,E_2 t/\hbar}\right)\left(c_1\psi_1(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_1 t/\hbar} + c_2\psi_2(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_2 t/\hbar}\right) \\ &= c_1^2\psi_1^2 + c_2^2\psi_2^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2\cos\left[(E_2-E_1)t/\hbar\right]. \end{aligned} \tag{4.8.10}$$

Evidentno, gustoća vjerojatnosti oscilira sinusoidalno kutnom frekvencijom $(E_2 - E_1)/\hbar$' očito to nije stacionarno stanje. Linearna kombinacija stanja (s različitim energijama) stvara gibanje.

♢

Problem 4.8.1. Dokažite sljedeće teoreme:

TEOREM 4.8.1 (Prob2.1a). Za normirana rješenja, konstanta E mora biti realna. `ZK:` Što je s: svojstvene vrijednosti hermitskih operatora (opservabli) su realne?

Dokaz. Neka je $E = E_0 + \mathrm{i}\,\Gamma$, $E_0, \Gamma \in \mathbb{R}$. Valna funkcija je tada

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_0+\mathrm{i}\,\Gamma)t/\hbar} = \psi(x)\,\mathrm{e}^{\Gamma t/\hbar}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_0 t/\hbar}$$

pa je vjerojatnost

$$\int |\Psi(x,t)|^2\,\mathrm{d}x = \mathrm{e}^{2\Gamma t/\hbar}\int |\psi|^2\,\mathrm{d}x.$$

Drugi je faktor 1, pa da bi produkt bio 1, mora i prvi faktor biti 1 cijelo vrijeme, pa $\Gamma = 0$. **QED**

TEOREM 4.8.2. Vremenski neovisna funkcija $\psi(x)$ uvijek se može uzeti kao realna.

Dokaz. Ako funkcija $\psi(x)$ zadovoljava vremenski neovisnu SJ, onda i $\psi^*(x)$ zadovoljava istu, pa iz linearnosti vrijedi princip superpozicije, odnosno vremenski neovisnu SJ zadovoljavaju i realne funkcije

$$(\psi + \psi^*), \quad \mathrm{i}(\psi - \psi^*).$$

QED

TEOREM 4.8.3. Ako je $U(x)$ parna funkcija, $\psi(x)$ se može odabrati da bude parna ili neparna.

Dokaz. $U(-x) = U(x)$, pa je SJ invarijantna na $x \to -x$. Dakle, ako je $\psi(x)$ rješenje, onda je i $\psi(-x)$. Tada su superpozicije $\psi_\pm(x) \equiv \psi(x) \pm \psi(-x)$, koje su (ne)parne, također rješenja SJ. **QED**

Problem 4.8.2. Pokažite da E mora biti veće od minimalne vrijednosti od $U(x)$ za svako normalizabilno rješenje vremenski–neovisne SJ, tj. mora postojati područje u kojem je $E > U(x)$.

Dokaz. SJ:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left[U(x) - E\right]\psi.$$

Ako je $U(x) > E$, $\forall x \in \mathbb{R}$, onda ψ'' i ψ uvijek imaju isti predznak, $\psi'' \cdot \psi > 0$. Ako je $\psi > 0$ krivulja uvijek gleda od x–osi (konkavna), pa uvijek raste u pozitivnom smjeru, tj. povećava se s povećavanjem x-a - nikad se ne može početi smanjivati, jer bi to zahtjevalo negativnu drugu derivaciju, pa da se vrati prema nuli, što je nužnoda za $x \to \infty$ da bi bila normalizabilna. **QED**

Ovo ne znači, kao u klasičnoj fizici, da se čestica ne može naći u području $E < U(x)$.

4.9 Kvantni sistemi[10]

Postoji samo malo stvarnih potencijalnih energija za koje postoji zatvoreno rješenje. Gotovo uvijek treba koristiti aproksimacije ili pojednostavljenja; osim toga postoje samo numerička izračunavanja. To se odnosi i na 1D slučajeve

4.9.1 Opće napomene

Prvo diskutiramo rješenja u svakom području konstantnih potencijala pa razmatramo kako ta parcijalna rješenja staviti zajedno na pravi način.

Neka u području i potencijal ima konstantnu vrijednost U_i, pa je stacionarna SJ

$$E\varphi_i(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_i''(x) + U_i(x)\varphi_i(x) \to \varphi_i''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(U_i - E)\varphi_i \tag{4.9.1a}$$

što je diferencijalna jednadžba drugog reda s konstantim koeficijentima. Uvodimo oznake

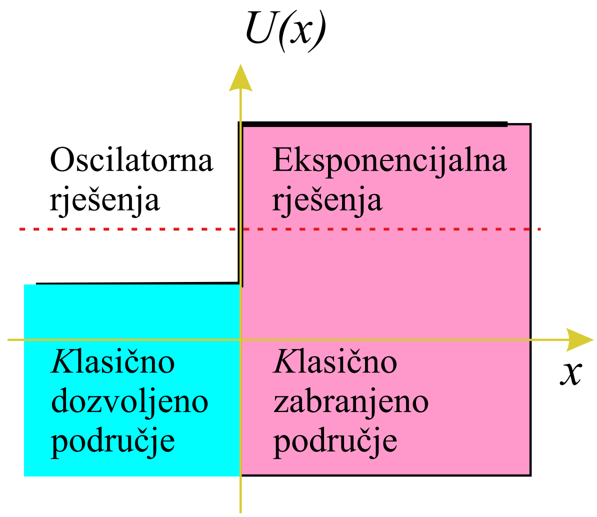
$$\begin{aligned} \kappa_i^2 &= \frac{2m}{\hbar^2}(U_i - E) \;\text{ za } U_i > E \\ k_i^2 &= -\frac{2m}{\hbar^2}(U_i - E) \;\text{ za } U_i < E \end{aligned} \tag{4.9.1b}$$

gdje uzimamo da su k_i i κ_i pozitivni. Tako imamo dva tipa rješenja

$$\varphi_i = A_i\,\mathrm{e}^{\kappa_i x} + B_i\,\mathrm{e}^{-\kappa_i x}; \quad \varphi_i \;= A_i\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_i x} + B_i\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k_i x} \tag{4.9.1c}$$

Ovdje zapažamo bitnu razliku između QM i CM. U CM ukupna energija ne može biti manja od potencijalne energije. U ***klasičnoj točki vraćanja*** čestica se vraća, tj. reflektira. U QM postoji rješenje i u tom području, tj. kvantni objekt prolazi u to područje. Takva rješenja su eksponencijalna, dok su u klasično dozvoljenom području oscilatorna, kao što je sumirano u slici 4.6.

[10] Griffiths, <u>*Introduction to Quantum Mechanics*</u>, §2.2, str. 30(42/484).



Slika 4.6: Rješenja SJ za klasično dozvoljeno područje $E > U$ (lijevo) i za klasično zabranjeno područje $E < U$ (desno).

4.9.2 Kontinuiranost valne funkcije i derivacije za po dijelovima kontinuirani potencijal[11]

Identifikacija $|\Psi(x,t)|^2$ s gustoćom vjerojatnosti zahtjeva neprekidnost funkcije $\Psi(x,t)$ u x. Sad ispitujemo neprekidnost prve derivacije po x. Napišemo SJ u obliku

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left(U(x) - E\right)\psi(x) \tag{4.9.2}$$

pa je integriramo

$$\begin{aligned}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \mathrm{d}x \frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} &= \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \mathrm{d}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right) = \frac{\mathrm{d}\psi(a+\varepsilon)}{\mathrm{d}x} - \frac{\mathrm{d}\psi(x-\varepsilon)}{\mathrm{d}x} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \mathrm{d}x\,(U(x) - E))\,\psi(x)\end{aligned} \tag{4.9.3}$$

Kako je podintegralna funkcija u zadnjem integralu konačna za regularne točke potencijalne energije, u granici $\varepsilon \to 0$ integral ide u nulu, pa prethodni red daje

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left(\psi'(a+\varepsilon) - \psi'(a-\varepsilon)\right) = 0 \;\rightsquigarrow\; \lim_{\varepsilon\to 0}\psi'(a+\varepsilon) = \lim_{\varepsilon\to 0}\psi'(a-\varepsilon).$$

odnosno u regularnoj točki od $U(x)$ derivacija valne funkcije je kontinuirana.

[11] Robinett, Quantum Mechanics, classical results, modern systems, and visualized examples, §8.1.1 str. 210 (226/719).

Dakle i za potencijalnu energiju koja se može podijeliti u područja između kojih se prijelaz odvija unutar jako kratke udaljenosti. Idealizirani je slučaj gibanje u skokovitom – prekidnom potencijalu.

Razmotrimo 1D problem s beskonačnim prekidom u točki a. Vremenski neovisna SJ za taj problem ima oblik

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi(x). \tag{4.9.4}$$

Dakle, $\psi(x)$ i $\psi'(x)$ trebaju biti kontinuirane, pa *uvjet kontinuiranosti* glasi

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a), \quad \psi'{}_I(a) = \psi'{}_{II}(a) \tag{4.9.5}$$

Obično se umjesto druge jednadžbe koristi kontinuiranost logaritmičke derivacije

$$\frac{\psi_I'(a)}{\psi_(a)} = \frac{\psi_{II}'(a)}{\psi_{II}(a)}. \tag{4.9.6}$$

Za singularnu točku potencijalne energije možemo napisati

$$U(x) = \pm g\delta(x-a)$$

uvjet na derivaciju valne funkcije $\psi'(x)$ je

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left(\psi'(a+\varepsilon) - \psi'(a-\varepsilon)\right) = \pm\frac{2mg}{\hbar^2}\psi(a) \tag{4.9.7}$$

Zaključak: kad radimo s prekidnim potencijalima, odredimo rješenje u svakom takvom području pa tražimo da se različiti dijelovi valne funkcije i derivacije uklope jedan u drugi 'glatko'.

4.9.3 Skok potencijala

[12] Neka se čestica giba nalijevo iz područja s potencijalnom energijom 0 u područje s potencijalnom energijom $U_0 > 0$:

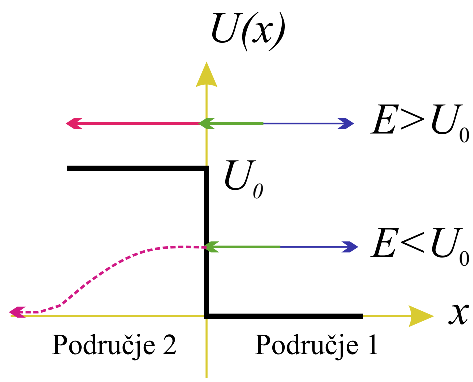
$$U = \begin{cases} U_0 & \text{za } x < 0, \text{ područje 2} \\ 0 & \text{za } x > 0, \text{ područje 1} \end{cases}. \tag{4.9.8}$$

U prvom području SJ je $\varphi_1'' = -k^2\varphi_1$ s rješenjem

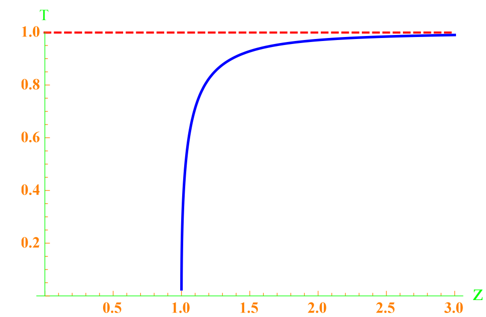
$$\varphi_1 = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx}; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar} > 0; A, B \in \mathbb{C}. \tag{4.9.9}$$

Član $B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx}$ reprezentira dolazni (incidentni) val, a $A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}$ izlazni (raspršeni) val.

[12] Pade, Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals, §15.2.1.1, str. 8(28/480).



Slika 4.7: Skok potencijala za $E > U_0$ gore, i $E < U_0$ dolje. Horizontalna linija označava oscilacije, a zakrivljena eksponencijalni pad. Upadni val zeleno, reflektirani plavo, transferirani crveno.



Slika 4.8: Skok potencijala: koeficijent prolaznosti kao funkcija od $z = E/U_0$.

4.10 SJ u 1D

4.10.1 Skok potencijalne energije, $E > U_0$

U području 2, diferencijalna jednadžba je $\varphi_2'' = -k'^2 \varphi_2$ s rješenjem

$$\varphi_2 = A_2 \,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k'x} + B_2 \,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k'x}; \quad k'^2 = \frac{2m}{\hbar}(E - U_0) > 0; A_2, B_2 \in \mathbb{C}. \tag{4.10.1}$$

Opet je to jedan val koji putuje nalijevo, a drugi nadesno. Ako kvantni objekt ide zdesna, možemo isključiti val koji ide slijeva u području 2, pa je

$$\varphi_2 = B_2 \,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k'x}\,. \tag{4.10.2}$$

Ovaj dio vala je *transferirani, prolazni* val.

4.10.1.0.1 Uklapanje u prekidu Imamo 3 nepoznate konstante integracije a, B i B_2. Uvjeti u diskontinuitetu $x = 0$ su $\varphi_1 = \varphi_2$ i $\varphi_1' = \varphi_2'$, što vodi do jednadžbi

$$B_2 = A + B, \quad \text{i} \quad -\mathrm{i}\,k'B_2 = \mathrm{i}\,kA - \mathrm{i}\,kB \to A = B\frac{k - k'}{k + k'}, \quad B_2 = B\frac{2k}{k + k'} \tag{4.10.3a}$$

i rješenja

$$\varphi_1 = B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} + B\frac{k - k'}{k + k'}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}, \quad \varphi_2 = B\frac{2k}{k + k'}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k'x}\,. \tag{4.10.3b}$$

4.10.1.1 Parcijalni valovi: koeficijenti prolaza i refleksije

Sumirajmo: upadni val dolazi zdesna na skok potencijala te istim smjerom prolazi u područje 2 i reflektira se natrag u područje 1. ovo je u suprotnosti s klasičnom slikom kad će se desiti samo jedan od ovih slučajeva: loptica će se odbiti od stakla, metak će proći iza stakla. Možemo identificirati tri parcijalna vala:

$$\begin{aligned}\varphi_{in} &= B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx},\\ \varphi_{refl} &= B\frac{k-k'}{k+k'}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx},\\ \varphi_{trans} &= B\frac{2k}{k+k'}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k'x}\end{aligned} \tag{4.10.4}$$

Jednodimenzionalna gustoća struje dana je s $j = \frac{\hbar}{2mi}\left(\varphi^*\varphi' - \varphi\varphi^{*\prime}\right)$. Tako dobivamo tri parcijalna vala

$$\begin{aligned}j_{in} &= -\frac{\hbar}{m}k\left|B\right|^2,\\ j_{refl} &= \frac{\hbar}{m}k\left(\frac{k-k'}{k+k'}\right)^2\left|B\right|^2,\\ j_{trans} &= -\frac{\hbar}{m}k'\left(\frac{2k}{k+k'}\right)^2\left|B\right|^2.\end{aligned} \tag{4.10.5}$$

Mjera vjerojatnosti da će kvantni objekt proći ili odbiti se je *koeficijent prolaza* odnosno *refleksije*:

$$T = \left|\frac{j_{trans}}{j_{in}}\right|, \quad R = \left|\frac{j_{refl}}{j_{in}}\right|. \tag{4.10.6}$$

Ovo su relativne proporcije za valnu funkciju koja prolazi odnosno reflektira se. Zbroj je uvijek 1.

U ovom slučaju koeficijenti su

$$\begin{aligned}T &= \left|\frac{k'}{k}\left(\frac{2k}{k+k'}\right)^2\right| = \frac{4kk'}{(k+k')^2},\\ R &= \left|\left(\frac{k-k'}{k+k'}\right)^2\right| = \left(\frac{k-k'}{k+k'}\right)^2.\end{aligned} \tag{4.10.7}$$

Evidentno je $T + R = 1$.

Kako koeficijenti ovise o totalnoj i potencijalnoj energiji? označimo omjer ovih energija sa $z = E/U_0 > 1$, pa dobivamo

$$T = \frac{4\sqrt{\frac{z-1}{z}}}{\left(1+\sqrt{\frac{z-1}{z}}\right)^2} = 1 - \frac{1}{16z^2} - \frac{1}{16z^3} - \cdots,\ R = 1 - T. \tag{4.10.8}$$

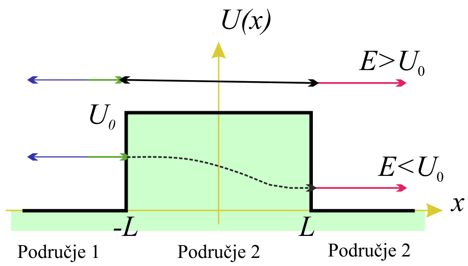
Vidimo da kad je E vrlo blizu U_0, tj. $z \approx 1$, pa je koeficijent transmisije vrlo mali[13], Za visoke energije imamo $T \to 1$, ali uvijek postoji vjerojatnost refleksije.

[13]klasično je uvijek jednak 1 za $E > U_0$

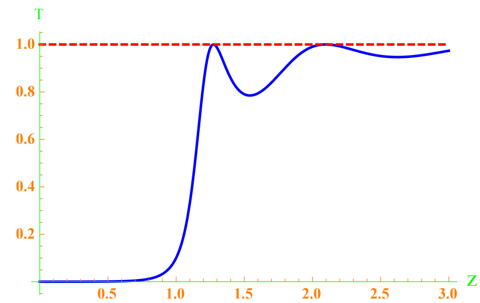
4.10.2 Potencijalna barijera; tunel efekt

Potencijal je dan s

$$U = \begin{cases} U_0 & \text{za } -L < x < L,\ U_0 > 0 \\ 0 & \text{inače.} \end{cases} \tag{4.10.9}$$



Slika 4.9: Potencijalna barijera za $E > U_0$ gore, i $E < U_0$ dolje. Horizontalna puna linija označava oscilacije, a zakrivljena crtkana eksponencijalni pad. Upadni val zeleno, reflektirani plavo, transferirani crveno.



Slika 4.10: Potencijalna barijera: koeficijent prolaznosti kao funkcija od $z = E/U_0$ za $\nu = 3$.

Rješenja u različitim područjima su

$$\begin{aligned} x < -L :& \varphi_1(x) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} \\ -L < x < -L :& \varphi_2(x) = C\,\mathrm{e}^{\gamma x} + D\,\mathrm{e}^{-\gamma x} \\ x > L :& \varphi_3(x) = F\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} + G\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} \end{aligned} \tag{4.10.10}$$

s $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$, a γ:

$$\gamma = \begin{cases} \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)} & \text{za } E < U_0 \\ \mathrm{i}\,\lambda = \mathrm{i}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)} & \text{za } E > U_0 \end{cases}. \tag{4.10.11}$$

Neka upadni val s amplitudom A dolazi slijeva. Tada u području 3 nema vala koji ide na lijevo, tj. $G = 0$. Diskontinuiteti su u $x = \pm L$, pa dobijemo 4 jednadžbe s 5 nepoznanica. Sve izrazimo pomoću A. Parcijalni valovi koji nas zanimaju su

$$\varphi_{in} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}; \varphi_{refl} = B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx}; \varphi_{trans} = F\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx}\,. \tag{4.10.12}$$

Koeficijenti prolaza i refleksije su

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2}; \quad R = \frac{|B|^2}{|A|^2}. \tag{4.10.13}$$

Uz oznake

$$z = \frac{E}{U_0};\ \lambda L = \mu\sqrt{1-z}; \kappa L = \mu\sqrt{1-z}; \mu = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}U_0 L^2} \tag{4.10.14}$$

rezultat za T je[14]

$$T = \begin{cases} \frac{8z(z-1)}{8z(z-1)+1-\cosh 4\lambda L} = \frac{z(z-1)}{z(z-1)+\frac{1}{8}\left(1-\cosh 4\mu\sqrt{1-z}\right)} & \text{za } E < U_0,\ z < 1 \\ \frac{8z(z-1)}{8z(z-1)+1-\cos 4\lambda L} = \frac{z(z-1)}{z(z-1)+\frac{1}{8}\left(1-\cos 4\mu\sqrt{z-1}\right)} & \text{za } E > U_0,\ z > 1 \end{cases}. \tag{4.10.15}$$

Na slici 4.10 koeficijent prolaznosti prikazan je kao funkcija od $z = E/U_0$. Vidimo da je za $0 < z \leq 1$ uvijek $T > 0$. Dakle, uvijek imamo dio valne funkcije koja 'tunelira kroz barijeru', što je klasično zabranjeno.

Za $z > 1$ uvijek imamo obje komponente, osim za izolirane izuzetke:

$$z = z + m = 1 + \left(\frac{m\pi}{2\lambda}\right)^2;\ m = 1, 2, \ldots \to T(z_m) = 1, \tag{4.10.16}$$

kad nema reflektirane komponente.

Za vrlo visoke i široke barijere je $\kappa L \gg 1$ za koeficijent prolaznosti $(z < 1)$ dobivamo[15]

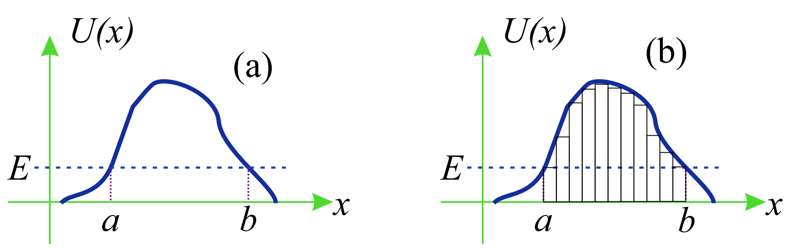
$$\begin{aligned} T = \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} \exp\left(-4\sqrt{2m(U_0 - E)}\frac{L}{\hbar}\right) \\ = \exp\left(-4\sqrt{2m(U_0 - E)}\frac{L}{\hbar} + \ln\left(\frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.10.17}$$

Možemo zanemariti logaritamski član pa je

$$T = \exp\left(-4\sqrt{2m(U_0 - E)}\frac{L}{\hbar}\right). \tag{4.10.18}$$

4.10.2.1 Kontinuirana potencijalna barijera

[16]



Slika 4.11: (a) Kontinuirana potencijalna barijera. (b) Dekompozicija na pravokutne barijere.

[14] jedno rješenje je dovoljno, drugo se dobiva iz $\cos \mathrm{i}\, y = \cosh y$

[15] Schwabl, Quantum Mechanics, eq:3.71.

[16] Schwabl, Quantum Mechanics, §3.3.2, str. 68(78/425).

U stvarnosti, potencijalna energija je kontinuirana funkcija. Vjerojatnost tuneliranja izračunat ćemo aproksimativno pomoću Eq. (4.10.18). Aproksimiramo $U(x)$ između a i b s N individualnih pravokutnih barijera širine $\mathrm{d}x$. Širina $2L$ je sada $\mathrm{d}x$, pa je ukupna vjerojatnost prolaska produkt

$$\begin{aligned} T &= \prod_{i=1}^{N} \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(U(x_i)-E)}}{\hbar} 2\ \mathrm{d}x\right) \\ &= \exp\left(-2\sum_{i=1}^{N} \frac{\sqrt{2m(U(x_i)-E)}}{\hbar}\ \mathrm{d}x\right) \\ &\approx \exp\left(-2\int_a^b \frac{\sqrt{2m(U(x_i)-E)}}{\hbar}\ \mathrm{d}x\right) \end{aligned} \tag{4.10.19}$$

4.10.3 Od konačne do beskonačne jame

Želimo pokazati da valna funkcija nestaje na beskonačnom zidu.

Počinjemo s konačnom jamom za koje su rješenja

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= A\,\mathrm{e}^{\kappa x}; & \kappa^2 &= \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E), \\ \varphi_2(x) &= B\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} + C\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx}; & k^2 &= \frac{2m}{\hbar^2}E; \end{aligned} \tag{4.10.20}$$

Rubni uvjet na $x = 0$ daje

$$A = B + C, \quad \kappa A = \mathrm{i}\,kB - \mathrm{i}\,kC \tag{4.10.21}$$

odnosno

$$\begin{aligned} C &= -\frac{\kappa - \mathrm{i}\,k}{\kappa + \mathrm{i}\,k} B, \\ A &= B + C = \frac{2\,\mathrm{i}\,k}{\kappa + \mathrm{i}\,k} B. \end{aligned} \tag{4.10.22}$$

Na granici $U_0 \to \infty \Longrightarrow \kappa \to \infty$. Vidimo da $A \to 0$, tj. $\varphi_1(0) = 0$.

U drugom području valna funkcija

$$\begin{aligned} \varphi_2(0) &= B + C = \frac{2\,\mathrm{i}\,k}{\kappa + \mathrm{i}\,k} B \\ \varphi_2'(0) &= \mathrm{i}\,kB - \mathrm{i}\,kC = \frac{2\,\mathrm{i}\,k\kappa}{\kappa + \mathrm{i}\,k} B. \end{aligned} \tag{4.10.23}$$

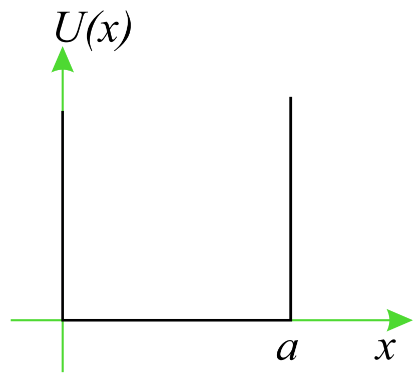
Opet, za $U_0 \to \infty$

$$\varphi_2(0) \to 0, \quad \varphi_2'(0) \to 2\,\mathrm{i}\,kB. \tag{4.10.24}$$

4.10.4 Beskonačna jama

Potencijalna energija 1D sistema je (slika 4.12):

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{za } 0 \le x \le a, \\ \infty & \text{inače.} \end{cases} \tag{4.10.25}$$



Slika 4.12: Potencijalna energija za beskonačnu jamu.

Čestica u jami je slobodna, samo na krajevima je potencijalna energija beskonačna te je spriječava od bijega.

Izvan jame je $\psi(x) = 0$. Unutar je $U = 0$ pa je SJ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi \rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -k^2\psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{4.10.26}$$

Energija je pozitivna, što slijedi iz problema 4.8.2. Rješenje je (*klašični linearni oscilator*)

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx. \tag{4.10.27}$$

Konstante integracije A, B određene su rubnim uvjetima. Obično su i valna funkcija ψ i njena derivacija $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$ kontinuirane, osim u slučaju kad je $U = \infty$.

Kontinuiranost valne funkcije zahtjeva

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \tag{4.10.28a}$$

Normirane valne funkcije iz Eq. (4.10.27) koja zadovoljava ove rubne uvjete je

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)}, \; n \in \mathbb{N}. \tag{4.10.28b}$$

Moguće vrijednosti energije su

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}}. \tag{4.10.28c}$$

Kao što je obećano, vremenski–neovisna SJ daje beskonačni broj rješenja. Ona izgledaju kao stojni valovi na konopcu duljine a. Stanje s $n = 1$ s najnižom energijom E_1, naziva se *osnovno stanje*, a ona s višom energijom (koja raste proporcionalno s n^2) su *pobuđena stanja*. Skup funkcija $\psi_n(x)$ ima zanimljiva svojstva:

1. ψ_n su alternativno *parni* – *neparni* u odnosu na sredinu, suprotno od parnosti n[17].
2. Svaka sljedeća funkcija ima jedan *čvor* više.
3. Funkcije su međusobno *ortogonormalne*:

$$\boxed{\langle m|n\rangle = \int_0^a \psi_m^*(x)\cdot\psi_n(x)\ \mathrm{d}x = \delta_{mn}}. \tag{4.10.29}$$

4. Funkcije su *kompletne*, u smislu da se svaka funkcija može prikazati kao njihova linearna kombinacija:

$$\boxed{f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)}. \tag{4.10.30}$$

Ovo je u stvari *Fourierov red* za $f(x)$. Ovo je *Dirichletov teorem*.

Koeficijenti u razvoju se lako mogu naći pomoću ortonormiranosti skupa $\{|n\rangle = \psi_n\}$:

$$\langle m|f\rangle = \sum_n c_n\langle m|n\rangle = \sum_n c_n\delta_{mn} = c_m,\ \text{tj.}\ \boxed{c_n = \langle n|f\rangle = \int \psi_n(x)^* f(x)\ \mathrm{d}x}. \tag{4.10.31}$$

Stacionarna stanja beskonačne jame su linearna kombinacija

$$\Psi(x,t) = \sum \Psi_n(x,t) = \sum c_n\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\exp\left[-\mathrm{i}\,\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right]. \tag{4.10.32}$$

Primjer 4.10.1. Čestica u beskonačnoj jami u početnom trenutku je u stanju

$$\Psi(x,0) = Ax(a-x), \quad (0\le x\le a).$$

Nađite $\Psi(x,t)$!

rj. Normalizacija daje $A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$.

Koeficijenti u razvoju:

$$\begin{aligned}
c_n &= \sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\sqrt{\frac{30}{a^5}}x(a-x)\ \mathrm{d}x \\
&= \frac{2\sqrt{15}}{a^3}\left[-\frac{a^3}{n\pi}\cos(n\pi) + a^3\frac{(n\pi)^2-2}{(n\pi)^3}\cos(n\pi) + a^3\frac{2}{(n\pi)^3}\cos 0\right] \\
&= \frac{4\sqrt{15}}{(n\pi)^3}\left[\cos 0 - \cos(n\pi)\right] \\
&= \begin{cases} 0 & \text{za } n \text{ paran.} \\ \frac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3} & \text{za } n \text{ neparan.}\end{cases}
\end{aligned} \tag{4.10.33}$$

[17] Da bi se simetrija bolje uočila, može se staviti sredina jame u ishodište, kad su funkcije sinus ili cosinus.

Valna funkcija je

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{30}{a}}\left(\frac{2}{\pi}\right)\sum_{n=1,3,5,\ldots}\frac{1}{n^3}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\exp\left(-\,\mathrm{i}\,\frac{n^2\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right).$$

Koeficijenti c_n kažu koliki je dio od ψ_n sadržan u Ψ. Neki kažu da je $|c_n|^2$ vjerojatnost nalaženja čestice u n-tom stacionarnom stanju, ali to je loš jezik; čestica je u stanju Ψ, ne u Ψ_n, i u eksperimentu nećete naći česticu u nekom stanju — *mjere se opservable*, a to su *brojevi*. Ono što $|c_n|^2$ kaže je *vjerojatnost da će mjerenje energije dati vrijednost* E_n.

Naravno, zbroj svih vjerojatnosti treba dati 1:

$$\boxed{\sum |c_n|^2 = 1} \tag{4.10.34}$$

što lako dokazujemo iz normalizacije valne funkcije:

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\psi(x,0)|^2 \,\mathrm{d}x = \int \left(\sum c_m\psi_m(x)\right)^* \left(\sum c_n\psi_n(x)\right)\mathrm{d}x \\ &= \sum |c_n|^2 . \end{aligned} \tag{4.10.35}$$

Očekivana vrijednost energije:

$$\begin{aligned} \langle\mathcal{H}\rangle &= \int \Psi^*\mathcal{H}\Psi \,\mathrm{d}x = \left\{\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n\right\} \\ &= \sum_m\sum_n c_m^* c_n E_n \int \psi_m^*\psi_n \,\mathrm{d}x \\ &\boxed{\langle\mathcal{H}\rangle = \sum |c_n|^2 E_n}. \end{aligned} \tag{4.10.36}$$

Vjerojatnost nalaženja određene energije ne ovisi o vremenu, što je manifestacija *očuvanja energije* u QM.

◊

4.10.5 Harmonijski oscilator

4.10.5.1 Analitička metoda — Schrödingerova metoda

Haniltonijan za HO je Hermitski:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2. \tag{4.10.37}$$

Stacionarna stanja su nedegenerirane svojstvene funkcije jer zadovoljavaju relaciju

$$\mathcal{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle \tag{4.10.38}$$

i svi E_n su različiti.

SJ za harmonijski oscilator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\,m\omega^2x^2\psi=E\psi. \tag{4.10.39a}$$

Uvodimo bezdimenzionalne varijable

$$\xi\equiv\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\quad k\equiv\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{4.10.39b}$$

pa je SJ

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}=\left(\xi^2-k\right)\Psi,\quad k\equiv\frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{4.10.39c}$$

Trebamo rješiti Eq. (4.10.39c) i dobiti dozvoljene vrijednosti od k odnosno E.

Standardna procedura je da prvo tražimo rješenje za velike argumente ξ odnosno x. Tada će ξ^2 dominirati nad konstanom k, pa je u tom području

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}\approx\xi^2\psi\to\psi(\xi)\approx A\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}+B\,\mathrm{e}^{+\xi^2/2}. \tag{4.10.40a}$$

Moramo staviti $B=0$ da bi rješenje bilo normalizabilno, pa fizikalno prihvatljivo rješenje ima asimptotski oblik

$$\psi(\xi)\to()\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2},\ \text{za velike } \xi. \tag{4.10.40b}$$

To znači da možemo 'oguliti' eksponencijalni dio:

$$\psi(\xi)=h(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}, \tag{4.10.40c}$$

nadajući se da je $h(\xi)$ jednostavnijeg oblika nego sama $\psi(\xi)$. Uvrstimo ovo u SJ pa dobivamo jednadžbu za funkciju $h(\xi)$

$$\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi}+(k-1)h=0. \tag{4.10.41}$$

Nastavljamo *Frobeniusovom metodom* – tražimo rješenje u obliku *reda potencija*:

$$h(\xi)=a_0+a_1\xi+a_2\xi^2+\cdots=\sum_{j=0}^{\infty}a_j\xi^j. \tag{4.10.42a}$$

Deriviranjem dobivamo

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\xi}=a_1+2a_2\xi+3a_3\xi^2+\cdots=\sum_{j=0}^{\infty}ja_j\xi^{j-1}$$

i

$$\frac{\mathrm{d}^2h}{\mathrm{d}\xi^2}=2a_2+2\cdot3a_3\xi+3\cdot4\xi^2+\cdots=\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)(j+2)a_{j+2}\xi^j$$

što uvrstimo u Eq. (4.10.41)

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (k-1)a_j\right] \xi^j = 0 \tag{4.10.42b}$$

Koeficijenti uz svaku potenciju trebaju nestati:

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (k-1)a_j = 0$$

odnosno dobivamo *rekurzijsku formulu* ekvivalentnu SJ:

$$a_{j+2} = \frac{(2j+1-k)}{(j+1)(j+2)} a_j. \tag{4.10.43}$$

Iz a_0 dobivano sve parne koeficijente:

$$a_2 = \frac{1-k}{2} a_0,\ a_4 = \frac{5-k}{12} a_2 = \frac{(5-k)(1-k)}{24} a_0, \ldots$$

i počevši od a_1 dobivamo sve neparne koeficijente:

$$a_3 = \frac{3-k}{6} a_1,\ a_5 = \frac{7-k}{20} a_3 = \frac{(7-k)(3-k)}{120} a_1, \ldots$$

Kompletno rješenje možemo napisati kao

$$h(\xi) = h_{\text{parno}}(\xi) + h_{\text{neparno}}(\xi) \tag{4.10.44}$$

gdje je

$$h_{\text{parno}}(\xi) = a_0 + a_2\xi^2 + a_4\xi^4 + \cdots$$

parna funkcija od ξ, dok je neparna

$$h_{\text{neparno}}(\xi) = a_1\xi + a_3\xi^3 + a_5\xi^5 + \cdots .$$

Dakle, imamo dvije proizvoljne konstante $a_{0,1}$ što smo i očekivali iz diferencijalne jednadžbe drugog reda.

`ZK`: Red ne konvergira – npr. u Mathematica-i: SumConvergence[(2 j + 1 - k)/((j + 1) (j + 2)), j] daje False.

Naravno, nisu sva dobivena rješenja *normalizabilna*. Za velike j, rekurzivna formula postaje

$$a_{j+2} \approx \frac{2}{j} a_j$$

s približnim rješenjem

$$a_j \approx \frac{C}{(j/2)!}$$

pa za velike ξ gdje dominiraju veliki eksponenti (potencije)

$$h(\xi) \approx C \sum \frac{\xi^j}{(j/2)!} \approx C \sum \frac{\xi^{2j}}{j!} \approx C\, \mathrm{e}^{\xi^2}\,.$$

Ako $h(\xi)$ ide kao $\exp(\xi^2)$, ψ ide kao $\exp(\xi^2/2)$, što nikako ne želimo(rješenje koje smo odbacili). Način na koji možemo dobiti normalizirano rješenje je da *red potencija mora se okončati*. Mora postojati neki 'najviši' j (nazovimo ga n), takav da rekurzijska formula daje $a_{n+2} = 0$. To će skratiti ili red h_{parno} ili h_{neparno}, dok drugi mora nestati, odnosno biti nula od početka ($a_0 = 0$ ili $a_1 = 0$). Jednadžba Eq. (4.10.43) zahtjeva da

$$k = 2n + 1$$

za neki nenegativni cijeli broj n, pa *energija* treba biti Eq. (4.10.39c)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\ n = 0, 1, 2, \ldots\,. \tag{4.10.45}$$

Dakle, jednadžba Eq. (4.10.39a) ima rješenje za svaki E (dva linearno nezavisna rješenja), ali gotovo sva eksplodiraju eksponencijalno za velike x, pa nisu normalizabilna.

Za sve dozvoljene vrijednosti od k, rekurzijska formula glasi

$$a_{j+2} = \frac{-2(n-j)}{(j+1)(j+2)} a_j. \tag{4.10.46}$$

Za $n = 0$ imamo samo jedan član u redu (jer moramo ubiti drugi red s $a_1 = 0$, a $j = 0$ daje $a_2 = 0$.)

$$h_0(\xi) = a_0 \to \psi_0(\xi) = a_0\, \mathrm{e}^{-\xi^2/2}\,.$$

Za $n = 1$

$$h_1(\xi) = a_1\xi \to \psi_1(\xi) = a_1\xi\, \mathrm{e}^{-\xi^2/2}\,.$$

Za $n = 2$ je $a_2 = -2a_0$ i $a_4 = 0$:

$$h_2(\xi) = a_0(1 - 2\xi^2) \to \psi_2(\xi) = a_0(1 - 2\xi^2)\, \mathrm{e}^{-\xi^2/2}$$

itd.

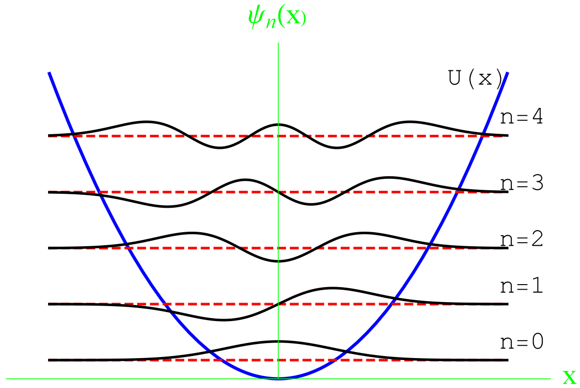
Općenito je $h_n(\xi)$ polinom stupnja n u ξ, koji uključuje samo (ne)parne potencije za n (ne)parni. Isključimo li zajednički faktor $a_{0,1}$ to su tzv. *Hermitovi polinomi* $H_n(\xi)$. Nekoliko prvih izlistano je u tablici 4.1. Po tradiciji izabire se proizvoljni multiplikativni faktor tako da koeficijent najviše potencije od ξ je 2^n. Normalizirana stanja su onda

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi)\, \mathrm{e}^{-\xi^2/2}\,. \tag{4.10.47}$$

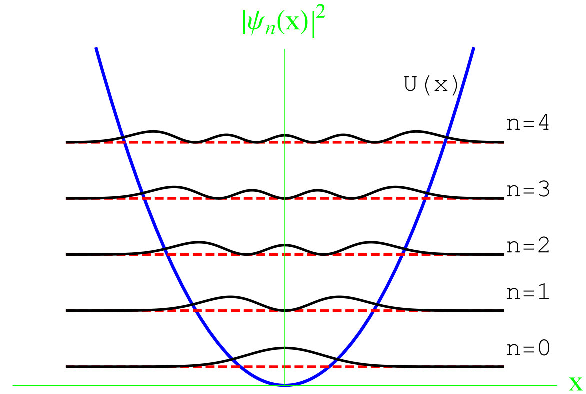
Na slici 4.13 prikazan je $\psi(x)$ za nekoliko vrijednosti od n. Kvantni oscilator bitno je različit od klasičnog — ne samo da je energija kvantizirana, nego i raspodjela pozicije ima neka bizarna svojstva. Npr. vjerojatnost nalaženja čestice izvan klasično dozvoljenih granica *nije nula*, a za sva neparna stanja vjerojatnost nalaženja čestice u nuli je nula. Samo za velike n počinjemo vidjeti obrise klasičnog slučaja. Uglačamo li krivulju u kvantnom slučaju dobivamo približno klasični slučaj.

Tablica 4.1: Prvih nekoliko Hermitovih polinoma, $H_n(x)$

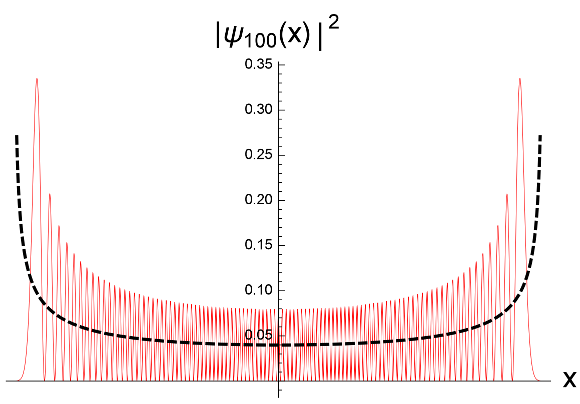
n	$H_n(x)$
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$
3	$8x^3 - 12x$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$



Slika 4.13: Prvih pet stacionarnih stanja harmonijskog oscilatora.



Slika 4.14: Gustoća stanja za prvih pet nivoa harmonijskog oscilatora.



Slika 4.15: Graf gustoće vjerojatnosti za $n = 100$ stanje (puna linija). Prikazana je klasična raspodjela (isprekidana linija)

4.10.5.1.1 Klasična raspodjela vjerojatnosti[18] Vjerojatnost nalaženja čestice u području $(x, x + \mathrm{d}x)$ je omjer vremena kojeg je tamo provela $\mathrm{d}t$ prema vremenu jednog prolaska

$$P_{kl}(x)\,\mathrm{d}x \equiv \text{Vjerojatnost}[(x, x + \mathrm{d}x)] = \frac{\mathrm{d}t}{\tau/2} = \frac{2}{\tau}\frac{\mathrm{d}x}{v(x)} \to \boxed{P_{kl} = \frac{2}{\tau}\frac{1}{v(x)}}. \qquad (4.10.48)$$

gdje je

$$\frac{\tau}{2} = \text{jedan prolazak naprijed ili natrag} = \int\limits_{t_a}^{t_b} \mathrm{d}t = \int\limits_{a}^{b} \frac{\mathrm{d}x}{v(x)}. \tag{4.10.49}$$

Vjerojatnost je dobro normirana:

$$\int\limits_{a}^{b} P_{kl}(x)\;\mathrm{d}x = \frac{2}{\tau}\int\limits_{a}^{b} \frac{\mathrm{d}x}{v(x)} = \frac{2}{\tau}\cdot\frac{\tau}{2} = 1. \tag{4.10.50}$$

Vidljivo je da će čestica provesti više vremena (a to znači da će se tamo češće naći) u području gdje je brzina manja, posebno u klasičnim točkama okretanja gdje brzina mijenja smjer i $v \to 0$.

Kako je kinetička energija $K(x) = \frac{1}{2}\,mv(x)^2$, možemo napisati

$$P_{kl}(x) = \frac{2}{\tau}\sqrt{\frac{m}{2K(x)}} = \frac{2}{\tau}\sqrt{\frac{m}{2(E-U(x))}} \tag{4.10.51}$$

Za harmonisjki oscilator je $P_{kl} = \frac{1}{\pi}\frac{1}{\sqrt{A^2-x^2}}$.

4.10.5.2 Algebarska metoda

Hamiltonijan harmonijskog oscilatora je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2\right). \tag{4.10.52}$$

Da su ovo brojevi, mogli bismo zbroj kvadrata rastaviti u kompleksnom području. Ali zbog nekomutacije operatora ne možemo to direktno napraviti. Ipak idemo u tom smjeru definirajući nove operatore[19]

$$\hat{a}_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\mp\mathrm{i}\,\hat{p} + m\omega\hat{x}\right) \tag{4.10.53}$$

Izračunajmo produkt a_-a_+:

$$\begin{aligned} a_-a_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}(\mathrm{i}\,p + m\omega x)(-\,\mathrm{i}\,p + m\omega x) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\left[p^2 + (m\omega x)^2 - \mathrm{i}\,m\omega(xp - px)\right] \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}\left[p^2 + (m\omega x)^2\right] - \frac{\mathrm{i}}{2\hbar}[x,p]. \end{aligned} \tag{4.10.54}$$

Zapažamo dodatni član proporcionalan s *komutator*om od x i p: $xp - px \equiv [\hat{x},\hat{p}]$. Komutator koordinate i impulsa je

$$[x,p] = \mathrm{i}\,\hbar \tag{4.10.55}$$

što nazivamo *kanonskom komutacijskom relacijom*.

[19]Obično je to operator $(\hat{a})$ i njegov hermitski konjugiran operator $(\hat{a}^\dagger)$

Tako smo dobili

$$a_-a_+ = \frac{1}{\hbar\omega}\mathcal{H} + \frac{1}{2} \to \mathcal{H} = \hbar\omega\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\right). \tag{4.10.56a}$$

Zapazite dodatni član $-\frac{1}{2}$ i redosljed operatora. Suprotni redosljed:

$$a_+a_- = \frac{1}{\hbar\omega}\mathcal{H} - \frac{1}{2} \to \mathcal{H} = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right). \tag{4.10.56b}$$

Komutator ova dva operatora:

$$[a_-, a_+] = 1; \tag{4.10.56c}$$

Sad dolazi krucijalni korak:

TEOREM 4.10.1. Ako ψ zadovoljava SJ s energijom E, tada $a_+\psi$ zadovoljava SJ s energijom $E + \hbar\omega$: $\mathcal{H}(\hat{a}_+\psi) = (E + \hbar\omega)(a_+\psi)$.

Dokaz.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(a_+\psi) &= \hbar\omega(a_+a_- + \frac{1}{2}))a_+\psi) = \hbar\omega\left(a_+a_-a_+ + \frac{1}{2}a_+\right)\Psi \\ &= \hbar\omega a_+\left(a_-a_+ + \frac{1}{2}\right)\psi = a_+\left[\hbar\omega\left(a_+a_- + 1 + \frac{1}{2}\right)\psi\right] \\ &= a_+(\mathcal{H} + \hbar\omega)\psi = a_+(E + \hbar\omega)\psi = (E + \hbar\omega)(a_+\psi).\end{aligned} \tag{4.10.57}$$

Na isti način je

$$\mathcal{H}(\hat{a}_-\psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi).$$

QED

Ovo je divan način generiranja novih rješenja s višim i nižim energijama. Nađemo li samo jedno rješenje, imamo i ostale. Operatore $\hat{a}_\pm$ zovemo *ljestvama*, jer dozvoljavaju penjanje ili spuštanje u energiji. $\hat{a}_+$ je *operator podizanja*, a $\hat{a}_-$ *operator spuštanja*.

Primjenimo li operator spuštanja nekoliko puta, mogli bismo doći do stanja s negativnom energijom, koja ne bi smjela postojati! U nekoj točki ovo je krivo. Iako je $a_-\psi$ novo rješenje SJ, ne znači da je normalizabilno - može biti nula, ili beskonačno. U praksi je ovo prvo — postoji 'najniža prečka', ψ_0 takva da je

$$a_-\psi_0 = 0. \tag{4.10.58}$$

To nam omogućava određivanje ψ_0:

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + m\omega x\right)\psi_0 = 0 \Longrightarrow \frac{\mathrm{d}\psi_0}{\mathrm{d}x} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0 \to \psi_0(x) = A\,\mathrm{e}^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}.$$

Normalizacija daje $A = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}$, pa je

$$\boxed{\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)}. \tag{4.10.59}$$

Uvrstimo u SJ $\hbar\omega(a_+a_- + \frac{1}{2})\psi_0 = E_0\psi_0$, pa dobivamo energiju *osnovnog stanja* HO:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \tag{4.10.60}$$

Primjenjujemo operator podizanja za dobivanje *pobuđenih stanja* i povećanje energije za $\hbar\omega$ u svakom koraku:

$$\boxed{\psi_n(x) = A_n(\hat{a}_+)^n\psi_0(x), \quad \text{s } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}, \tag{4.10.61}$$

gdje je A_n konstanta normalizacije

4.10.5.3 Matrična metoda[20]

Hamiltonijan je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2. \tag{4.10.62}$$

Koristimo Ehrenfestov teorem:

$$\dot{\mathcal{A}} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\mathcal{A}, \mathcal{H}]. \tag{4.10.63}$$

Želimo naći vezu između p, $\dot{x}$, te $\dot{p}$ i potencijalne energije. U klasičnoj fizici

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla}U. \tag{4.10.64}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\hat{x}} &= \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[H, x] = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\left[\frac{p^2}{2m}, x\right] + [U(x), x]\right) \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{1}{2m}[x, p^2] = -\frac{\mathrm{i}}{\cancel{\hbar}}\frac{1}{\cancel{2}m}\cancel{2}p\,\mathrm{i}\,\cancel{\hbar} = \frac{\hat{p}}{m} \\
\dot{\hat{p}} &= -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} = -m\omega^2\hat{x}.
\end{aligned} \tag{4.10.65}$$

Matrični elementi operatora $\mathcal{O}$ u energijskoj reprezentaciji glase

$$\mathcal{O}_{E'E} = \langle E' |\mathcal{O}| E\rangle\,. \tag{4.10.66a}$$

Iz

$$\begin{aligned}
\langle E' |[H, O]| E\rangle &= \langle E' |HO - OH| E\rangle = \langle E' |HO| E\rangle - \langle E' |OH| E\rangle \\
&= \langle E' |E'O| E\rangle = \langle E' |OE| E\rangle = (E' - E)\,\langle E' |O| E\rangle \\
&= (E' - E)\mathcal{O}_{E'E}.
\end{aligned} \tag{4.10.66b}$$

dobivamo derivaciju matričnog elementa operatora po vremenu

$$\dot{O}_{E'E} = \frac{\mathrm{d}O_{E'E}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial O_{E'E}}{\partial t} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E' - E)O_{E',E} \tag{4.10.66c}$$

[20] Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe”.

Derivacija matričnog elementa koordinate i impulsa je

$$\begin{aligned}\dot{x}_{E'E} &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E'-E)x_{E'E} = \frac{1}{m}p_{E'E} \\ \dot{p}_{E'E} &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E'-E)p_{E'E} = -m\omega^2 x_{E'E}\end{aligned} \tag{4.10.67}$$

iz čega dobivamo vezu ME impulsa i koordinate iz druge jednadžbe

$$p_{E'E} = \frac{\mathrm{i}\,\hbar m\omega^2}{E'-E}x_{E'-E} \tag{4.10.68a}$$

pa uvrstimo u prvu

$$\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E'-E)x_{E'E} = \frac{\mathrm{i}\,\hbar m\omega^2}{m}\frac{1}{E'-E}x_{E'E} \to \left[(E'-E)^2 - \hbar^2\omega^2\right]x_{E'E} = 0 \tag{4.10.68b}$$

Matrični element različit je od nule ($x_{E'-E} \neq 0$) samo za razliku energija

$$E' = E \pm \hbar\omega. \tag{4.10.68c}$$

Postoji najniža energija koju ćemo označiti s E_0, pa vrijedi

$$E_1 = E_0 + \hbar\omega,\ E_2 = E_0 + 2\hbar\omega, \ldots E_n = E_0 + n\hbar\omega,\ n \in \mathbb{N}. \tag{4.10.69}$$

Uvrstimo u Eq. (4.10.68b)

$$\left[(n'-n)^2 - 1\right]x_{n'n} = 0 \to x_{n'n} = 0 \forall n' \neq n \pm 1, \tag{4.10.70}$$

tj. različiti od nule su samo elementi neposredno ispod i iznad dijagonale.

Uvrstimo u Eq. (4.10.68a) pa dobivamo ME za impuls

$$p_{n'n} = -\mathrm{i}\,m\omega x_{n'n}. \tag{4.10.71}$$

Da bismo dobili prvi ME koristimo komutacijske relacije

$$[\mathsf{p},\mathsf{x}] = -\mathrm{i}\,\hbar\mathsf{I} \to [p,x]_{n'n} = -\mathrm{i}\,\hbar\delta_{n'n}\ \text{odnosno}[p,x]_{n,n} \neq 0,\ \text{ostali jednaki nuli.} \tag{4.10.72}$$

Iz pravila za množenje matrica

$$(A\cdot\mathsf{B})_{nk} = \sum_l A_{nl}B_{lk}$$

u ovom slučaju imamo umnožak matrica koordinate i impulsa:

$$\begin{aligned}[p,x]_{n,n} &= (p\cdot x)_{nn} - (x\cdot p)_{nn} = \sum_{k=n\pm1}(p_{nk}x_{kn} - x_{nk}p_{kn}) \\ &= p_{n,n+1}x_{n+1,n} - x_{n,n+1}p_{n+1,n} + p_{n,n-1}x_{n-1,n} - x_{n,n-1}p_{n-1,n} \\ &= -\mathrm{i}\,m\omega\left(|x_{n+1,n}|^2 + |x_{n,n+1}|^2 - |x_{n,n-1}|^2 - |x_{n-1,n}|^2\right) \\ &= -2\,\mathrm{i}\,m\omega\left(|x_{n+1,n}|^2 - |x_{n-1,n}|^2\right) = -\mathrm{i}\,\hbar\end{aligned} \tag{4.10.73a}$$

Birali smo da je matrica koordinate realna, pa je i simetrična.

Tako dobivamo

$$|x_{n+1,n}|^2 - |x_{n-1,n}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{4.10.73b}$$

Za $n = 0$ nemamo $x_{-1,0}$, odnosno zahtjevamo $x_{-1,0} = 0$

$$|x_{0,1}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{4.10.73c}$$

Indukcijom

$$|x_{n+1,n}|^2 = |x_{n,n+1}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(n+1) \tag{4.10.73d}$$

Pretpostavili smo da je ME koordinate realan

$$\boxed{x_{n+1,n} = x_{n,n+1} = \sqrt{(n+1)\frac{\hbar}{2m\omega}} \to p_{n,n+1} = p_{n,n+1} = \mathrm{i}\, m\omega\sqrt{(n+1)\frac{\hbar}{2m\omega}} = \mathrm{i}\sqrt{(n+1)\frac{m\omega\hbar}{2}}} \tag{4.10.73e}$$

Prikaz u obliku matrice

$$[x_{n'n}] = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix} \tag{4.10.74a}$$

$$[p_{n'n}] = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \cdots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix} \tag{4.10.74b}$$

Energija osnovnog stanja

$$E_0 = H_{00} = \frac{p_{01}p_{10}}{2m} + \frac{m\omega^2 x_{01}x_{10}}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} \tag{4.10.75}$$

odnosno energijski nivoi

$$\boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}. \tag{4.10.76}$$

Primjer 4.10.2. Nađite prosječnu potencijalnu i kinetičku energiju harmonijskog oscilatora.

Rješenje: Srednja vrijednost potencijalne energije u n-tom kvantnom stanju je

$$\bar{U}_n = \langle \mathcal{U} \rangle\, U_{nn} = \frac{1}{2}\, m\omega^2 (x^2)_{nn} \tag{4.10.77}$$

Kvadrat matričnog elementa koordinate

$$
\begin{aligned}
(x^2)_{nk} &= x_{nl}x_{lk} = x_{n,n-1}x_{n-1,k} + x_{n,n+1}x_{n+1,k} \\
&= x_{n,n-1}(x_{n-1,n-2} + x_{n-1,n}) + x_{n,n+1}(x_{n+1,n+2} + x_{n+1,n}) \\
(x^2)_{n,n-2} = (x^2)_{n-2,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\sqrt{n(n-1)} \\
(x^2)_{n,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)(2n+1) \\
(x^2)_{n,n+2} = (x^2)_{n+2,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\sqrt{(n+2)(n+1)}
\end{aligned}
\tag{4.10.78}
$$

pa je srednja vrijednost potencijalne energije

$$
\bar{U}_n = \frac{1}{2}\cancel{m}\omega^{\cancel{2}}\left(\frac{\hbar}{2\cancel{m\omega}}\right)(2n+1) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{4.10.79}
$$

Kinetičku energiju možemo dobiti kao razliku ukupne energije i potencijalne energije:

$$
\bar{K}_n = E_n - U_n = \frac{\hbar\omega}{2}(2n+1) - \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1) = \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1) = \bar{U}_n \tag{4.10.80}
$$

ili kao što smo dobili srednju potencijalnu energiju:

$$
\bar{K}_n = \langle \mathcal{K} \rangle = \langle n \,|\mathcal{K}|\, n \rangle = K_{nn} = \frac{1}{2m}(p^2)_{nn} \tag{4.10.81}
$$

4.10.6 Slobodna čestica

Ovo bi *trebao biti* najjednostavniji slučaj: $U(x) = 0$ svugdje. Klasično, čestica se giba jednoliko pravocrtno. U QM problem je iznenađujuće suptilan i varljiv. Vremenski neovisna SJ je

$$
-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi \rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -k^2\psi, \text{ gdje je } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{4.10.82}
$$

Izgleda isto kao unutar beskonačne jame samo bez rubnih uvjeta koji ograničavaju vrijednosti od k odnosno E. Rješenje ćemo napisati u obliku

$$
\psi(x) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx}, \tag{4.10.83a}
$$

Uključujući i vremensku ovisnost dobivamo

$$
\Psi(x,t) = A\exp\left[\mathrm{i}\,k\left(x - \frac{\hbar k}{2m}t\right)\right] + B\exp\left[-\mathrm{i}\,k\left(x + \frac{\hbar k}{2m}t\right)\right]. \tag{4.10.83b}
$$

Bilo koja funkcija od x i t koja ovisi o tim varijablama u posebnoj kombinaciji $(x \pm vt)$ reprezentira val određenog oblika koji putuje $\mp x$ smjerom brzinom v. Kako se svaka točka vala giba istom brzinom *oblik* se ne mijenja tijekom gibanja. Možemo napisati rješenje i kao

$$
\Psi(x,t) = A\exp\left[\mathrm{i}\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)\right], \quad \text{gdje je } k = \pm\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{4.10.84a}
$$

Očito 'stacionarna stanja' slobodne čestice su valovi s valnom duljinom $\lambda = 2\pi/|k|$, i u skladu s `de Broglie`jevom formulom imaju impuls

$$p = \hbar k. \tag{4.10.84b}$$

Brzina valova je

$$v_{QM} = \frac{\hbar\,|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}} = \frac{1}{2}\,v_{\text{klasično}}. \tag{4.10.84c}$$

Dakle, kvantno mehanička valna funkcija putuju brzinom upola manjom od brzine čestice koju treba predstavljati! Osim tog problema imamo i problem normalizacije:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k \; \mathrm{d}x = |A|^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x = \infty. \tag{4.10.85}$$

Dakle, separabilna rješenja ne predstavljaju fizički ostvarljiva stanja. *Slobodna čestica s određenom energijom ne postoji!* Sve ovo ipak možemo iskoristiti. Opće rješenje vremenski – ovisne SJ je linearna kombinacija separabilnih (partikularnih) rješenja s različitim vrijednostima *kontinuirane varijable k*:

$$\boxed{\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \phi(k) \exp\left[\mathrm{i}\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t\right)\right] \; \mathrm{d}k.} \tag{4.10.86}$$

Ulogu koeficijenata u razvoju ima kombinacija $\phi(k)/\sqrt{2\pi} \cdot \mathrm{d}k$. Sad se funkcija može normirati s pogodnim $\phi(k)$. Očito imamo *rang k*-ova, pa time energija i brzina. To nazivamo *valnim paketom*[21].

Izvorni kvantni problem je: za *dani* $\Psi(x,0)$ treba *pronaći* $\Psi(x,t)$. Za slobodnu česticu to ima oblik Eq. (4.10.86); jedino je pitanje kako odrediti $\phi(k)$ tako da zadovoljava početnu valnu funkciju:

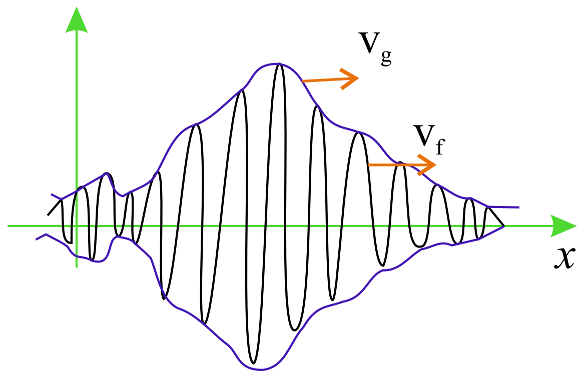
$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \phi(k)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} \; \mathrm{d}k. \tag{4.10.87}$$

To je klasični problem *Fourierove analize*. Odgovor daje `Plancherel`–ov teorem:

$$\boxed{f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int F(k)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kx} \; \mathrm{d}k \Leftrightarrow F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int f(x)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} \; \mathrm{d}x.} \tag{4.10.88}$$

$F(k)$ se zove *Fourierov transformat* od $f(x)$, a $f(x)$ je *Fourierov antitransformat* od $F(k)$. Dakle

$$\boxed{\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,0)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kx} \; \mathrm{d}x.} \tag{4.10.89}$$



Slika 4.16: Valni paket. Envelopa putuje grupnom brzinom, a valići putuju faznom brzinom.

Vraćamo se na paradoks da se kvantno rješenje giba 'krivom' brzinom od čestice koju predstavlja. Problem nestaje kad ustanovimo da ψ_k nije fizikalno ostvarivo rješenje. Pitanje je kako je informacija o brzini sadržana u valnoj funkciji slobodne čestice Eq. (4.10.86). Osnovna ideja je: valni paket je superpozicija sinusoidalnih funkcija čija je amplituda modulirana s ϕ, slika 4.16. Ona se sastoji od 'mreškanja' unutar 'ovojnice'. Brzini čestice nije brzina individualnih mreškanja (*fazna brzina*, već brzina ovojnice — *grupna brzina*, koja može biti veća, manja ili jednaka brzini mreškanja. Za valove na konopcu, grupna i fazna brzina su jednake. Za valove na vodi je pola fazne brzine — možete uočiti promatranjem bacanjem kamena u vodu: koncentrirate li se na određeni val zapazit ćete da se stvorio iza, giba se naprijed kroz grupu i gasne dalje od fronte, dok se grupa kao cjelina širi upola manjom brzinom. U QM trebamo pokazati da je grupna brzina slobodne čestice *duplo veća* od fazne brzine, te da predstavlja brzinu klasične čestice.

Trebamo odrediti grupnu brzinu valnog paketa

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \phi(k)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)}\, \mathrm{d}k.$$

Neka je $\phi(k)$ uska funkcija s vrhom u k_0, pa razvijemo $\omega(k)$ oko vrha i zadržimo samo vodeći član:

$$\omega(k) \approx \omega_0 + \omega_0'(k-k_0), \quad \omega_0' \equiv \left.\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right|_{k=k_0}.$$

Neka je varijabla $s \equiv k - k_0$ imamo

$$\Psi(x,t) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \phi(k_0+s) \exp\left\{\mathrm{i}\left[(k_0+s)x - (\omega_0+\omega_0' s)t\right]\right\}\, \mathrm{d}s.$$

[21] Sinusoidalni val proteže se u beskonačnost pa nije normalizabilan. Ali superpozicija takvih valova vodi do interferencije što dovodi do lokalizacije i normalizabilnosti.

U $t=0$

$$\Psi(x,0) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \phi(k_0+s) \exp\left[\mathrm{i}(k_0+s)x\right] \,\mathrm{d}s$$

a kasnije

$$\Psi(x,t) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(-\omega_0 t + k_0\omega_0' t)} \int \phi(k_0+s) \exp\left\{\mathrm{i}(k_0+s)(x-\omega_0' t)\right\} \,\mathrm{d}s.$$

Osim za pomak od x na $(x-\omega_0' t)$, integral je kao u $t=0$, pa je

$$\Psi(x,t) \approx \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}(\omega_0 - k_0\omega')t}\, \Psi(x-\omega_0' t, 0). \tag{4.10.90a}$$

Fazni faktor ispred ne utječe na $|\psi|^2$, a valni se paket giba brzinom ω_0':

$$v_{\text{grupna}} = \left.\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}\right|_{k_0}. \tag{4.10.90b}$$

Uobičajena fazna brzina je

$$v_{\text{fazna}} = \frac{\omega}{k}. \tag{4.10.90c}$$

Kako su čestična svojstva (energija i impuls) čestice povezana s valnim svojstvima (frekvencija i valni broj) relacijama $E=\hbar\omega$ i $p=\hbar k$, onda je[22]

$$\boxed{v_g = \frac{\mathrm{d}E(p)}{\mathrm{d}p}, \quad v_{\text{fazna}} = \frac{E(p)}{p}.} \tag{4.10.91}$$

Za gibanje u konstantnom potencijalu $E=\frac{p^2}{2m}+U$ je

$$v_g = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\left(\frac{p^2}{2m}+U\right) = \frac{p}{m} = v_{\text{čestice}}, \quad v_{\text{fazna}} = \frac{1}{p}\left(\frac{p^2}{2m}+U\right) = \frac{p}{2m}+\frac{U}{p}. \tag{4.10.92}$$

Dakle, *grupna brzina valnog paketa jednaka je klasičnoj brzini čestice* $v_g = v_{\text{čestice}}$. To sugerira da 'centar' paketa putuje kao klasična čestica koja zadovoljava zakone klasične mehanike: centar treba putovati 'klasičnom putanjom' čestice.

U našem slučaju $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$, pa je $\frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$, a $\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\hbar k}{m}$, tj.

$$v_{\text{klasično}} = v_{\text{grupna}} = 2v_{\text{fazna}}. \tag{4.10.93}$$

4.10.6.0.1 Gibanje valnog paketa s distorzijom[23] Razmotrimo prijenos harmonijskih valova različitih frekvencija i brzina kroz *disperzivno* sredstvo. Oblik $\omega(k)$ određen je zahtjevom da valni paket $\Psi(x,t)$ opisuje česticu. Razvijamo $\omega(k)$ oko vrha k_0 u Taylorov red:

$$\begin{aligned}\omega(k) &= \omega(k_0) + (k-k_0)\frac{\mathrm{d}\omega(k)}{\mathrm{d}k}\Big|_{k=k_0} + \frac{1}{2}(k-k_0)^2\frac{\mathrm{d}^2\omega(k)}{\mathrm{d}k^2}\Big|_{k=k_0} + \cdots \\ &= \omega(k_0) + (k-k_0)v_g + (k-k_0)^2\alpha + \cdots,\end{aligned} \tag{4.10.94}$$

[22] Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, str. 45.
[23] Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §1.8.3.2 str. 46.

gdje je $v_g = \frac{\mathrm{d}\omega(k)}{\mathrm{d}k}\Big|_{k=k_0}$ i $\alpha = \frac{\mathrm{d}^2\omega(k)}{\mathrm{d}k^2}\Big|_{k=k_0}$. Uključimo sada razvoj do uključivo kvadratnog člana, a odbacimo više članove u razvoju

$$\Psi(x,t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k_0(x-v_f t)}\, f(x,t), \tag{4.10.95}$$

gdje $f(x,t)$ reprezentira *envelopu* paketa danu s

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \phi(q)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q(x-v_g t)}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q^2\alpha t}\, \mathrm{d}q \tag{4.10.96}$$

s $q = k - k_0$. Bez kvadratne popravke $\mathrm{i}\,q^2\alpha t$ valni paket giba se jednoliko bez promjene oblika, jer će, po Plancherelovom teoremu (Fourierov transformat, antitransformat), biti $f(x,t) = \psi_0(x - v_g t)$. Da bismo vidjeli kako a utječe na širinu paketa, razmotrimo Gaussov paket s amplitudom $\phi(k) = \sqrt[4]{\frac{a^2}{2\pi}} \exp[-a^2(k-k_0)^2/4]$. Početne širine su $\Delta x_0 = a/2$, $\Delta k = \hbar/a$. Zamijenimo $\phi(k)$ u Eq. (4.10.95)

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt[4]{\frac{a^2}{2\pi}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k_0(x-v_f t)} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\mathrm{i}\,q(x-v_g t) - \left(\frac{a^2}{4} + \mathrm{i}\,\alpha t\right) q^2\right] \mathrm{d}q. \tag{4.10.97}$$

Nakon izračunanja integrala za gustoću raspodjele dobivamo

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta x(t)} \exp\left[-\frac{(x-v_g t)^2}{(\Delta x(t))^2}\right], \tag{4.10.98a}$$

gdje je $\Delta x(t)$ širina valnog paketa u trenutku t dana s

$$\Delta x(t) = \frac{a}{2}\sqrt{1 + \frac{16\alpha^2}{a^4}t^2} = \Delta x_0 \sqrt{1 + \frac{a^2 t^2}{(\Delta x_0)^4}}. \tag{4.10.98b}$$

Vidimo da se širina valnog paketa povećava s vremenom zbog uključenja kvadratnog člana $\mathrm{i}\,q^2\alpha t$.

Gustoća raspodjele pokazuje dva rezultata

(**VP**$_1$) centar paketa giba se grupnom brzinom,

(**VP**$_2$) širina paketa povećava se linearno s vremenom.

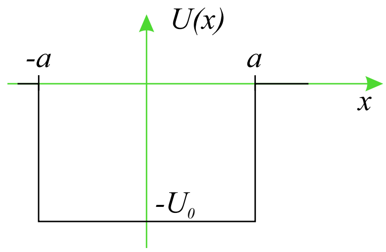
4.10.6.0.2 Vezana stanja i stanja raspršenja Vidjeli smo dvije vrlo različite vrste rješenja vremenski ovisne SJ: normalizabilna (jama, harmonijski oscilator) koja su labelirana *diskretnim indeksom n* te ne-normalizabilna (slobodna čestica) labelirana *kontinuiranom varijablom k*. Prvo reprezentira fizikalno stvarno stanje po sebi, a drugo ne. U oba slučaja opće rješenje SJ je linearna kombinacija stacionarnih stanja — suma ili integral. Koje je fizikalno značenje ove razlike?

U klasičnoj mehanici čestica se giba u području gdje je ukupna energija veća od potencijalne. Ako je uhvaćena je između dvije točke okretanja, to zovemo *vezano stanje*. Ako je energija veća od potencijalne svugdje s jedne strane, čestica će završiti u beskonačnosti, što zovemo *stanje raspršenja*. I u QM imamo ta stanja, pa je vezano stanje reprezentirano s diskretnom varijablom, a stanje raspršenja kontinuiranom.

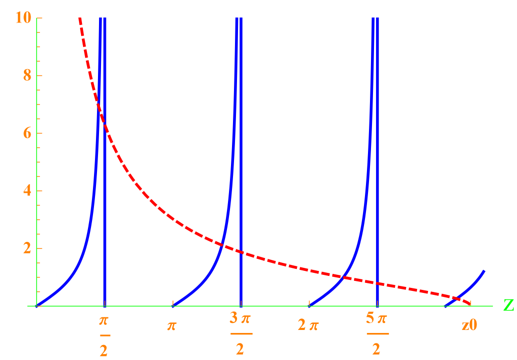
4.10.7 Konačna pravokutna jama

Potencijalna energija koja opisuje konačnu pravokutnu jamu (slika 4.17) je

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & \text{za } -a \le x \le a \\ 0 & \text{za } |x| > 1 \end{cases} . \tag{4.10.99}$$



Slika 4.17: Konačna pravokutna jama



Slika 4.18: Grafičko rješenje jednadžbe $\operatorname{tg} z = \sqrt{\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 - 1}$ sa $z = la = \frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(E+U_0)}$, $z_0 = \frac{a}{\hbar}\sqrt{2mU_0}$

U prvom području $x < -a$ potencijalna energija nestaje, pa SJ glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi, \quad \text{ili} \quad \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \kappa^2\psi, \quad \kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \in \mathbb{R}^+. \tag{4.10.100}$$

Opće rješenje je $\psi(x) = A\,\mathrm{e}^{-\kappa x} + B\,\mathrm{e}^{\kappa x}$, ali prvi član eksplodira za $x \to -\infty$, pa ga izbacujemo:

$$\psi(x) = B\,\mathrm{e}^{\kappa x}, \qquad \text{za } x < -a. \tag{4.10.101}$$

U srednjem području $-a < x < a$ je $U(x) = U_0$, pa SJ glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} - U_0\psi = E\psi \to \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -l^2\psi, \quad l \equiv \frac{\sqrt{2m(E+U_0)}}{\hbar}. \tag{4.10.102a}$$

Da bismo imali vezana stanja E mora biti negativno, ali veće od U_0. Opće rješenje je

$$\psi(x) = C\sin(lx) + D\cos(lx), \qquad \text{za } -a < x < a. \tag{4.10.102b}$$

U području $x > a$

$$\psi(x) = F\,\mathrm{e}^{-\kappa x} \qquad \text{za } x > a. \tag{4.10.103}$$

Sljedeći korak je uvrštavanje rubnih uvjeta: funkcija i njena derivacija trebaju biti kontinuirane. Možemo zapaziti da je potencijal parna funkcija, pa rješenja trebaju biti parna ili neparna.

To znači da je dovoljno nametnuti rubni uvjet samo na jednoj strani, u točki $x = a$. Uzet ćemo samo parna rješenja (vi napravite neparna), pa tražimo rješenje u obliku

$$\psi(x) = \begin{cases} F\,\mathrm{e}^{-\kappa x} & \text{za } x > a \\ D\cos lx & \text{za } 0 < x < a\ . \\ \psi(-x) & \text{za } x < 0 \end{cases} \tag{4.10.104}$$

Neprekidnost u $x = a$ a funkciju i derivaciju glasi:

$$\begin{aligned} F\,\mathrm{e}^{-\kappa a} &= D\cos(la) \\ -\kappa F\,\mathrm{e}^{-\kappa a} &= -lD\cos(la) \end{aligned}. \tag{4.10.105}$$

Podijelimo li ove jednadžbe, nalazimo

$$\kappa = l\,\mathrm{tg}(la). \tag{4.10.106}$$

Ovo je jednadžba za dozvoljene energijske nivoe. Mozemo je riješiti aproksimativno, npr. grafički ili numerički, odnosno u specijalnim slučajevima.

4.11 Numeričko rješenje SJ

Pokazat ćemo kako rješiti 1 SJ numerički. Numeričko rješenje daje ideju o osobinama stacionarnih stanja.

4.11.1 Numerička procedura

Želimo rješiti numerički sljedeću jbu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi(x) = 0, \quad k^2 = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2}. \tag{4.11.1}$$

Prvo, podijelimo x – os na skup ekvidistantnih točaka razmaknutih za $h_0 = \Delta x$. Valna se funkcija može opisati približno s vrijednostima na točkama mreže, tj.

$$\psi_0 = \psi(0),\ \psi_1 = \psi(h_0),\ \psi_2 = \psi(2h_0),\ \ldots psi_N = \psi(Nh_0).$$

Prva aproksimacija je približno jednaka

$$\frac{\mathrm{d}\psi_n}{\mathrm{d}x} \approx \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{h_0}. \tag{4.11.2}$$

Za računanje druge derivacije moguće je nekoliko postupaka. Koristiti ćemo tzv. *Numerov algoritam.* Druga se derivacija aproksimira s diferencijskom formulom s tri-točke:

$$\frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{h_0^2} = \psi_n'' + \frac{h_0^2}{12}\psi_n'''' + \mathcal{O}(h_0^4). \tag{4.11.3a}$$

Slika 4.19: Ako je energija E korištena pri računanju prebelika (premala), valna funkcija će divergirati kad $x \to \pm\infty$; Za točnu vrijednost valna će funkcija konvergrati korektnoj vrijednosti.

Iz (4.11.1)

$$\psi_n'''' = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}(-k^2\psi)\big|_{x=x_n} = -\frac{(k^2\psi)_{n+1} - 2(k^2\psi)_n + (k^2\psi)_{n-1}}{h_0^2}. \qquad (4.11.3b)$$

Uvrstimo $\psi_n'' = -k_n\psi_n$ dobivamo

$$\psi_{n+1} = \frac{2\left(1 + \frac{5}{12}h_0^2k_n^2\right)\psi_n - \left(1 + \frac{1}{12}h_0^2k_{n-1}^2\right)\psi_{n-1}}{1 + \frac{1}{12}h_0^2k_{n+1}^2}. \qquad (4.11.3c)$$

Pridružimo proizvoljen vrijednosti za ψ_0 i ψ_1, što je ekvivalentno postavljanju početnim vrijednostima za $\psi(x)$ i $\psi'(x)$. Tako smo dobili rekurzijsku relaciju za integraciju *unaprijed* ili *unatrag* u x s lokalnom greškom $\mathcal{O}(h_0^6)$. Tako, rješenje ovisi o dvije proizvoljne konstante ψ_{01} kao što i treba za bilo koju diferencijalnu jbu drugog reda.

Rubni uvjeti igraju krucijalnu ulogu pri rješavanju SJ. Svaki rubni uvjet daje linearnu homogenu jbu koju zadovoljava valna funkcija ili njene derivacije. Npr. za beskonačnu jamu ili harmonijski oscilator $\psi(x_{\min}) = \psi(x_{\max}) = 0$.

4.11.2 Algoritam

Pretpostavimo da želimo naći valnu funkciju $\psi^{(n)}(x)$ i energijom E_n za n - to pobuđeno stanje sistema SJ s gornjim rubnim uvjetom[24].

- Uzmimo ψ_0 i izaberimo ψ_1 tako da je vrijednost od ψ_1 blizu ψ_0.
- Izaberimo *probnu* energiju E_n
- s tom vrijednosti energije E_n i ψ_{01} iterativno izračunamo vrijednost funkcije u čvorovima od x. Završavamo s vrijednosti valne funkcije u $x_N = Nh_0$.
- provjerimo je li ψ_N nula ili nije.Ako je nula, to znači da smo izbrali dobru vrijednost probne energije, pa se ta vrijednost može uzeti kao vlastita energija sistema, kad valna funkcija ide korektnoj vrijednosti (točkasta krivulja na Slici **??**. Naravno, jako je nevjerojatno da ćemo pogoditi točnu energiju iz prvog pokušaja. Ako nismo pogodili gledamo je li $\psi_N > 0$, pa je E_n s kojom smo počeli prevelika vrijednost, pa krećemo s novom manjom energijom. Za dobiveni $\psi_N < 0$, biramo veću vrijednost energije, pa krećemo ponovo. Naravno, teško ćemo završiti s pravom vrijednosti na drugom kraju (u našem slučaju 0), već prekidamo iteraciju kad dostignemo dovoljno točnu vrijednost.

Primjer 4.11.1. Proton se nalazi u potencijalu $U = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$, $\omega = 5.34 \times 10^{21}$ s^{-1}.

1. Nađite točne energije za stanja $n = 0, 1, 2, 3, 9, 12$.

[24]Indeks gore koristimo da pobuđeno stanje razlikujemo od vrijednosti valne funkcije u točki $x_n = nh_0$.

Tablica 4.2: Točne i numerički dobivene energije za proton u polju harmonijskog oscilatora s $\omega = 5.34 \times 10^{21}$ s^{-1}.

n	E_n(MeV	E_n^{num}(MeV)
0	1.750 000	1.750 0671
1	5.25	5.250 0335
2	8.75	8.750 0330

2. Riješite SJ numerički i usporedite s egzaktnim rezultatima.

Podaci za proton:

$$mc^2 = 937 \text{ MeV}, \; \hbar c = 200 \text{ MeVfm}, \; \hbar\omega = 3.5 \text{ MeV}.$$

rj.

1. Točne se energije računaju po $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx 3.5\left(n + \frac{1}{2}\right) MeV$. Rezultati su izlistani u tablici 4.2.

2. Koristimo Numerovu relaciju (4.11.3c) s

$$k_n^2(x) = 2m\frac{\left(E_n - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)}{\hbar^2}.$$

Iz $\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} = \frac{(mc^2)^2(\hbar\omega)^2}{\hbar c)^4}$ imamo

$$\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} \approx 7.66 \times 10^{-4} \text{ fm}^{-4}; \quad \frac{2m}{\hbar^2} = \frac{2mc^2}{(\hbar c)^2} \approx 0.05 \text{ MeV}^{-1}\text{fm}^{-2}. \tag{4.11.4}$$

Rubni uvjeti za HO kažu da funkcija nestaje u $x = \pm\infty$. U kompjutorskom programu moramo izabrati rubne točke tako da se tamo ne osjeća efekt ruba. Dovoljno je odabrati točke daleko od (klasičnih) točaka okretanja $x_g = \pm\sqrt{2En/(m\omega^2)}$. Za osnovno stanje kad je energija $E_0 = 1.75$ MeV je $x_g = \pm 3.8$ fm. Tako će valna funkcija biti praktički nula za $x = \pm 20$ fm. U racunalnom programu možemo interval podijeliti na 200 jednakih intervala. Kako je egzaktna enrgija za osnovno stanje $E_0 = 1.75$ MeV možemo uzeti $E_{\min} = 1.740$ MeV i $E_{\mathrm{MAX}} = 1.760$ MeV. S traženom točnosti od 10^{-8} dobivena energija je $E_0^{\mathrm{num}} = 1.7500671$ MeV.

4.12 Klasični brojevi i Kvantno–mehanički operatori

Brojevi koji se pojavljuju u klasičnoj mehanici transformiramo u *operatore* u QM i obratno identifikacijom:

$$\begin{gathered} x \to \hat{x} = x, \text{ ili } \vec{r} \to \vec{r} \\ p_x \to \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x} \text{ ili } \vec{p} \to \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\vec{\nabla}. \\ E \to \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial t} \end{gathered} \tag{4.12.1}$$

Na taj način možemo dobiti SJ iz izraza za klasičnu energiju:

$$\begin{gathered} E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U \\ \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r},t) \equiv \mathcal{H} \end{gathered} \tag{4.12.2}$$

Motivacija ovih ‘prijelaza’ iz CM u QM je sljedeća: deriviramo li ravni val po x:

$$f = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} \to \frac{\partial f}{\partial x} = \mathrm{i}\,k\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} = \mathrm{i}\,kf. \tag{4.12.3}$$

Pomnožimo to s $\hbar/\,\mathrm{i}$ dobivamo impuls $p = \hbar k$:

$$-\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial f}{\partial x} = \hbar k f = pf \to \left(-\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x} - p\right) f = 0. \tag{4.12.4}$$

Zadnja zagrada ne ovisi o specijalnom valnom broju k. Zbog linearnosti jednadžba je primjenjiva na sve funkcije koje možemo dobiti superpozicijom ravnih valova, podrazumijevajući da je p impuls cijele funkcije a ne samo jednog vala. Tako, definiramo *operator* p (*operator impulsa*)

$$p \equiv = \hat{p} = -\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x}. \tag{4.12.5}$$

U istom smislu je x *operator položaja*. Primjena ovog operatora jednostavno znači množenje s x, za sada.

Ovi prijelazi, Eq. (4.12.1) nazivaju se *principom korespodencije* te omogućavaju prijelaz iz klasičnih izraza u kvantno mehaničke.

4.13 Komutatori - operatori komutacije

Prilikom korespodencije CM i QM nastaje problem kod produkta dvije ili više varijabli. Razlog tome je što brojevi komutiraju, a operatori ne[25], tj. $\mathcal{AB} \neq \mathcal{BA}$. Npr. umnožak koordinate i impulsa komutira za brojeve, ali u QM ne:

$$\hat{x}\hat{p} = x\left(-\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \neq \hat{p}\hat{x} = -\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x}x = -\mathrm{i}\,\hbar\,(1 + x\partial_x) \tag{4.13.1a}$$

[25] U staroj QT (Bohrov) princip korespodencije daje približno slaganje za velike kvantne brojeve. U modernoj QM, korespodencija se odnosi na pridruživanje klasičnih observabli odgovarajućim operatorima. Konzistentnija procedura je pomoću simetričnih transformacija.

$$\partial_x(xf) = f + x\partial_x f = (1 + x\partial_x)f \tag{4.13.1b}$$

ili ukratko u operacijskoj notaciji

$$\partial_x x = 1 + x\partial_x . \tag{4.13.1c}$$

Važnost operatora je i u činjenici da su *mjerljive varijable – opservable* reprezentirane operatorima. Iz prošlog primjera, različito je kad prvo mjerimo položaj, a onda impuls ili obratno.

Za gornje operatore imamo:

$$(xp - px)\, f = -\,\mathrm{i}\,\hbar \left(x\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial x} - f \right) = \mathrm{i}\,\hbar f \tag{4.13.2a}$$

ili

$$xp - px = \mathrm{i}\,\hbar. \tag{4.13.2b}$$

Zbog važne uloge koju imaju u QM, uvodi se specijalni operator – notacija, uglata zagrada, koju zovemo *komutator*:

$$[x, p] = xp - px = \mathrm{i}\,\hbar. \tag{4.13.2c}$$

Općenito, za dva operatora, komutator se definira s

$$[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A}. \tag{4.13.2d}$$

Veza s CM: komutator odgovara *Poissonovoj zagradi* u CM.

Napomena u vezi s prijelazom izraza iz CM u QM: problem se rješava simetrizacijom, npr. O =AB, u QM je :

$$\mathcal{O} = \frac{1}{2}\,(\mathcal{A}\mathcal{B} + \mathcal{B}\mathcal{A})\,. \tag{4.13.3}$$

Naravno, ako operatori međusobno komutiraju, simetrizacija umnoška nije potrebna.

4.14 Kvantna mehanika u tri dimenzije

4.14.1 Čestica u kutiji[26]

Razmotrimo česticu zatvorenu u kutiji oblika pravokutnog paralelopipeda dimenzija $a_i,\ i = 1, 2, 3$ s potencijalnom energijom nula, tj. područje izvan kutije je zabranjeno, odnosno potencijalna energija izvan je beskonacna. Čestica ima tri stupnja slobode i SJ se može napisati u obliku

$$\vec{\nabla}^2\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0; \quad \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {x_2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {x_3}^2}. \tag{4.14.1}$$

Separacijom dobivamo valnu funkciju u obliku produkta funkcija za 1D slučaj:

$$\psi_{n_1,n_2,n_3} = \prod_{i=1}^{3} \sqrt{\frac{2}{a_i}} \begin{Bmatrix} \cos\frac{n_i \pi x}{a_i} \\ \sin\frac{n_1 \pi x}{a_i} \end{Bmatrix} \exp\left(-\,\mathrm{i}\,\omega_{n_1 n_2 n_3} t\right) \tag{4.14.2a}$$

[26] Taylor, Mechanics: classical and quantum, §7.06, str 199(205/405).

gdje je ω energija u jedinicama od $\hbar$:

$$\omega_{n_1n_2n_3} = \frac{E_{n_1n_2n_3}}{\hbar} = \frac{\hbar\pi^2}{2m}\sum_i \frac{n_i^2}{a_i^2};\ n_i = 1, 2, \ldots, \infty. \tag{4.14.2b}$$

Svako stanje ima određenu parnost koje je umnožak parnosti stanja za svaku dimenziju:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_1\mathcal{P}_2\mathcal{P}_3. \tag{4.14.3}$$

Sljedeća je osobina *degeneracija*.

Def. 4.14.1 (Degeneracija)**.** Dvije ili više nezavisnih valnih funkcija je degenerirano ako imaju istu energiju.

Neka je u našem problemu kvadar kocka tj. $a_1 = a_2 = a_3 = a$, većina stanja je degenerirana, npr. stanja Ψ_{100}, Ψ_{010}, Ψ_{001} imaju trostruku degeneraciju jer imaju istu energiju.

4.14.2 Separacija gibanja centra mase i relativnog gibanja[27]

Schrödingerova jednadžba za sistem koji se sastoji od jednog elektrona (mase m_1, naboja $q = -e$ na položaju $\vec{r}_1$) i jezgre (mase $m_2 >> m_1$, naboja $q = +e$ s radijus vektorom $\vec{r}_2$) je[28]

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \tag{4.14.4}$$

gdje je $\vec{\nabla}_i^2 \equiv \Delta_i$ Laplaceov operator po $\vec{r}_i$, $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Kao što smo već vidjeli u Klasičnoj mehanici, uvijek je moguće odvojiti gibanje centra mase od relativnog gibanja u sustavu Centra mase. Isto je moguće u QM.

Promotrimo sistem od dvije čestice s koordinatama $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ i $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$. Koordinate centra masa su

$$\vec{R} \equiv (X, Y, Z) = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}, \quad M = m_1 + m_2.$$

Relativni vektor položaja je $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, a relativna udaljenost čestica $r = |\vec{r}|$. Dobivamo

$$\vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{M}\vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1}{M}\vec{r}. \tag{4.14.5}$$

Sad moramo transformirati derivacije po $\vec{r}_i$ u derivacije po $\vec{r}$ i $\vec{R}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial\psi}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial\psi}{\partial X} + \frac{\partial\psi}{\partial x} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial {x_1}^2} &= \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial X\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}. \end{aligned} \tag{4.14.6}$$

[27] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, ch4., str. 132(143/484).

[28] Dok se ne upotrijebi podatak da je $m_2 \gg m_1$ ovo vrijedi za bilo koja dva suprotna naboja vezana u sistem, poput pozitronija, mionija, ...

Analogno za x_2 i ostale koordinate. Mješani članovi se krate pa Schrödingerova jednadžba postaje

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]\psi+U(r)\psi=E\psi, \tag{4.14.7}$$

gdje je $\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ *reducirana masa* sistema.

Pokušamo separaciju $\psi(\vec{R},\vec{r})=f(r)g(R)$. Uvrstimo u Eq. (4.14.7)

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\vec{\nabla}_R^2 g}{g}=\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\vec{\nabla}_r^2 f}{f}-U(r)+E=E_g. \tag{4.14.8}$$

Obje strane trebaju biti jednake konstanti, pa imamo

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\vec{\nabla}_R^2 g}{g}&=E_g g(R)\\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 f+U(r)f(r)&=E_f f(r)\end{aligned} \tag{4.14.9}$$

s $E_g+E_f=E$.

Prva jednadžba opisuje gibanje cijelog atoma. Rješenje je ravni val

$$g(\vec{R})=A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kR-E_g t/\hbar)}$$

pa uvrštavanje pretpostavljenog rješenja dobivamo $k^2=\frac{2ME_g}{\hbar^2}$, odnosno de Broglijevu valnu duljinu

$$\lambda_{CM}=\frac{2\pi}{k}=\frac{h}{\sqrt{2ME_g}},$$

koja ovisi o translacijskoj energiji E_g cetra masa. Korektni opis je uporaba valnog paketa.

Relativno gibanje elektrona i jezgre opisano je drugom jednadžbom. Preimenujemo $f\to\psi$, $E_f\to E$, $\vec{\nabla}_r^2\to\vec{\nabla}^2$ pa dobivamo Schrödingerovu jednadžbu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2\psi+U(r)\psi=E\psi, \tag{4.14.10}$$

identično sa Schrödingerovom jednadžbom za česticu u sferno–simetričnom potencijalu ako se masa čestice m zamijeni reduciranom masom μ.

Schrödingerova jednadžba 1e atoma može se separirati u član koji opisuje centar masa i drugi član koji opisuje položaj r čestice reducirane mase μ relativno na jezgru u potencijalu s potencijalnom energijom E_{pot}.

Ako je jedno tijelo puno masivnije od drugog ($m_e \ll m_p$ za vodikov atom) onda je $\mu\approx m_e$; ako su dvije mase jednake, npr. pozitronij, $\mu=m/2$.

4.14.3 SJ i sfernim koordinama

SJ u 3D dobije se iz jbe svojstvene vrijednosti Hamiltonijana uz standardnu preskripciju

$$E \to \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial t} \wedge \vec{p} \to \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\vec{\nabla} \Longrightarrow \vec{p}^2 \to -\hbar^2\vec{\nabla}^2 = -\hbar^2\Delta. \tag{4.14.11}$$

Tako je SJ u 3D

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \to \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi + U\Psi = \mathrm{i}\,\hbar\Psi}. \tag{4.14.12}$$

Potencijalna energija i valna funkcija su sada funkcije od $\vec{r}$ i t. Vjerojatnost nalaženja u infinitezimalnom volumenu $\mathrm{d}^3r = \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z$ je $|\Psi(\vec{r},t)|^2\ \mathrm{d}^3r$, a uvjet normalizacije glasi

$$\int |\Psi|\ \mathrm{d}^3r = 1. \tag{4.14.13}$$

Za vremenski neovisne potencijale

$$\Psi_n(\vec{r},t) = \psi_n(\vec{r})\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar} \tag{4.14.14a}$$

gdje prostorna funkcija ψ_n zadovoljava vremenski neovisnu SJ:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + U\psi = E\Psi}. \tag{4.14.14b}$$

Opće rješenje vremenski ovisne SJ je tada

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum c_n\psi_n(\vec{r})\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,E_n t/\hbar}. \tag{4.14.14c}$$

4.14.3.1 Separacija varijabli

Obično je potencijal funkcija udaljenosti od ishodišta, pa je prirodno koristiti *sferne koordinate*. Kvadrat operatora impulsa ima oblik

$$\hat{\vec{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{r^2} \to \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 = -\frac{p_r^2}{\hbar^2} - \frac{\vec{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

gdje je *radijalni impuls–moment*

$$p_r = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right),$$

a operator *angularnog momenta* glasi

$$\hat{\vec{l}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}\right]. \tag{4.14.15}$$

Tako je Hamiltonian centralnog potencijala

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\vec{l}}^2}{2\mu r^2} + U(r). \tag{4.14.16}$$

kad Laplacian ima oblik

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \tag{4.14.17a}$$

Vremenski neovisna SJ u sfernim koordinatama je

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right)\right] + U\psi = E\psi \tag{4.14.17b}$$

Separacija je u obliku produkta

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi). \tag{4.14.18}$$

Uvrstimo u Eq. (4.14.17b) te podijelimo jednadžbu s $R\mathrm{Y}$ i pomnožimo s $-2mr^2/\hbar^2$

$$\begin{aligned}\left[\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(U(r)-E\right)\right]& \\ + \frac{1}{\mathrm{Y}}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathrm{Y}}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathrm{Y}}{\partial\varphi^2}\right] &= 0.\end{aligned} \tag{4.14.19}$$

Oba člana trebaju biti jednaki konstanti. Pokazat će se da ona treba biti jednaka $l(l+1)$ $l \in \mathbb{N}_0$, pa imamo jednadžbe radijalnu

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[U(r)-E\right] = l(l+1) \tag{4.14.20a}$$

i angularnu

$$\frac{1}{\mathrm{Y}}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathrm{Y}}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\mathrm{Y}}{\partial\varphi^2}\right] = -l(l+1). \tag{4.14.20b}$$

4.14.3.2 Angularna jba

Jednadžbu separiramo s

$$\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \tag{4.14.21}$$

pa je separirana angularna jba

$$\left\{\frac{1}{\Theta}\left[\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\vartheta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\vartheta\right\} + \frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = 0.$$

Svaki je član konstanta koju ćemo označiti s m^2 gdje $m \in \mathbb{N}$ (nije masa iako ima istu oznaku):

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\vartheta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\vartheta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\vartheta = m^2; \tag{4.14.22a}$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = -m^2. \tag{4.14.22b}$$

Jbu po φ lako riješimo

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = -m^2\Phi \rightarrow \Phi(\varphi) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,m\varphi}\,. \tag{4.14.23}$$

Kako nakon pomaka φ za 2π dolazimo do iste točke u prostoru, treba biti

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\,. \tag{4.14.24}$$

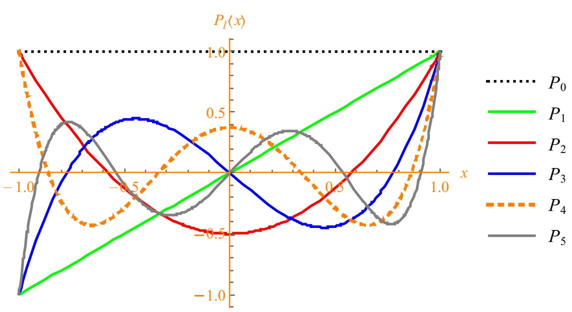
Jba za ϑ je jednadžba za *pridružene* **`Legendre`***ove funkcije* P_l^m, definirane s

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^{|m|} P_l(x) \tag{4.14.25a}$$

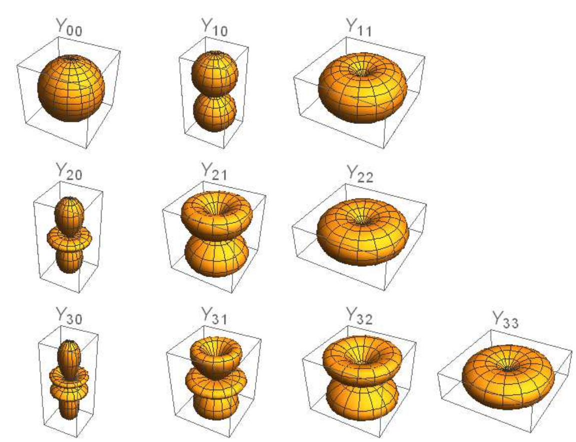
a $P_l(x)$ su *Legendreovi polinomi* definirani **`Rodrigues`***ovom formulom*

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^l (x^2-1)^l. \tag{4.14.25b}$$

Nekoliko prvih Legendreovih polinoma prikazano je u tablici 4.3 i grafovima 4.20



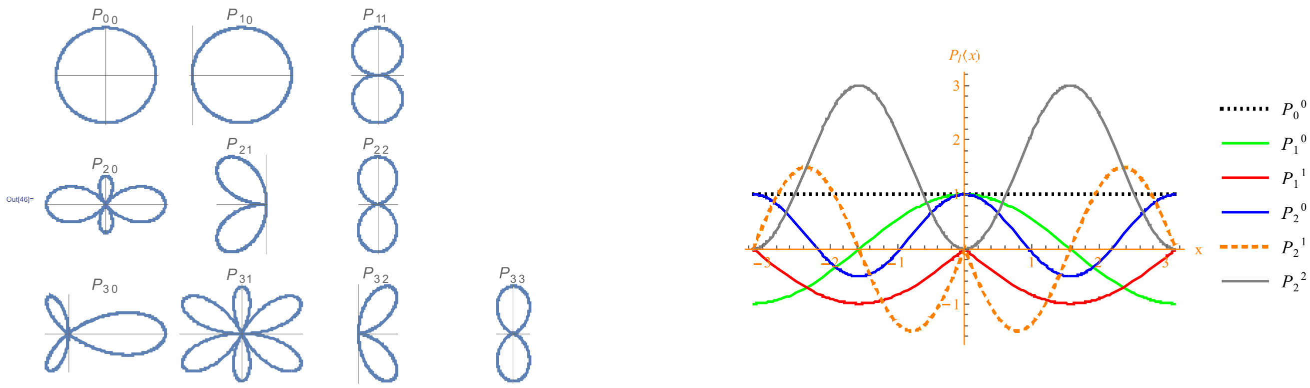
Slika 4.20: Nekoliko prvih Legendreovih polinoma.



Slika 4.21: Nekoliko prvih sfernih harmonika

Npr.

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1).$$



Slika 4.22: Nekoliko prvih pridruženih Legendreovih funkcija.

Tablica 4.3: Nekoliko prvih Legendreovih polinoma

l	$P_l(x)$
0	1
1	x
2	$\frac{1}{2}(3x^2-1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3-3x)$
4	$\frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3)$
5	$\frac{1}{8}(63x^5-70x^3+15x)$

Tablica 4.4: Nekoliko prvih sfernih harmonika

l/m	0	± 1	± 2
0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$		
1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$	$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\vartheta\, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\varphi}$	
2	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\vartheta-1)$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\vartheta\, \mathrm{e}^{\pm 2\mathrm{i}\varphi}$

Vidimo da je l stupanj polinoma u x, a polinomi su (ne)parni u skladu s parnošću od l. $P_l^m(x)$ nije polinom, jer za neparne m imamo faktor $\sqrt{1-x^2}$:

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1),\ P_2^1(x) = 3x\sqrt{1-x^2},\ P_2^2(x) = 3(1-x^2).$$

Kako *trebamo* $P_l^m(\cos\vartheta)$, a $\sqrt{1-\cos^2\vartheta} = \sin\vartheta$, $P_l^m(\cos\vartheta)$ uvijek je polinom u $\cos\vartheta$ pomnožen sa $\sin\vartheta$ za neparne m.

Zapazite da je l uvijek nenegativni cijeli broj da bi Rodriguesova formula imala smisla. Osim toga za $|m| > l$ Eq. (4.14.25a) kaźe da je $P_l^m = 0$. Dakle, za svaki l postoji $2l+1$ vrijednosti od m:

$$l = 0, 1, 2, \ldots\ ; \quad m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l. \tag{4.14.26}$$

Volumni element u sfernim koordinatama je

$$\mathrm{d}^3 r = r^2\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\Omega = r^2 \sin\vartheta\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\vartheta\ \mathrm{d}\varphi \tag{4.14.27}$$

pa uvjet normalizacije glasi

$$\int |\psi|^2\, r^2 \sin\vartheta\ \mathrm{d}r\ đ\, t' dd\varphi = \int_0^\infty |R|^2\, r^2\ \mathrm{d}r \iint_0^{4\pi} \left|\mathrm{Y}\right|^2 \frac{\mathrm{d}^2\Omega}{\mathrm{d}.^2}$$

Uobičajeno je normalizirati obje funkcije odvojeno:

$$\int_0^\infty |R|^2\, r^2\ \mathrm{d}r = 1 \quad \text{i} \quad \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \left|\mathrm{Y}\right|^2 \sin\vartheta\ \mathrm{d}\vartheta = 1. \tag{4.14.28}$$

Normalizirane angularne valne funkcije nazivaju se *sferni harmonici, kugline funkcije*:

$$\mathrm{Y}_l^m(\vartheta,\varphi) = \varepsilon \sqrt{\frac{2l+1}{\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, m\varphi}\, P_l^m(\cos\vartheta) \tag{4.14.29}$$

gdje je $\varepsilon = (-1)^m$, za $m \geq 0$, i $\varepsilon = 1$ za $m < 0$. Ove su funkcijeortonormirane.

4.14.3.3 Radijalna jba[29]

Zapazite da je kutni dio valne funkcije isti za sve sferno simetrične potencijale. Oblik potencijalne energije $U(r)$ djeluje samo na radijalni dio valne funkcije, koji je određen Eq. (4.14.20a):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}[U(r) - E]R = l(l+1)R. \tag{4.14.30a}$$

Jba se pojednostavljuje zamjenom varijable

$$u(r) \equiv rR(r) \to R = \frac{u}{r} \to \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} = \frac{r\ \mathrm{d}u/\ \mathrm{d}r - u}{r^2} \to \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[r^2 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right] = r\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2}, \tag{4.14.30b}$$

pa je SJ

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + \left[U + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right] u = Eu.} \tag{4.14.30c}$$

Ovo se zove *radijalna jba*.[30] Ona *ima isti oblik* kao 1D SJ osim što *efektivna potencijalna energija*

$$U_{ef} = U + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{4.14.30d}$$

sadrži dodatni član tzv. *centrifugalnu barijeru*. Ona odbacuje česticu van, baš kao centrifugalna (pseudo)-sila u KM. Uvjet normalizacije postaje

$$\int_0^\infty |u|^2\ \mathrm{d}r = 1. \tag{4.14.30e}$$

[29] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §4.1.3, str. 140(152/484).

[30] ovdje je m masa, a separacijska konstanta m se ovdje ne pojavljuje.

4.14.4 Vodikov atom

Vodikov atom sastoji se od teške, slabo pokretne, jezgre–protona naboja Ze gdje stavimo ishodište sustava, i mnogo lakšeg elektrona naboja $-e$ koji se privlače elektrostatskom Coulombovo silom. Potencijalna energija je

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \tag{4.14.31a}$$

i radijalna jba

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = Eu. \tag{4.14.31b}$$

Problem rješavamo kao i za HO. Coulombov potencijal za $E > 0$ daje *kontinuirana* stanja koja opisuju elektron – proton raspršenje, kao i diskreta *vezana stanja* za $E < 0$ koja *reprezentiraju vodikov atom*. Uvodimo notaciju za $E < 0$

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \tag{4.14.31c}$$

Podijelimo jbu s E imamo

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}\frac{1}{\kappa r} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2}\right]u.$$

Uvodimo zamjene

$$\rho \equiv \kappa r \quad \text{i} \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa} \tag{4.14.31d}$$

pa je

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u. \tag{4.14.31e}$$

Ispitujemo ponašanje u $\rho \to \infty$. U ovom slučaju dominira konstantni član u uglatoj zagradi, kad je približna dj i rješenje

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} = u \to u(\rho) = A\,\mathrm{e}^{-\rho} + B\,\mathrm{e}^{\rho}. \tag{4.14.32a}$$

Drugi član divergira u beskonačnosti pa $B = 0$, tj

$$u(\rho) \propto A\,\mathrm{e}^{-\rho}. \tag{4.14.32b}$$

Za $\rho \to 0$ dominira centrifugalni član (osim za $l = 0$)

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2}u \to u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}.$$

Uklonimo divergenciju u nuli s $D = 0$, pa je

$$u(\rho) \propto C\rho^{l+1}$$

za male ρ.

Ogulimo asimptotsko vladanje uvođenjem nove funkcije $v(\rho)$ nadajući se jednostavnijoj diferencijalnoj jbi:

$$u(\rho) = \rho^{l+1}\,\mathrm{e}^{-\rho}\,v(\rho). \tag{4.14.33}$$

Sad je radijalna dj

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}\rho^2} + 2(l+1-\rho)\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]\,v = 0. \tag{4.14.34}$$

Pretpostavimo rješenje u obliku reda potencija koje uvrstimo u gornju dj

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j. \tag{4.14.35}$$

Dobivamo

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j + 2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2\sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)]\sum_{j=0}^{\infty} c_j\rho^j = 0$$

Izjednačimo koeficijente uz iste potencije, pa dobivamo rekurzijsku relaciju za koeficijente c_j:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}c_j. \tag{4.14.36}$$

Za velike j koeficijenti su

$$c_{j+1} \approx \frac{2j}{j(j+1)}c_j = \frac{2}{j+1}c_j \to c_j = \frac{2^j}{j!}c_0.$$

Tada bi bilo

$$v(\rho) = c_0 \sum \frac{2^j}{j!}\rho^j = c_0\,\mathrm{e}^{2\rho}$$

i rješenje koje eksplodira za velike ρ

$$u(\rho) = c_0\rho^{l+1}\,\mathrm{e}^{\rho}\,. \tag{4.14.37}$$

Zato, red se mora ugasiti za neki j_{max}:

$$c_{j_{max}+1} = 0 \tag{4.14.38a}$$

pa je

$$2(j_{max}+l+1) - \rho_0 = 0.$$

Definiramo tzv. *glavni kvantni broj* n s

$$n \equiv j_{max} + l + 1 \tag{4.14.38b}$$

pa imamo

$$\rho_0 = 2n. \tag{4.14.38c}$$

Kako ρ određuje energiju

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2\rho_0^2} \tag{4.14.39}$$

dozvoljene energije su

$$\boxed{E_n = -\left(\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right)\frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}.} \tag{4.14.40}$$

Ovo je čuvena **`Bohr`***ova formula*. *Osnovno stanje* je stanje s najnižom energijom (za $n = 1$)

$$\boxed{E_1 = -\left(\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right) = -13.6 \text{ eV}.} \tag{4.14.41}$$

Važna konstanta koja se pojavljuje ovdje je*konstanta fine strukture* α:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot \hbar c} \approx \frac{1}{137.036}. \tag{4.14.42}$$

Tako se energija osnovnog stanja može napisati kao

$$E_1 = -\frac{mc^2}{2}\alpha^2. \tag{4.14.43}$$

Općenito umjesto mase m stoji reducirana masa μ. Za jezgru atomskog broja Z treba zamijeniti $e^2 \to Ze^2$, odnosno energija je

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2}. \tag{4.14.44}$$

Kombinacijom Eq. (4.14.31d) i Eq. (4.14.38c) nalazimo

$$\kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)\frac{1}{n} = \frac{1}{an} \tag{4.14.45a}$$

gdje je

$$\boxed{a \equiv \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}}. \tag{4.14.45b}$$

(prvi) Bohrov polumjer Tada je varijable

$$\rho = \frac{r}{an}. \tag{4.14.45c}$$

Prostorna valna funkcija labelirana je s 3 kvantna broja

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\mathrm{Y}_l^m(\vartheta,\varphi). \tag{4.14.46}$$

Za osnovno stanje mora biti $n = 1 \to l = 0 \to m = 0$, pa je

$$\boxed{\psi_{100}(r,\vartheta,\varphi) = R_{10}(r)\mathrm{Y}_0^0(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\pi a^3}\,\mathrm{e}^{-r/a}} \tag{4.14.47}$$

jer rekurzijska formula završava nakon prvog člana ($c - 1 = 0$).

Polinom $v(\rho)$ se može napisati pomoću *pridruženih* `Laguerre`*ovih polinoma* izlistanih u tablici

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \tag{4.14.48}$$

Tablica 4.5: Nekoliko prvih Laguerreovih polinoma, $L_q(x)$

q	$L_q(x)$
0	1
1	$-x+1$
2	x^2-4x+2
3	$-x^3+9x^2-18x+6$
4	$x^4-16x^3+72x^2-96x+24$
5	$-x^5+25x^4-200x^3+600x^2-600x+120$

Tablica 4.6: Nekoliko prvih pridruženih Laguerreovih polinoma, L_{q-p}^p

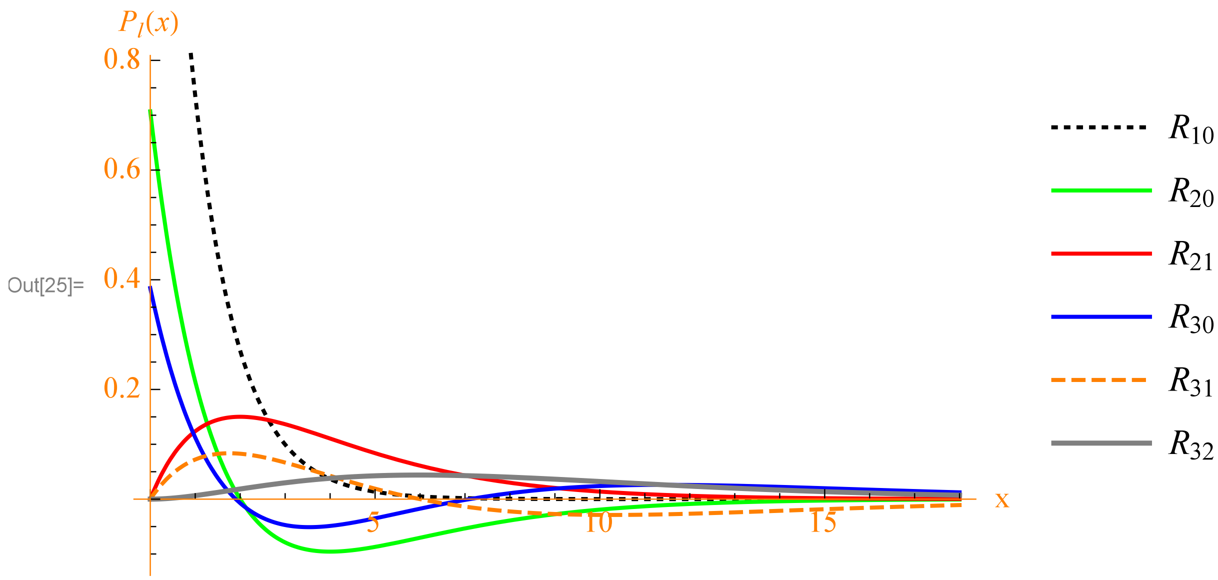
$p/q-p$	0	1	2
0	1	$-x+1$	x^2-4x+2
1	1	$-2x+4$	$3x^2-18x+18$
2	2	$-6x+18$	$12x^2-96x+144$

Tablica 4.7: Nekoliko prvih radijalnih valnih funkcija atoma vodika, $R_{nl}(r)$.

R_{10}	$= 2a^{-3/2}\,\mathrm{e}^{-r/a}$
R_{20}	$= \frac{1}{\sqrt{2}}a^{-3/2}\left(1-\frac{1}{2}\frac{r}{a}\right)\mathrm{e}^{-r/2a}$
R_{21}	$= \frac{1}{\sqrt{24}}a^{-3/2}\frac{r}{a}\,\mathrm{e}^{-r/2a}$
R_{30}	$= \frac{2}{\sqrt{27}}a^{-3/2}\left(1-\frac{2}{3}\frac{r}{a}\frac{2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right)\mathrm{e}^{-r/3a}$
R_{31}	$= \frac{8}{27\sqrt{6}}a^{-3/2}\left(1-\frac{1}{6}\frac{r}{a}\right)\left(\frac{r}{a}\right)\mathrm{e}^{-r/3a}$
R_{32}	$= \frac{4}{81\sqrt{30}}a^{-3/2}\left(\frac{r}{a}\right)^2\mathrm{e}^{-r/3a}$

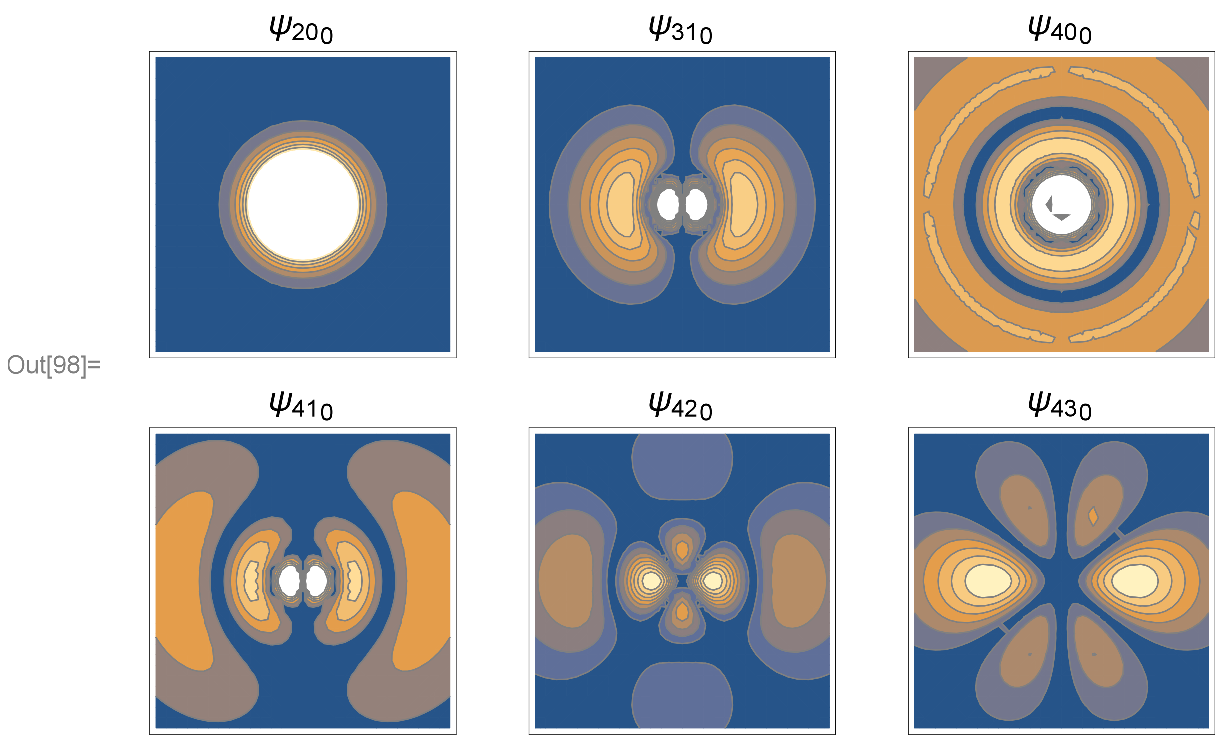
Na slici 4.23 ucrtano je nekoliko prvih radijalnih valnih funkcija. Normalizirana valna funkcija atoma vodika je

$$\boxed{\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\,\mathrm{e}^{-r/na}\left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right)\mathrm{Y}_l^m(\vartheta,\varphi).}. \tag{4.14.49}$$



Slika 4.23: Grafovi prvih nekoliko vodikovih radijalnih valnih funkcija, $R_{nl}(r)$

Grafovi gustoća ovih funkcija prikazani su na slici 4.24.



Slika 4.24: Grafovi vodikovih valnih funkcija (n, l, m).

Funkcija ne izgleda lijepo, ali ovo je jedan od vrlo malo stvarnih sistema koji se mogu rješiti egzaktno u zatvorenom obliku. Zapazite da iako valna funkcija ovisi o tri kvantna broja, energija ovisi samo o jednom, što je osobina Coulombova potencijala. Ove valne funkcije su ortogonalne jer su sferni harmonici ortogonalni, a za različite glavne kvantne brojeve su to svojstvene funkcije hamiltonijana s različitim svojstvenim vrijednostima (energijama).

Gustoća vjerojatnosti dana je s $\rho = |R_{nl}|^2 \left|\mathrm{Y}_l^m\right|^2$. Vjerojatnost $w(r_1, r_2)$ da se elektron nađe u sfernoj ljusci između $r_1 < r < r_2$ dana je s

$$w(r_1, r_2) = \int_{r_1}^{r_2} |R_{nl}|^2 r^2 \, \mathrm{d}r \iint_0^{4\pi} \left|\mathrm{Y}_l^m\right|^2 \, \mathrm{d}\Omega = \int_{r_1}^{r_2} |R_{nl}|^2 r^2 \, \mathrm{d}r. \tag{4.14.50}$$

Zato se $r^2 |R_{nl}|^2 = |u_{nl}|^2$ naziva *radijalna gustoća vjerojatnosti.*

4.14.4.1 Spektar atoma vodika

U principu, ako stavimo vodikov atom u neko stacionarno stanje Ψ_{nlm}, trebao bi ostati takav zauvijek. naravno, poremetimo li ga malo, elektron može napraviti *prijelaz* u neko drugo stanje — ili apsorbirajući energiju prijelazeći u neko više energijsko stanje, ili dajući energiju silazeći u neko niže energijsko stanje. U praksi, takvi se prijelazi stalno dešavaju, pa elektron zrači fotone čija je energija jednaka razlici energija između početnog i konačnog stanja

$$E_\gamma = E_p - E_k = E_1 \left(\frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \tag{4.14.51}$$

Dakle, valna duljina izračenog fotona je

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_p^2} \right), \quad R \equiv \frac{m}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 = 1.097 \times 10^7 \ \mathrm{m}^{-1} \tag{4.14.52}$$

R je *`Rydberg`ova konstanta.* Jbu je otkrio empirijski `Rydberg` u 19. stoljeću. Prijelaz u osnovno stanje, $n_k = 1$, leži u ultraljubičastom dijelu spektra, i zove se *`Lyman`ova serija.* Prijelaz u prvo pobuđeno stanje ($n_k = 2$) je u vidljivom dijelu spektra – *`Balmer`ova serija* .... Na sobnoj temperaturi većina atoma je u osnovnom stanju; da bismo dobili emisiju trebamo pobuditit atome, npr. električnom iskrom.

Pogledamo li spektar, vidimo da energijski nivoi ovise samo o glavnom kvantnom broju n, a ne ovise o l i m. Osim bitne degeneracije za svaki centralni potencijal ($g_l = 2l + 1$), postoji i slučajna degeneracija vezana baš za $1/r$ potencijal ($U(r) = -\gamma/r$). Razlog je dodanta očuvana veličina: *`Lenz`ov vektor*

$$\vec{\Lambda} = \frac{1}{2m\gamma} \left(\vec{L} \times \vec{p} - \vec{p} \times \vec{L} \right) + \frac{\vec{r}}{r} \tag{4.14.53}$$

Ukupna degeneracija je

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \tag{4.14.54}$$

4.14.5 Angularni moment

[31] Kao što smo vidjeli, stacionarna stanja vodikova atoma labelirana su s tri kvantna broja: n, l, i m. Glavni kvantni broj određuje energiju stanja; l i m su povezani s orbitalnim angularnim momentom. U klasičnoj teoriji centralnih sila, energija i angularni moment su osnovne očuvane veličine, pa nije iznenađujuće da angularni moment ima značajnu (u svari čak i važniju) ulogu u kvantnoj teoriji.

Klasično je

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \tag{4.14.55}$$

Odgovarajući kvantni operator dobiva se standardnom preskripcijom $\vec{p} \to -\mathrm{i}\,\hbar\vec{\nabla}$.

4.14.5.1 Svojstvene vrijednosti

Operatori komponenenata angularnog momenta ne komutiraju međusobno:

$$\boxed{[L_i, L_j] = \mathrm{i}\,\hbar\varepsilon_{ijk}L_k.} \tag{4.14.56}$$

Dokaz.

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= [\epsilon_{ikl}x_k p_l, \epsilon_{jab}x_a p_b] = \epsilon_{ikl}\epsilon_{jab}(x_k[p_l, x_a]p_b + x_a[x_k, p_b]p_l) \\
&= \mathrm{i}\,\hbar\,[(\delta_{kj}\delta_{il} - \delta_{la}\delta_{ij})x_a p_l - (\delta_{ib}\delta_{kj} - \delta_{ij}\delta_{kb})x_k p_b] \\
&= \mathrm{i}\,\hbar(x_j p_i - \cancel{\delta_{ij}\vec{x}\cdot\vec{p}} - x_i p_j + \cancel{\delta_{ij}\vec{x}\cdot\vec{p}}) = \mathrm{i}\,\hbar(\delta_{ia}\delta_{jb} - \delta_{ib}\delta_{ja})x_a p_b \\
&= \mathrm{i}\,\hbar\epsilon_{kij}\epsilon_{kab}x_a p_b = \boxed{\mathrm{i}\,\hbar\epsilon_{ijk}L_k = [L_i, L_j]}.
\end{aligned} \tag{4.14.57}$$

QED

Ovo je osnovna komutacijska relacija za angularni moment. Zapazite da su komponente angularnog momenta *nekompatibilne* opservable. U skladu s principom neodređenosti

$$\sigma_{L_x}^2\sigma_{L_y}^2 \geq \left(\frac{1}{2\,\mathrm{i}}(\mathrm{i}\,\hbar L_z)^2\right) = \frac{\hbar^2}{4}(L_z)^2 \to \sigma_{L_x}\sigma_{L_y} \geq \frac{\hbar}{2}\,|\langle L_z\rangle| \tag{4.14.58}$$

pa ne možemo tražiti istovremene svojstvene funkcije od L_x i L_y. S druge strane *kvadrat totalnog angularnog momenta*

$$\vec{L}^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \to [\vec{L}^2, \vec{L}] = 0. \tag{4.14.59}$$

komutira s komponentama angularnog momenta

Želimo naći zajednička svojstvena stanja od $\vec{L}^2$ i L_z:

$$\vec{L}^2 f = \lambda f, \quad L_z f = \mu f. \tag{4.14.60}$$

Koristit ćemo tehniku 'operatora ljestava' slično kao kod harmonijskog oscilatora. Definiramo

$$\boxed{L_\pm \equiv L_x \pm \mathrm{i}\,L_y.} \tag{4.14.61}$$

[31] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §4.3, str. 160(172/484).

Komutator s L_z je i s L^2 je

$$[L_z, L_\pm] = \pm\hbar L_\pm, \quad [L^2, L_\pm] = 0. \tag{4.14.62}$$

Ako je f svojstvena funkcija od L^2 i L_z onda je i od $L_\pm$ imamo

$$L^2(L_\pm f) = L_\pm(L^2 f) = L_\pm(\lambda f) = \lambda(L_\pm f) \tag{4.14.63}$$

pa je $L_\pm f$ svojstvena funkcija od L^2 sa istom svojstvenom vrijednosti λ.

Nadalje

$$L_z(L_\pm f) = (L_z L_\pm - L_\pm L_z)f + L_\pm L_z f = \pm\hbar L_\pm f + L_\pm(\mu f) = (\mu \pm \hbar)(L_\pm f), \tag{4.14.64}$$

pa je $L_\pm f$ svojstvena funkcija od L_z s *novom* svojstvenom vrijednosti $\mu \pm \hbar$. Zovem $L_+ =$ *operator podizanja* jer povećava svojstvenu vrijednost od L_z za $\hbar$, a L_- *operator spuštanja* jer snižava svojstvenu vrijednost od L_z za $\hbar$.

Tako dobivamo 'ljestve' svojstvenih stanja operatora L_z odvojene od susjedne za $\hbar$. Za penjanje trebamo operator podizanja, za spuštanje operator spuštanja. Ali proces ne može ići do beskonačnosti, jer z-komponenta ne može premašiti *ukupni moment*, odnosno $L_+ f_t$ mora biti normalizabilna. Mora postojati 'najgornja stepenica', f_t takva da je

$$L_+ f_t = 0. \tag{4.14.65}$$

Neka je $\hbar l$ sv od L_z na vrhu ljestvi:

$$L_z f_t = \hbar l f_t; \quad L^2 f_t = \lambda f_t. \tag{4.14.66}$$

Imamo

$$\begin{aligned}
L_\pm L_\mp &= L_x^2 + L_y^2 \mp \mathrm{i}\,(L_x L_y - L_y L_x) \\
&= L^2 - L_z^2 \mp \mathrm{i}(\mathrm{i}\,\hbar L_z) \\
\to L^2 &= L_\pm L_\mp + L_z^2 \mp \hbar L_z \\
\to L^2 f_t &= (L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z) f_t = (0 + \hbar^2 l^2 + \hbar^2 l) f_t = \boxed{\hbar^2 l(l+1) f_t = \mathcal{L}^2 f_t} \\
\to \lambda &= \hbar^2 l(l+1)
\end{aligned} \tag{4.14.67}$$

Ovo nam daje sv od $\mathcal{L}^2$ u terminima *maksimalne* sv od $\mathcal{L}_z$.

Slično idemo od donje stepenica, kad dobivamo $L_z f_b = -l f_b$. Evidentno, sv od L_z su $m\hbar$ gdje $m \in \{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$ in N integer steps. Također slijedi $l = -l + N \to l = N/2$, tj. l mora biti *(polu)cjelobrojni*. Svojstvene funkcije karakterizirane su brojevima l i m:

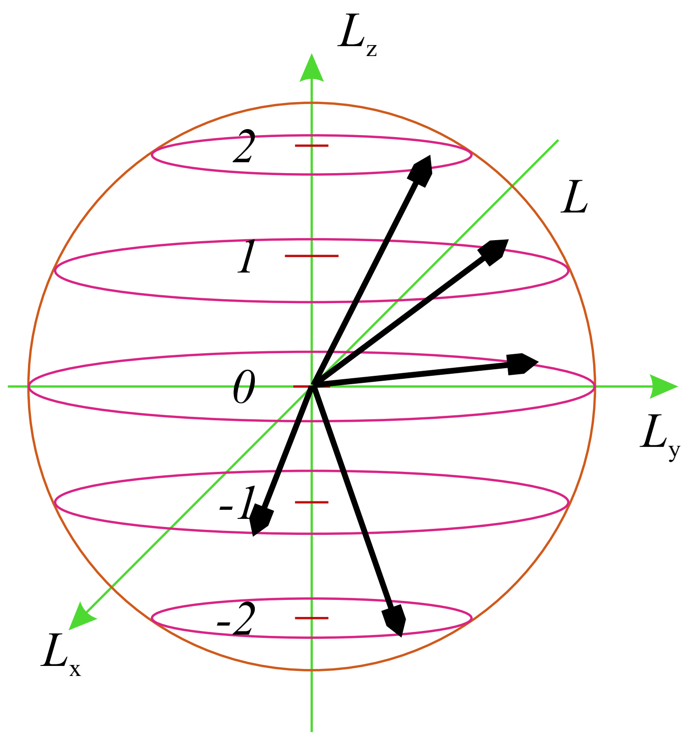
$$\mathcal{L}^2 f_l^m = \hbar^2 l(l+1) f_l^m, \quad \mathcal{L}_z f_l^m = \hbar m f_l^m, \tag{4.14.68a}$$

gdje je

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots; \quad m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l. \tag{4.14.68b}$$

Za danu vrijednost l imamo $2l+1$ različitih vrijednosti m (tj. $2l+1$ prečki na ljestvama.

Dijagram 4.25 ilustriraju rezultat za $l = 2$. Strelice reprezentiraju moguće angularne momente u jedinicama od $\hbar$. Sve imaju istu duljinu $\sqrt{l(l+1)}$, a z komponente imaju dozvoljene vrijednosti $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Zapazite da je veličina vektora *veća* od maksimalne vrijednosti z komponente. Evidentno, ne možemo dobiti angularni moment koji je točno u z smjeru, što zvuči apsurdno. Ali, da bismo mogli odabrati z–os u smjeru angularnog momenta. A to ne možemo jer bismo trebali znati sve tri komponente angularnog momenta istovremeno, što ne možemo zbog principa neodređenosti! Ne možemo ga ni slučajno pogoditi, jer ne samo da *ne znamo* sve tri komponente, nego *njih ni nema* — *čestica jednostavno ne može* odrediti vektor angularnog momenta, na isti način kao što ne može odrediti položaj i impuls. Ako L_z ima dobro definiranu vrijednost, $L_{x,y}$ nemaju.



Slika 4.25: Stanja angularnog momenta za $l = 2$. L_x i L_y su neodređeni, pa vrh strelice može biti bilo gdje na paraleli.

4.14.5.2 Svojstvene funkcije

Prvo napišemo komponente angularnog momenta u sfernim koordinatama.

Krećemo od definicije vektora angularnog momenta $\vec{\mathcal{L}} = -\,\mathrm{i}\,\hbar(\vec{r} \times \vec{\nabla})$ i gradijenta u sfernim koordinatama

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{4.14.69}$$

pa dobivamo ($\vec{r} = r\vec{e}_r$)

$$\vec{\mathcal{L}} = -\,\mathrm{i}\,\hbar \left(\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \tag{4.14.70a}$$

Jedinične vektore napišemo u kartezijevim koordinatama

$$\begin{aligned} \vec{e}_\vartheta &= (\cos\vartheta\cos\varphi)\vec{\imath} + (\cos\vartheta\sin\varphi)\vec{\jmath} - (\sin\vartheta)\vec{k} \\ \vec{e}_\varphi &= -(\sin\varphi)\vec{\imath} + (\cos\varphi)\vec{\jmath}. \end{aligned} \tag{4.14.70b}$$

Uvrstimo u izraz za $\vec{\mathcal{L}}$ pa za komponente dobivamo

$$\begin{aligned} L_x &= -\,\mathrm{i}\,\hbar \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cos\varphi\,\mathrm{ctg}\,\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ L_y &= -\,\mathrm{i}\,\hbar \left(+\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \sin\varphi\,\mathrm{ctg}\,\vartheta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ &\boxed{L_z = -\,\mathrm{i}\,\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}}. \end{aligned} \tag{4.14.70c}$$

Iz ovoga imamo operator podizanja i spuštanja:

$$\mathcal{L}_\pm = \pm\hbar\,\mathrm{e}^{\pm\,\mathrm{i}\,\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} \pm \mathrm{i}\,\mathrm{ctg}\, \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \tag{4.14.70d}$$

pa je kvadrat operatora angularnog momenta

$$\boxed{\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]}. \tag{4.14.70e}$$

Sad tražimo sf od L^2 s sv $\hbar^2 l(l+1)$. Uvrstimo izraz za operator kvadrata impulsa i prepoznajemo 'kutnu jbu' sa sf sfernim harmonicima Y_l^m kao rješenjem. Sferni harmonici su i sf od L_z s sv $\hbar m$:

$$L_z \mathrm{Y}_l^m = -\,\mathrm{i}\,\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \mathrm{Y}_l^m = m\hbar \mathrm{Y}_l^m.$$

Zaključak: sferni harmonici su sf od $\mathcal{L}^2$ i od $\mathcal{L}_z$.

Tako smo dobili istovremene sf od tri komutirajuća operatora:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad \mathcal{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi, \quad \mathcal{L}_z\psi = \hbar m\psi. \tag{4.14.71}$$

Isto tako možemo SJ napisati kompaktnije

$$\frac{1}{2mr^2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \mathcal{L}^2 \right] \psi + U\psi = E\psi.$$

Čudno izgleda da *algebarska* teorija dozvoljava da vrijednost angularnog momenta l poprima polucjelobrojnu vrijednost, iako sf daju samo *cjelobrojne* vrijednosti.

4.14.5.3 Spin

U klasičnoj mehanici čvrsto tijelo ima dvije vrste angularnog momenta:

(**AM**$_1$) *Orbitalni* ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$) pridružen s gibanjem centra mase

(**AM**$_2$) *Spinski* ($\vec{S} = I\vec{\omega}$) pridružen gibanju oko centra mase.

U QM gibanje elektrona oko jezgre opisano je angularnim momentom, ali elektron ima i *drugi* oblik angularnog momenta, koji nema ništa s gibanjem u prostoru, pa nije opisan kao funkcija koordinata položaja, ali je na neki način *analogan* klasičnom spinu, te ga nazivamo tim imenom. Kako je elektron točkasta čestica bez strukture ne može se rastaviti na orbitalne momente konstituirajućih čestica. Dovoljno je reći da elementarne čestice nose *unutarnji* angularni moment ($\vec{S}$) i *vanjski* angularni moment ($\vec{L}$).

Algebarska teorija spina je kopija teoriji orbitalnog angularnog momenta. U sofisticiranijem pristupu angularni moment može se izvesti iz rotacijske invarijantnosti u tri dimenzije.

Počinjemo s osnovnim komutacijskim relacijama

$$[S_i, S_j] = \mathrm{i}\,\hbar\varepsilon_{ijk}S_k. \tag{4.14.72a}$$

Slijedi da sv od S^2 i S_z zadovoljavaju[32]

$$\mathcal{S}^2 \left|sm\right\rangle = \hbar^2 s(s+1) \left|sm\right\rangle, \quad \mathcal{S}_z \left|sm\right\rangle = \hbar m \left|sm\right\rangle, \quad S_\pm = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}\left|s(m\pm 1)\right\rangle. \tag{4.14.72b}$$

Ovdje svojstveni vektori nisu sferni harmonici, nisu čak ni funkcije od ϑ i φ, pa nema *a priori* razloga za isključivanjem polucjelobrojnih vrijednosti od s i m:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots; \quad m = -s, -s+1, \ldots, s-1, s. \tag{4.14.72c}$$

U stvari svaka elementarna čestica ima *specifičnu i nepromijenjivu* vrijednost s koju nazivamo *spin* određene čestice. Za razliku od toga orbitalni moment se može mijenjati prilikom neke pobude.

4.14.5.3.1 Spin 1/2 Najvažniji je slučaj $s = \frac{1}{2}$, jer je to spin čestica koje čine materiju (protona, neutrona, elektrona) kao i kvarkova i leptona. Nadalje, shvativši spin $\frac{1}{2}$, jednostavno je razviti formalizam za više spinove.

Postoje samo dva svojstvena stanja:

(**S**$_1$) *spin gore* $\left|\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right\rangle = \uparrow$,

(**S**$_2$) *spin dolje* $\left|\frac{1}{2}\,-\frac{1}{2}\right\rangle = \downarrow$.

[32] kako svojstvena stanja spina nisu funkcije koristit ćemo 'bra-ket' notaciju. I ovdje koristimo oznaku m kao za L_z iako neki koriste m_l odnosno m_s da bi bilo apsolutno jasno

Opće stanje spina čestice možemo izraziti pomoću te baze kao jednostupčana matrica s dva elementa (*spinor*):

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_-, \quad \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix};\ \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{4.14.73}$$

Spinski operator postaje 2×2 matrica, koju dobijemo znajući kako djeluje na bazu:

$$\mathsf{S}^2\chi_+ = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_+ \quad \text{i} \quad \mathsf{S}^2\chi_- = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_-. \tag{4.14.74a}$$

Iz toga dobivamo

$$\mathsf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{4.14.74b}$$

Slično

$$\mathsf{S}_z\chi_+ = \frac{1}{2}\hbar\chi_+ \quad \text{i} \quad \mathsf{S}_z\chi_- = -\frac{1}{2}\hbar\chi_-. \tag{4.14.75a}$$

Iz toga dobivamo

$$\mathsf{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{4.14.75b}$$

Za matrice operatora podizanja (spuštanja) dobivamo

$$\mathsf{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathsf{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.14.76a}$$

odnosno za x, y komponente:

$$\mathsf{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathsf{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.14.76b}$$

Obično operator (matricu) spina pišemo pomoću `Pauli`*jevih spinskih matrica* $\vec{\sigma}$:

$$\boxed{\vec{\mathsf{S}} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad \sigma_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};\ \sigma_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \sigma_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.} \tag{4.14.76c}$$

Zapazite da su S_x, S_y, S_z, S^2 *hermitske* — kao što i trebaju biti jer su opservable, dok $\mathsf{S}_\pm$ nisu jer i nisu opservable.

Svojstveni spinori od S_z su $\chi_\pm$ sa svojstvenim vrijednostima $\pm\frac{1}{2}\,\hbar$.

Mjerimo li S_z čestice u stanju χ, dobit ćemo rezultat $\pm\frac{1}{2}\,\hbar$ s vjerojatnosti $|a|^2$ odnosno $|b|^2$. Kako su to jedine mogućnosti, spinor mora biti normiran:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{4.14.77}$$

Želimo li mjeriti S_x, trebamo znati sv i ss od S_x. Dobivamo ih iz jbe za svojstvene vrijednosti, vektore. Rezultat je $\pm\frac{\hbar}{2}$, dakle kao i za S_z. Normirani ss su

$$\chi_\pm^{(x)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \qquad \text{za sv } \pm\tfrac{1}{2}\,\hbar. \tag{4.14.78}$$

Kako su ovo sv hermitske matrice, oni razapinju (spinski) prostor, pa se spinor može prikazati kao njihova linearna kombinacija:

$$\chi = \left(\frac{a+b}{\sqrt{2}}\right)\chi_+^{(x)} + \left(\frac{a-b}{\sqrt{2}}\right)\chi_-^{(x)}. \tag{4.14.79}$$

Da bismo dobili za $S_x = \pm\hbar/2$ vjerojatnost je $\frac{1}{2}\,|a \pm b|^2$

Primjer 4.14.1. Nađite Paulijeve matrice iz uvjeta

$$\sigma_i^2 = \mathbf{1}, \quad \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0 \text{ tj. } [\sigma_i, \sigma_j]_+ \equiv \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}. \tag{4.14.80}$$

Rješenje

Izaberemo σ_z dijagonalno

$$\begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^2 & 0 \\ 0 & b^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \to a = \pm 1 \wedge b = \pm 1.$$

Ako su oba istog preznaka imamo jediničnu matricu, pa neće vrijediti antikomutacijske relacije. Izberemo $a = +1$, $b = -1$, pa je $\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$. σ_x je hermitska tj. oblika $\begin{bmatrix} a & b \\ b^* & c \end{bmatrix}$.

ANtikomutacijska relacija sa σ_z daje

$$\sigma_x\sigma_z + \sigma_z\sigma_x = \begin{bmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2c \end{bmatrix} = 0 \to a = c = 0. \tag{4.14.81}$$

Dakle σ_x (a i σ_y) je oblika

$$\sigma_{xy} = \begin{bmatrix} 0 & b \\ b^* & 0 \end{bmatrix}. \tag{4.14.82}$$

Iz $\sigma_{xy}^2 = \mathbf{1}$ imamo $|b|^2 = 1 \to b = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\alpha}$. Za σ_x biramo realni b, tj.

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{4.14.83}$$

pa će zbog antikomutacijske relacije sa σ_x σ_y biti čisto imaginarna:

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & \mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}. \tag{4.14.84}$$

4.14.5.4 Zbrajanje angularnih momenata

[33] Pretpostavimo da imamo *dvije* čestice spina $\frac{1}{2}$, npr. e^- i p u osnovnom stanju atoma vodika. Svaki može imati spin gore ili dolje pa je ukupno 4 mogućnosti[34]

$$\uparrow\uparrow; \uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow; \downarrow\downarrow \tag{4.14.85}$$

[33] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §4.4.3 str. 184(196/484).

[34] Preciznije, svaka je čestica u *linearnoj kombinaciji* spina gore i dolje, a složeni je sistem u *linearnoj kombinaciji* ova 4 stanja

gdje prva strelica označava projekciju spina elektrona a druga protona. Koji je *totalni* angularni moment atoma?

Neka je ukupni angularni moment atoma

$$\vec{S} = \vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)}. \tag{4.14.86}$$

Svako od tih 4 složenih stanja je svojstveno stanjeod S_z — komponente se jednostavno zbrajaju

$$\begin{aligned} S_z\chi_1\chi_2 &= (S_z^{(1)} + S_z^{(2)})\chi_1\chi_2 = \left(S_z^{(1)}\chi_1\right)\chi_2 + \chi_1\left(S_z^{(2)}\right)\chi_2 \\ &= (\hbar m_1\chi_1)\chi_2 + \chi_1(\hbar m_2\chi_2) = \hbar(m_1 + m_2)\chi_1\chi_2, \end{aligned} \tag{4.14.87}$$

($\vec{S}^{(i)}$ djeluje samo na χ_i). Tako je m kvantni broj složenog sistema naprosto $m_1 + m_2$:

$$\begin{aligned} \uparrow\uparrow&: \quad m = 1 \\ \uparrow\downarrow&: \quad m = 0 \\ \downarrow\uparrow&: \quad m = 0 \\ \downarrow\downarrow&: \quad m = -1 \end{aligned}$$

Čini se kao da postoji dodatno stanje s $m = 0$. Način da rješimo taj problem je da primjenimo operator spuštanja $S_- = S_-^{(1)} + S_-^{(2)}$ na stanje $\uparrow\uparrow$

$$\begin{aligned} S_-(\uparrow\uparrow) &= (S_-^{(1)}\uparrow)\uparrow + \uparrow(S_-^{(2)}\uparrow) \\ &= (\hbar\downarrow)\uparrow + \uparrow(\hbar\downarrow) = \hbar(\downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow). \end{aligned} \tag{4.14.88a}$$

Tako su stanja sa $s = 1$

$$\boxed{\left\{\begin{array}{cc} |11\rangle & =\uparrow\uparrow \\ |10\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1-1\rangle & =\downarrow\downarrow \end{array}\right\} \quad s = 1 \text{ (triplet).}} \tag{4.14.88b}$$

Ortogonalno stanje s $m = 0$ je $s = 0$

$$\boxed{\left\{|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)\right\} \quad s = 0 \text{ (singlet).}} \tag{4.14.88c}$$

lako se provjeri da primjena operatora podizanja ili spuštanja na ovo stanje daje nulu.

Primjena operatora $\mathcal{S}^2$ na tripletno stanje daje

$$\mathcal{S}^2\,|1m\rangle = 2\hbar\,|1m\rangle \tag{4.14.89a}$$

a na singletno

$$\mathcal{S}^2\,|00\rangle = 0, \tag{4.14.89b}$$

što potvrđuje da je tripletno stanje sa spinom 1, a singletno sa spinom 0.

Ovo je najjednostavniji primjer većeg problema: koliki je totalni spin s ako kombiniramo spin s_1 sa spinom s_2? Odgovor je

$$\boxed{s = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \ldots, |s - 1 - s_2|\,.} \tag{4.14.90}$$

Kombinirano stanje $|sm\rangle$ s totalnim spinom s i z–komponentom m bit će neka linearna kombinacija osnovnih stanja

$$|sm\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} C^{s_1 s_2 s}_{m_1 m_2 m} \, |s_1 m_1\rangle \, |s_2 m_2\rangle \,. \tag{4.14.91}$$

Naravno, z–komponente spina se zbrajaju pa su u sumi samo takve komponente za koje je $m = m_1 + m_2$. Konstante $C^{s_1 s_2 s}_{m_1 m_2 m}$ nazivaju se `Clebsch--Gordan`*ovi koeficijenti*.

Poglavlje 5

Identične čestice

5.1 Dvočestični sistemi[1]

Stanje dvočestičnog sistema funkcija je koordinata prve čestice ($\vec{r}_1$), koordinata druge čestice ($\vec{r}_2$) i vremena

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t). \tag{5.1.1}$$

Vremensko odvijanje određeno je SJ

$$\mathrm{i}\,\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi, \tag{5.1.2a}$$

gdje je $\mathcal{H}$ Hamiltonijan cijelog sistema:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t). \tag{5.1.2b}$$

Statistička interpretacija – vjerojatnost nalaženja čestice i u volumenu $\mathrm{d}^3 r_i$ je

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2|^2 \, \mathrm{d}^3 r_1 \, \mathrm{d}^3 r_2 \tag{5.1.2c}$$

s normalizacijom

$$\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2|^2 \, \mathrm{d}^3 r_1 \, \mathrm{d}^3 r_2 = 1. \tag{5.1.2d}$$

Za vremenski neovisnu potencijalnu energiju separacijom varijabli dobivamo

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, Et} \tag{5.1.2e}$$

gdje prostorna valna funkcija zadovoljava vremenski neovisnu SJ

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2\psi + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi = E\psi, \tag{5.1.2f}$$

gdje je E ukupna energija sistema.

[1] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §5.1, str. 201 (213/484).

5.1.1 Separacija za $U = U(\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

Obično potencijal ovisi samo o vektoru $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ koji povezuje dvije čestice. U tom slučaju se SJ separira po varijablama $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ i koordinate centra mase $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}$ tako da vremenski neovisna SJ postaje

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\vec{\nabla}_R^2\psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi, \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}.$$

Separacija valne funkcije $\psi(\vec{R},\vec{r}) = \psi_R(\vec{R})\psi_r(\vec{r})$ daje dvije jbe: ψ_R zadovoljava jednočestičnu SJ s masom (m_1+m_2), potencijalne energije nula, i energije E_R, dok ψ_r zadovoljava jednočestičnu SJ s reduciranom masom, potencijalom $U(\vec{r})$ i energijom E_r. Ukupna energija sistema je $E = E_R + E_r$. Ovakva se dekompozicija dešava i u klasičnoj mehanici.

5.1.1.1 Bozoni i fermioni[2]

Pretpostavimo da je čestica $i = 1, 2$ u stanju $\psi_{a,b}(\vec{r})$ (za sada ignoriramo spin). U tom slučaju je $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ jednostavni produkt:[3]

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2). \tag{5.1.3}$$

Ako možemo identificirati čestice (tj. ako se one po nečemu mogu razlikovati kao npr. u klasičnoj mehanici možemo kuglicu obojiti) ili ako su čestice razdvojene, onda možemo reći koja je čestica u kojem stanju. Ako to ne možemo (u QM npr. dva elektrona su potpuno identični — ne samo da *mi* ne znamo koji je to elektron, nego ni *Bog* ne zna.), onda možemo samo reći da je jedna od njih u stanju ψ_a druga u stanju ψ_b, ali ne znamo koja je u kojem od ta dva stanja.

QM valjano opisuje *neraspoznatljive čestice u principu*: naprosto konstruiramo valnu funkciju koja je *neodređena* u smislu koja je čestica u kojem stanju. To možemo načiniti na dva načina:

$$\psi_\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right]. \tag{5.1.4}$$

Tako teorija priznaje dvije vrste identičnih čestica, koje razlikuje kvantna statistika, a određuje ih spin:

bozoni : za njih koristimo znak plus, imaju cjelobrojni spin;

fermioni : za njih koristimo znak minus, imaju polucjelobrojni spin.

Ova se veza između spina i statistike može dokazati u relativističkoj QM, u nerelativističkoj QM je to aksiom.

Iz ovog dolazimo do `Pauli`*jevog principa isključenja*:

TEOREM 5.1.1 (**Paulijev princip isključenja**). Dva identična fermiona ne mogu zauzimati isto stanje.

---

[2] Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §5.1.1, str.203 (215/484).

[3] To u svari nije točno. Postoji tzv. *isprepleteno* — *entangled* stanje koje se ne da rastaviti na taj način. Zapitat ćete se kako čestice 1,2 nisu u nekom stanju? Klasični primjer je singletna konfiguracija spinova — ne možemo reći u kojem je stanju čestica 1, jer je ono isprepleteno sa stanjem čestice 2. Ako se 2 mjeri, i nađe da je sa spinom 'gore', tada je 1 sa spinom 'dolje'.

Dokaz. Za $\psi_a = \psi_b$ imamo

$$\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)\right] = 0 \tag{5.1.5}$$

odnosno, nemamo valnu funkciju. **QED**

5.2 Atomi

Neutralni atom atomskog broja Z, sastoji se od teške jezgre naboja Ze, okružene sa Z elektrona mase m i naboja $-e$. Pretpostavimo da je jezgra stacionarna, pa je Hamiltonijan sistema

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{Z}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_j^2 - \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{Ze^2}{r_j}\right] + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\sum_{j\neq k}\frac{e^2}{|r_j - r_k|}. \tag{5.2.1}$$

Član u uglatoj zagradi predstavlja kinetičku plus potencijalnu energiju j. elektrona u električnom polju jezgre; zadnji član je međusobna odbojna potencijalna energija (faktor $\frac{1}{2}$ je jer se svaki par broji dvaput). Problem je riješiti SJ

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_Z) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_Z). \tag{5.2.2}$$

Kako su elektroni fermioni, potrebno je kompletnu funkciju stanja

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_Z)\chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \ldots, \vec{s}_Z) \tag{5.2.3}$$

antisimetrizirati u odnosu na promjenu bilo koja dva elektrona. Osim za služaj vodika $Z = 1$ SJ se ne može rješiti egzaktno, pa se koriste aproksimativne metode. U prvoj aproksimaciji zanemarit ćemo međusobno odbijanje elektrona, tj. zadnji član. Ovdje ćemo razmotrit atom helija.

5.2.1 Helij

Hamiltonijan je

$$\mathcal{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_1^2 - \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{2e^2}{r_1}\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_2^2 - \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{2e^2}{r_2}\right] + \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}. \tag{5.2.4}$$

Sastoji se od dva *vodikova* Hamiltoniana s nabojem jezgre $2e$ i zadnjeg člana koji opisuje međusobno odbijanje dva elektrona. Taj zadnji član uzrokuje sve poteškoće. Zanemarimo li ga, SJ se separira pa su rješenja produkti vodikovih valnih funkcija:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2), \tag{5.2.5}$$

s polovičnim Bohrovim polumjerom, i energijom koja je 4 puta veća od Bohrove energije:

$$E = 4(E_n + E_{n'}), \quad E_n = -13.6/n^2 \text{ eV}. \tag{5.2.6}$$

Za osnovno stanje valna funkcija i energija su

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3}\,\mathrm{e}^{-2(r_1+r_2)/a}, \quad E_0 = -109 \text{ eV}. \tag{5.2.7}$$

Kako je ψ_0 simetrična funkcija, spinsko stanje mora biti *antisimetrično*, pa osnovno stanje helija je *singlet* sa suprotno orijentiranim komponentama spina. Eksperimentalna energija je -78.975 eV.

5.2.2 Helijev atom[4]

5.2.2.1 Razmatranje spina elektrona

Iz eksperimenata znamo da svaki elektron ima spin $\vec{s}$ veličine $|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, gdje *spinski kvantni broj* s ima vrijednost $s = +\frac{1}{2}$ i komponentu $s_z = m_s\hbar$, gdje kvantni broj projekcije spina m_s može imati vrijednosti $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Ove moguće spinske orijentacije opisivat ćemo sa *spinskm funkcijama* $\chi^{\pm}(m_s = \pm\frac{1}{2})$.

Spinsko stanje atoma gdje oba elektrona imaju paralelne spinove mora biti opisano simetričnom spinskom funkcijom. Postoje tri moguća načina za formiranje simetrične spinske funkcije:

$$\begin{aligned} \chi_1^s(1,2) &= c_1\chi^+(1)\chi^+(2), \\ \chi_2^s(1,2) &= c_2\chi^-(1)\chi^-(2), \\ \chi_3^s(1,2) &= c_3\left[\chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^-(1)\chi^+(2)\right]. \end{aligned} \tag{5.2.8}$$

koje ostaju nepromijenjene kad se međusobno zamijene dva elektrona.

Koeficijente spinskih funkcija nalazimo iz normalizacije: $c_1 = c_2 = 1$; $c_3 = 1/\sqrt{2}$. To daje normalizirane simetrične spinske funkcije (slika 5.1(a))

$$\begin{aligned} \chi_1^s(1,2) &= \chi^+(1)\chi^+(2); & M_s &= m_{s_1} + m_{s_2} = +1, \\ \chi_2^s(1,2) &= \chi^-(1)\chi^-(2); & M_s &= m_{s_1} + m_{s_2} = -1, \\ \chi_3^s(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^-(1)\chi^+(2)\right]; & M_s &= 0, \end{aligned} \tag{5.2.9}$$

koje opisuju stanje atoma s totalnim spinom elektrona $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, čija je veličina $\left|\vec{S}\right| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$, totalni spinski kvantni broj $S = 1$, a kvantni broj projekcije totalnog spina $M_s = 0, \pm 1$.

Totalni spin elektrona $\vec{S}$ s $S = 1$ ima tri moguće projekcije na os kvantizacije s kvantnim brojevima $M_s = 0, \pm 1$. Ako spin elektrona interagira s drugim angularnim momentima ili vanjskim poljem, odgovarajuće stanje atoma raslojava se na tri komponente. Zato takvo stanje nazivamo *tripletno stanje*.

Antisimetrična valna funkcija

$$\chi^a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^-(1)\chi^+(2)\right]; M_s = 0, \tag{5.2.10}$$

reprezentira stanje atoma s totalnim elektronskim kvantnim brojem $S = 0$ pa dakle i $M_S = 0$, koje nazivamo *singletnim stanjem*.

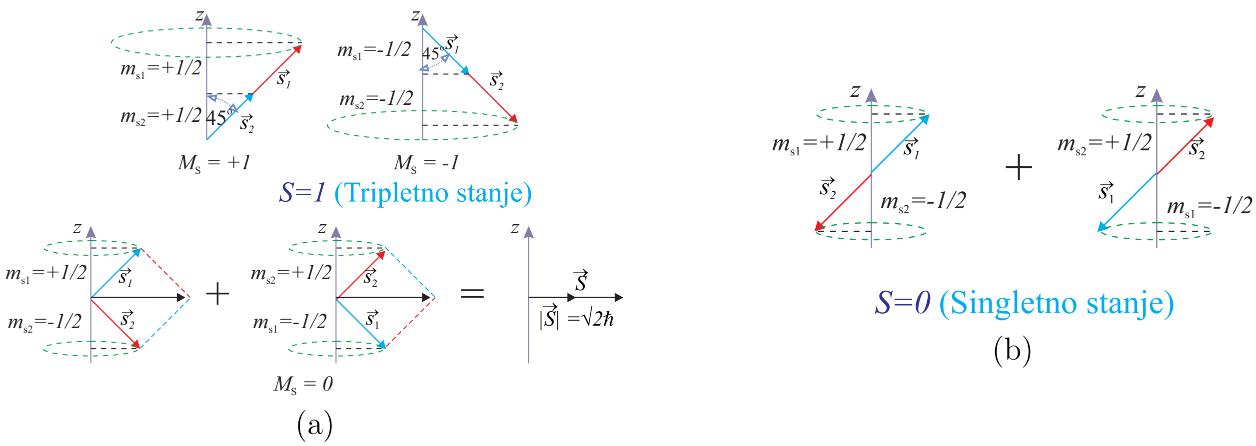
Ukupna valna funkcija atomaože se napisati kao produkt

$$\psi_{total} = \psi_{ab}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \cdot \chi(S, M_S) \tag{5.2.11}$$

prostorne valne funkcije i spinske valne funkcije.

Napomena: *Ovakva separacija se može napraviti samo ako se međudjelovanje spina i orbitalnog angularnog momenta može zanemariti.*

[4] Kaliman, „*Kvantna teorija atoma i molekula*”, §5.4, str.34.



Slika 5.1: Vektorski model (a) tri tripletna podnivoa sa $S = 1$, $M_S = 0, \pm 1$ i (b) singletni nivo sa $S = 0$.

5.2.2.2 Paulijev princip

Razmatranjem spektara helija i ostalih višeelektronskih atoma došlo se do začuđujućeg razultata.

Jedina stanja atoma koja su opažena u prirodi opisana su totalnim valnim funkcijama koje su antisimetrične na permutaciju dvaju elektrona.

Na osnovu toga je `Wolfang Pauli` postulirao 1925. opće pravilo (*Paulijev princip*):

`Totalna valna funkcija sistema s više elektrona uvijek je antisimetična na zamjenu dva elektrona.`

Ovo pravilo vrijedi i za sve čestice sa spinskim kvantnim brojem $s = (n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, 2, \ldots$. Takve čestice nazivamo *fermioni*, dok čestice s cjelobrojnim spinom zovemo *bozoni*.

Ako dva elektrona u atomu su u stanju s istom prostornom funkcijom ψ_{nlm}, tj. imaju iste kvantne brojeve n, l, m, njihova antisimetrična prostorna funkcija nestaje. To znači da prostorna funkcija mora biti simetrična na međusobnu zamjenu elektrona. Kako ukupna valna funkcija mora biti antisimetrična po Pauijevu principu treba biti antisimetrična, slijedi da spinska funkcija treba biti antisimetrična. Dvije spinske projekcije trebaju se razlikovati po predznaku.

Kad opisujemo atomsko stanje s 4 kvantna broja (n, l, m_l, m_s) možemo formulirati Paulijev princip kao:

`Stanje atoma određeno s 4 kvantna broja` (n, l, m_l, m_s) `može biti zauzeto samo najviše jednim elektronom.`

5.2.3 Sile izmjene i helijev atom

Razmotrimo par elektrona u sistemu u kojem mozemo zanemariti svaku eksplicitnu interakciju (poput Coulombove) između dvije čestice. Totalna vlastita funkcija je Eq. (**??**)

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2) \right] \tag{5.2.12}$$

Ona ovisi o prostornim varijablama i spinskim varijablama dva elektrona, tj. grčki simboli $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ specificirau tri prostorna kvantna broja plus jedan spinski kvantni broj. Takvu funkciju možemo napisati na način da se prostorne i spinske varijable odvoje u posebnim faktorima:

$$\text{(totalna funkcija)} = \text{(prostorna funkcija)} \times \text{(spinska funkcija)}\ .$$

Također svaki faktor mora imati određenu simetriju u odnosu na zamjenu oznaka čestica. Antisimetričnost totalne funkcije možemo dobiti množenjem simetrične s antisimetričnom funkcijom. Tako normalizirana (anti)simetrična prostorna funkcija ima oblik

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \tag{5.2.13}$$

gdje latinski simboli $a, b, c, \ldots$ reprezentiraju skup tri prostorna kvantna broja.

Oblik simetrične i antisimetrične spinske vlastite funkcije je drugačiji jer spinske varijable nisu kontinuirane kao prostorne, već su diskretne. Tako spinska varijalbla elektrona može imati dvije diskretne orijentacije prema z-osi jer je njegova z komponenta $+\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{2}$ u jedinicama $\hbar$. Za dva neinteragirajuća elektrona samo su 4 moguće spinske vlastite funkcije. Kako ih ima tako malo možemo prikazati njihov *specifične* oblike. Za pisanje spinskih vlastitih funkcija koristimo simbole $\pm\frac{1}{2}$ ili $\uparrow, \downarrow$ za projekciju spina na z os.

Jedina moguća antisimetrična spinska vlastita funkcija (*singlet*) za dva neinteragirajuća elektrona je

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left[+\tfrac{1}{2} \quad -\tfrac{1}{2}\right] - \left[-\tfrac{1}{2} \quad +\tfrac{1}{2}\right]\right). \tag{5.2.14a}$$

Tri moguće simetrične spinske vlastite funkcije (*triplet*) su

$$\begin{array}{l} \left[+\tfrac{1}{2} \quad +\tfrac{1}{2}\right] \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left[+\tfrac{1}{2} \quad -\tfrac{1}{2}\right] + \left[-\tfrac{1}{2} \quad +\tfrac{1}{2}\right]\right) \\ \left[-\tfrac{1}{2} \quad -\tfrac{1}{2}\right]. \end{array} \tag{5.2.14b}$$

Sad ćemo objasniti osnovnu osobinu sistema dva elektrona. Ako je spinska funkcija simetrična, prostorna mora biti antisimetrična. Razmotrimo slučaj kad su prostorne varijable dva elektrona gotovo jednake. Tada je $\psi_a(1) \approx \psi_a(2)$ jer je lijeva strana izračunata u koordinatama elektrona 1, što je otprilike jednako koordinatama elektrona 2. Iz istog razloga je $\psi_b(1) \approx \psi_b(2)$. Posljedica je da je

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\psi_a(2).$$

U ovom slučaju je vrijednost antisimetrične prostorne eigenfunction

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right) \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right) \approx 0$$

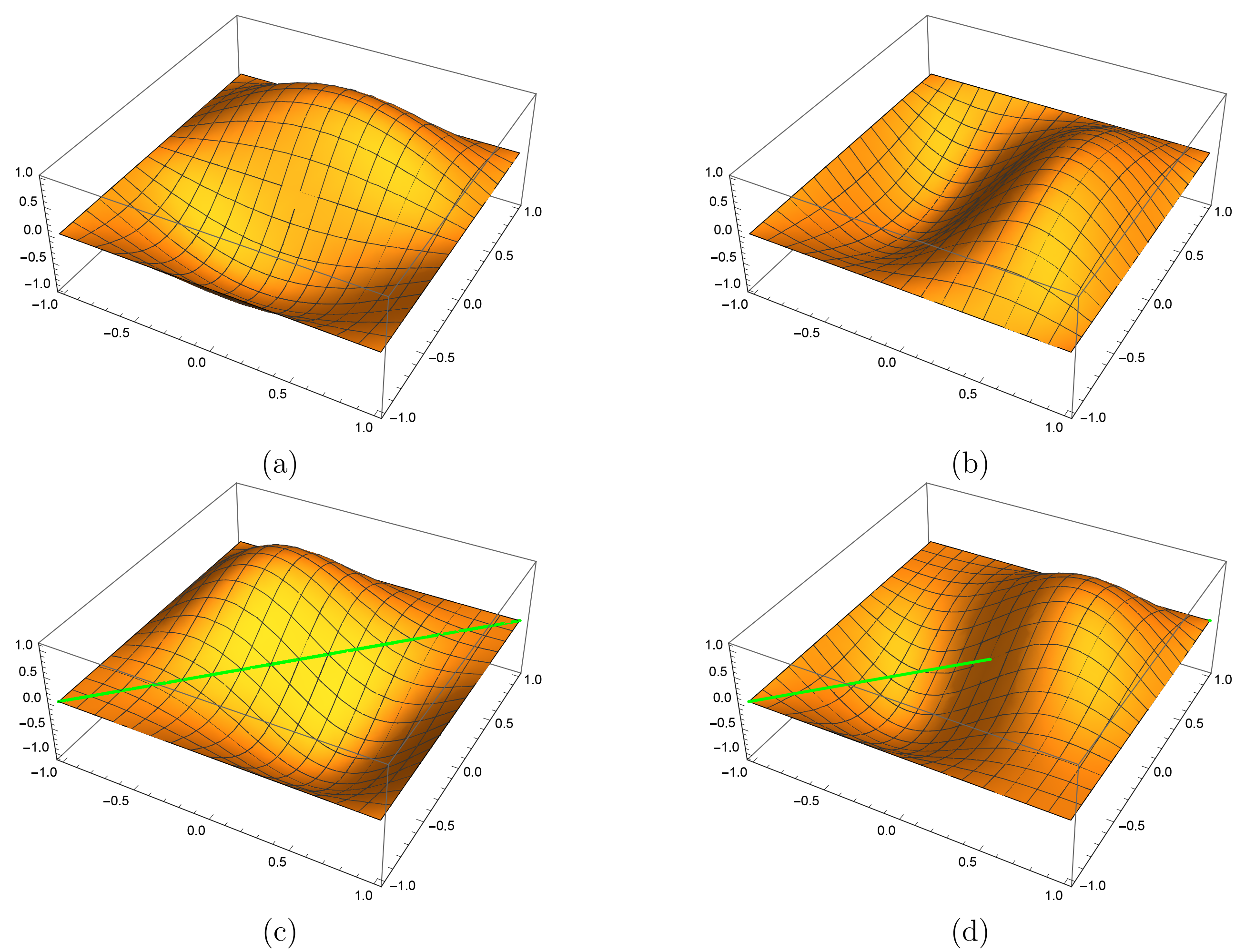
Dakle, gustoća vjerojatnosti će biti mala kad tripletno stanje elektrona ima slične koordinate, tj. kad su blizu. Kako je mala vjerojatnost da se nađu blizu, *tripletno stanje elektrona djeluje kao da se oni međusobno odbijaju*.

Za simetrične prostorne eigenfunctions osobine su suprotne:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right) \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right) \approx \sqrt{2}\psi_b(1)\psi_a(2).$$

Dakle gustoća vjerojatnosti je dvostruko veća nego srednja vrijednost preko cijelog prostora, pa je velika šansa da se nađu zajedno. Dakle, *singletno stanje djeluje kao da se čestice međusobno privlače.*

Primjer 5.2.1. Ilustrirajmo to primjerom dvije čestice u beskonačnoj jami kad je jedna čestica u osnovnom stanju, a druga u prvom pobuđenom, **??** prikazano na slici 5.2. Gornja površina, slika (a) reprezentira situaciju u kojoj je čestica s koordinatom x_1, a čestica u pobuđenom stanju je s koordinatom x_2. Zbog nerazlučivosti čestica, jednaka je mogućnost da čestica u x_1 je u pobuđenom stanju, a s x_2 u osnovnom stanju – slika (b). Antisimetrična funkcija je na slici (c), a na dnu, slika (d) je prostorna simetrična funkcija. Osobito nas zanima vrijednost funkcije duž linije $x_1 = x_2$: u antisimetričnom slučaju je vrlo mala, a velika u simetričnom slučaju.



Slika 5.2: Prikaz simetrične i antisimetrične funkcije za dvije neinteragirajuće čestice u 1D beskonačnoj jami veličine a kad je jedna čestica u osnovnom a druga u prvom pobuđenom stanju (Primjer **??** i 5.2.1)). Funkcije su prikazane u ovisnosti o x_1, x_2 varijabli: (a) Prvi član funkcije ψ_A, (b) drugi član funkcije ψ_A. (c) ψ_A koja je mala za $x_1 \approx x_2$, (d) ψ_S - je najveća za $x_1 = x_2$.

Tripletni i singletni slučaj dva elektrona ilustriran je na slici 5.3. Zahtjev da pouzdani opis sistema upotrebljava *antisimetričnu totalnu funkciju* vodi do vezanja između njihovih spinova i prostornih varijabli. To djeluje kao da se miču pod utjecajem sile čiji predznak ovisi o relativnoj orjentaciji njihovih spinova. To se naziva *sila izmjene - exchange force*. To je čisto QM efekt i nema klasične analogije.

Slika 5.3: Shematska ilustracija tendencije udaljavanja dva elektrona u triplentnom stanju, te približavanju u singletnom stanju .

Sila izmjene ne postoji između elektrona koje su uvijek na velikoj udaljenosti, kao na pr. u dva vodikova atoma. Tada se njihove valne funkcije ne preklapaju, a čestice se mogu mjerenjem međusobno razlikovati.

Sile izmjene mogu nastati kod dva elektrona u istom atomu (kao u sljedećem primjeru), dva neutrona ili protona u istoj jezgri.

5.2.4 Periodični sustav elemenata

Elektronska konfiguracija za teže atome može se složiti na sličan način. U prvoj aproksimaciji, individualni elektroni zauzimaju jednočestična vodikova stanja, koja nazivamo *orbitalama*, u Coulombovom potencijalu Ze. Kako su elektroni fermioni, samo dva mogu zauzimati danu orbitalu (jedan spina gore, drugi dolje). Postoji n^2 vodikovih valnih funkcija s istom energijom E_n za danu vrijednost od n, tako da ljuska n može imati $2n^2$ elektrona. Horizontalni redovi u *Periodnom sustavu* odgovaraju popunjavanju svake ljuske. Vidimo da elektron–elektron interakcija utječe na popunjavanje ljusaka.

Efekt elektronskog odbijanja favorizira nižu vrijednost orbitalnog momenta l. Naime, angularni moment izbacuje elektrone prema van, a što su dalje, veći je efekt unutarnjih elektrona u *zasjenjenju* jezgre (grubo rečeno, unutarnji elektroni vide puni naboj jezgre Ze, dok vanjski vide efektivni naboj manji od Ze). Dakle, unutar iste jezgre, nižu će energiju imati podljuska s manjim kvantnim brojem l.

Za veće angularne momente $l = 2, 3, 4, \dots$ efekt zasjenjenja može biti tako velik da podljuska preklapa sljedeću ljusku, pa se ona sljedeća ljuska počne popunjavati prije nego je prethodna ljuska popunjena.

Iz spektroskopije 19. stoljeća ostale su nam oznake za podljuske: $l = 0$ je s ('sharp') podljuska, $l = 1$ je p ('principal'), $l = 2$ je d ('diffuse'), $l = 3$ je f ('fundamental'), a daljnje su oznake podljuski po abecedi (uz preskok j: (g, h, i, k, l ...). Stanje određenog elektrona prikazuje se s parom nl gdje je n broj i daje ljusku, a l (slovo) specificira orbitalni angularni moment; magnetni kvantni broj m se ne prikazuje. Eksponent daje broj elektrona u danom stanju. Npr.

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \tag{5.2.15}$$

daje osnovno stanje atoma ugljika. s elektroni imaju ukupni spin 0, ali $(2p)$ stanje može biti u singletnoj ili tripletnoj konfiguraciji. *Ukupni spinski kvantni broj atoma* $S = 0, 1$. *Totalni angularni moment* (orbitalni plus spinski) označavamo s J. Stanje atoma se bilježi u obliku

$$^{2S+1}L_J \tag{5.2.16}$$

S i J su brojevi, a L je veliko slovo. Tako je osnovno stanje ugljika $^3P_0$ (Spinsko stanje je simetrično (triplet, $S = 1$), a orbitalno je antisimetrično $L = 1$).

Poglavlje 6

Vremenski neovisni račun smetnje[1]

6.1 Teorija smetnje za nedegenerirane nivoe

6.1.1 Opća formulacija

Pretpostavimo da smo riješili (vremenski neovisnu) SJ za neki potencijal:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \tag{6.1.1}$$

dobivši kompletni skup ortonormiranih funkcija ψ_n^0

$$\left\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \right\rangle = \delta_{nm} \tag{6.1.2}$$

s odgovarajućim sv E_n^0. Sad malo zasmetajmo potencijal (smetnja). Želimo naći nove svojstvene funkcije i sv

$$H \psi_n = E_n \psi_n \tag{6.1.3}$$

za složeniji potencijal. *Teorija smetnje* je sistematska procedura za dobivanje *aproksimativnog rješenja* za smetani problem pomoću poznatog egzaktnog rješenja *nesmetanog* slučaja.

Hamiltonijan napišemo kao zbroj dva člana

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}', \tag{6.1.4}$$

gdje je $\mathcal{H}'$ smetnja, dok gornji indeks 0 označava nesmetane veličine. Uzmimo da je λ mali broj, te napišimo ψ_n i E_n kao red potencija u λ:

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \cdots ; \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots . \end{aligned} \tag{6.1.5}$$

Ovdje je E_n^1 *korekcija prvog reda* n–te svojstvene vrijednosti, a ψ_n^1 korekcija prvog reda n–te svojstvene funkcije; E_n^2 *korekcija drugog reda* n–te svojstvene vrijednosti, a ψ_n^2 korekcija drugog reda n–te svojstvene funkcije, itd. Uvrstimo razvoj u Eq. (6.1.3) pa imamo

$$\begin{aligned} &(H^0 + \lambda H') \left[\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \cdots \right] \\ &\qquad = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots)[\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \cdots], \end{aligned} \tag{6.1.6}$$

[1] Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, §6, atr 249(260/484).

ili nakon združivanja istih potencija od λ:

$$\begin{aligned}
H^0\psi_n^0 + \lambda\left(H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1\right) + \cdots \\
= E_n^0\psi_n^0 + \lambda\left(E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0\right) + \cdots .
\end{aligned} \tag{6.1.7}$$

Najniži red daje Eq. (6.1.1). Prvi red (λ^1):

$$H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0, \tag{6.1.8a}$$

drugi red

$$H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0, \tag{6.1.8b}$$

itd.

6.1.2 Teorija popravke prvog reda

Uzmemo unutarnji produkt Eq. (6.1.8a) sa ψ_n^0 tj. pomnožimo s $(\psi_n^0)^*$ i integriramo

$$\left\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\right\rangle + \left\langle\psi_n^0|H'\psi_n^0\right\rangle = E_n^0\left\langle\psi_n^0|\psi_n^1\right\rangle + E_n^1\left\langle\psi_n^0|\psi_n^0\right\rangle.$$

Koristimo hermetičnost operatora H^0:

$$\left\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\right\rangle = \left\langle H^0\psi_n^0|\psi_n^1\right\rangle = E_n^0\left\langle\psi_n^0|\psi_n^1\right\rangle$$

pa taj član krati prvi član na desnoj strani. Još koristimo ortonormiranost pa dobivamo osnovnu jbu teorije smetnje u prvom redu računa.

$$\boxed{E_n^1 = \left\langle\psi_n^0\left|H'\right|\psi_n^0\right\rangle.} \tag{6.1.9}$$

Dakle, prva popravka energije je *očekivana vrijednost* smetnje u *nesmetanom stanju*.

Da bismo pronašli popravku prvog reda *valne funkcije* prepišemo Eq. (6.1.8a) u obliku

$$(H^0 - E_n^0)\psi_n^1 = -(H' - E_n^1)\psi_n^0. \tag{6.1.10}$$

Desna strana je poznata funkcija, pa je ovo nehomogena diferencijalna jba za ψ_n^1. Kako nesmetane valne funkcije čine kompletni skup, ψ_n^1 se može razviti u red po njima:

$$\psi_n^1 = \sum_{m\neq n} c_m^{(n)}\psi_m^0. \tag{6.1.11}$$

Ne trebamo uključiti član $m = n$ jer je takav uključen u Eq. (6.1.10). Uvrstimo u prethodnu jbu, te koristimo činjenicu da ψ_m^0 zadovoljava nesmetanu SJ:

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0 - E_n^0\right)c_m^{(n)}\psi_m^0 = -(H' - E_n^1)\psi_n^0.$$

Unutarnji produkt s ψ_l^0 daje

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0 - E_n^0\right) c_m^{(n)} \left\langle \psi_l^0 | \psi_m^0 \right\rangle = -\left\langle \psi_l^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle - E_n^1 \left\langle \psi_l^0 | \psi_n^0 \right\rangle .$$

Za $l = n$ lijeva strana nestaje, pa dobivamo Eq. (6.1.9). Za $l \neq n$ imamo

$$\boxed{\left(E_l^0 - E_n^0\right) c_l^{(n)} = -\left\langle \psi_l^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle \to c_m^{(n)} = \frac{\left\langle \psi_m^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0}.} \tag{6.1.12a}$$

pa je

$$\boxed{\psi_n^1 = \sum_{n\neq m} \frac{\left\langle \psi_m^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0.} \tag{6.1.12b}$$

Zapazite da je nazivnik različit od nule za *nedegenerirani* nivoe. U suprotnom slučaju potrebna nam je *teorija smetnje za degenerirane nivoe*.

6.1.3 Popravka drugog reda

Nastavljamo na isti način: uzimamo unutarnji produkt jbe drugog reda Eq. (6.1.8b) sa ψ_n^0 i koristimo hermetičnost od ψ_n^0

$$\left\langle \psi_n^0 \left| H^0 \right| \psi_n^2 \right\rangle + \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_n^1 \right\rangle = E_n^0 \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \right\rangle + E_n^1 \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \right\rangle + E_n^2 \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \right\rangle$$

pa se prvi članovi krate, pa odmah dobivamo formulu za drugu popravku energije

$$E_n^2 = \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_n^1 \right\rangle - E_n^1 \left\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \right\rangle . \tag{6.1.13a}$$

Kako su nesmetana stanja ortogonalna, onda je i

$$\left\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \right\rangle = \sum_{n\neq m} c_m^{(n)} \left\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \right\rangle = 0$$

pa imamo

$$E_n^2 = \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_n^1 \right\rangle = \sum_{n\neq m} c_m^{(n)} \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_m^0 \right\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\left\langle \psi_m^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle \left\langle \psi_n^0 \left| H' \right| \psi_m^0 \right\rangle}{E_n - E_m}$$

i konačno

$$\boxed{E_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{\left|\left\langle \psi_m^0 \left| H' \right| \psi_n^0 \right\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_m^0}.} \tag{6.1.13b}$$

Primjer 6.1.1. [2] [Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe", str. 81, pr1] Nađite popravku energije osnovnog stanja linearnog harmonijskog oscilatora za smetnju $\mathcal{V}(x) = ax^3 + bx^4$.

[2] Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe", str. 81.

Rješenje: Popravka je

$$\varepsilon_1 = \langle 0 \,|\mathcal{V}|\, 0 \rangle = V_{nn} = a{x^3}_{nn} + b(x^4)_{nn}. \tag{6.1.14}$$

Matrični elementi operatora koordinate su

$$x_{nk} = n_{kn} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\hbar n}{2m\omega}} & \text{za } k = n-1; \\ \sqrt{\frac{\hbar (n+1)}{2m\omega}} & \text{za } k = n+1; \\ 0 & \text{inače.} \end{cases} \cdot \tag{6.1.15}$$

Prvo računamo matrične elemente kvadrata koordinate različite od nule.

$$\begin{aligned} (x^2)_{nk} &= x_{nl}x_{lk} = x_{n,n-1}x_{n-1,k} + x_{n,n+1}x_{n+1,k} \\ &= x_{n,n-1}(x_{n-1,n-2} + x_{n-1,n}) + x_{n,n+1}(x_{n+1,n+2} + x_{n+1,n}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (x^2)_{n,n-2} = (x^2)_{n-2,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\sqrt{n(n-1)} \\ (x^2)_{n,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)(2n+1) \\ (x^2)_{n,n+2} = (x^2)_{n+2,n} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)\sqrt{(n+2)(n+1)} \end{aligned} \tag{6.1.16}$$

Prvi član:

$$(x^3)_{nn} = (x^2)_{nk}x_{k,n} = (x^2)_{n,k}(x_{n-1,n} + x_{n+1,n}) = \underbrace{(x^2)_{n,n-1}}_{=0}x_{n-1,n} + \underbrace{(x^2)_{n,n+1}}_{=0}x_{n+1,n} = 0 \tag{6.1.17}$$

Drugi član:

$$\begin{aligned} (x^4)_{nn} &= (x^2)_{nk}(x^2)_{kn} = \left(x_{n,n-2}(x^2)_{n-2,n}\right)\left(x_{n,n}(x^2)_{n,n}\right)\left(x_{n,n+2}(x^2)_{n+2,n}\right) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2\left[n(n-1) + (2n+1)^2 + (n+1)(n+2)\right] = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2\left[6n^2 + 6n + 3\right] \\ (x^4)_{nn} &= \frac{3}{2}\frac{\hbar^2}{m^2\omega^2}\left[n^2 + n + \frac{1}{2}\right] \end{aligned} \tag{6.1.18}$$

pa je popravka energije

$$\varepsilon_1 = V_{nn} = \beta(x^4)_{nn} = \frac{3}{2}\beta\frac{\hbar^2}{m^2\omega^2}\left[n^2 + n + \frac{1}{2}\right] \tag{6.1.19}$$

6.1.4 Teorija smetnje za degenerirane nivoe

Def. 6.1.1 (Degeneracija)**.** Nivo je *degeneriran* ako dva ili više stanja imaju istu energiju.

Vidimo da za degenerirani nivo druga popravka energije Eq. (6.1.13b) eksplodira, nazivnik je jednak nuli. To ne znači da je prva popravka za degenerirane nivoe korektna, pa moramo tražiti novi način za baratanje problemom.

6.1.4.1 Dva puta degenerirani nivo — dvostruka degeneracija[3]

Pretpostavimo da je

$$H^0\psi_i^0 = E^0\psi_i^0, \quad \langle\psi_i^0|\psi_j^0\rangle = \delta_{ij}, \quad i,j = a,b. \tag{6.1.20}$$

Bilo koja linearna kombinacija je također ss od H^0 s istom sv E^0.

Tipično, smetnja će 'slomiti' degeneraciju. Kako povećavamo λ (od 0 do 1), zajednička nesmetana energija razdvojit će se u dvije. U suprotnom smjeru, *ugasimo* li smetnju 'gornje stanje' reducira se na *jednu* linearnu kombinaciju od ψ_i^0, $i = a, b$, a donje na *ortogonalnu* linearnu kombinaciju, ali *a priori* ne znamo koja '*dobra*' linearna kombinacija će to biti. Iz tog razloga ne znamo izračunati energiju prvog reda, jer ne znamo koje nesmetano stanje u izrazu za popravku energije trebamo upotrijebiti.

Uzmimo za sada da je 'dobro' nesmetano stanje

$$\psi^0 = \alpha\psi_a^0 + \beta\psi_b^0 \tag{6.1.21}$$

s neodređenim koeficijentima. Želimo riješiti SJ

$$H\psi = E\psi, \tag{6.1.22}$$

s $H = H^0 + \lambda H'$ i

$$\psi = \psi^0 + \lambda\psi^1 + \lambda^2\psi^2 + \cdots; \quad E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \cdots. \tag{6.1.23}$$

Kao i ranije, uvrstimo u prethodnu jbu, združimo članove s istom potencijom od λ, uzmemo unutarnji produkt jbe uz λ^1 s ψ_a^0

$$\left\langle\psi_a^0\middle|H^0\middle|\psi^1\right\rangle + \left\langle\psi_a^0\middle|H'\middle|\psi^0\right\rangle = E^0\left\langle\psi_a^0|\psi^1\right\rangle + E^1\left\langle\psi_a^0|\psi^0\right\rangle.$$

Prvi članovi se krate, pa uzevši ortonormiranost u obzir imamo

$$\alpha\left\langle\psi_a^0\middle|H'\middle|\psi_a^0\right\rangle + \beta\left\langle\psi_a^0\middle|H'\middle|\psi_b^0\right\rangle = \alpha E^1 \to \alpha W_{aa} + \beta W_{ab} = \alpha E^1 \tag{6.1.24a}$$

gdje je uvedena oznaka matričnog elementa

$$W_{ij} \equiv \left\langle\psi_i^0\middle|H'\middle|\psi_j^0\right\rangle, \quad i,j = a,b \tag{6.1.24b}$$

Simetrični izraz dobivamo množenjem sa ψ_b^0. Tako da jednadžbe možemo napisati u matričnom obliku:

$$\begin{bmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{bmatrix}\begin{bmatrix}\alpha \\ \beta\end{bmatrix} = E^1\begin{bmatrix}\alpha \\ \beta\end{bmatrix} \tag{6.1.25}$$

Ovo je jba svojstvene vrijednosti pa svojstvene vrijednosti E_1 nalazimo iz

$$\boxed{\begin{Vmatrix} W_{aa} - E^1 & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} - E^1 \end{Vmatrix} 0}. \tag{6.1.26}$$

---

[3]Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, §6.2.1, atr 257(269/484).

Zapazite da su matrični elementi W_{ij} *poznati*. `ZK`: Alternativno Iz jednadžbi eliminiramo β :

$$\alpha\left[W_{ab}W_{ba} - \left(E^1 - W_{aa}\right)\left(E_1 - W_{bb}\right)\right] = 0. \tag{6.1.27a}$$

Ako $\alpha \neq 0$, mora biti izraz u zagradi što daje jbu za E^1:

$$(E^1)^2 - E^1(W_{aa} + W_{bb}) + (W_{aa}W_{bb} - W_{ab}W_{ba}) = \boxed{\left\|\begin{matrix} W_{aa} - E^1 & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} - E^1 \end{matrix}\right\| 0}. \tag{6.1.27b}$$

Koristimo i $W_{ab} = W_{ba}^*$

$$\boxed{E^1_{\pm} = \frac{1}{2}\left[W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4\left|W_{ab}\right|^2}\right].} \tag{6.1.27c}$$

Ovo je osnovni rezultat teorije smetnje za degenerirane nivoe: dva korijena (rješenja) odgovaraju dvjema smetanim energijama.

Za $\alpha = 0 \to \beta = 1 \Longrightarrow W_{ab} = 0$ pa imamo $E^1 = W_{bb}$. Za $\beta = 0 \Longrightarrow E^1 = W_{aa}$, koje dobivamo za '+' odnosno '-' u Eq. (6.1.27c). Dakle, odgovor

$$E^1_+ = W_{aa} = \left\langle \psi_a^0 \left| H' \right| \psi_a^0 \right\rangle, \quad E^1_- = W_{bb} = \left\langle \psi_b^0 \left| H' \right| \psi_b^0 \right\rangle$$

je isti koji bismo dobili korištenjem teorije smetnje za *nedenerirane* nivoe. To je stoga što su $\psi_i^0,\ i = a, b$ 'dobre' linearne kombinacije. Naravno, bilo bi jako korisno kad bismo nekako mogli pogoditi 'dobra' stanja u početku, jer bismo mogli iskoristiti teoriju za nedegenerirane nivoe. Za to bi mogao poslužiti sljedeći teorem:

TEOREM 6.1.1. Neka je A hermitski operator koji komutira s H^0 i H'. Ako su $\psi_i^0,\ i = a, b$ degenerirane sf od H^0, a također i od A s različitim sv

$$\mathcal{A}\psi_m^0 = \lambda_m \psi_m^0, \quad (m = a, b), \quad \lambda_a \neq \lambda_b$$

tada je $W_{ab} = 0$, pa su $\psi_{a,b}^0$ 'dobra' stanja za korištenje u teoriji smetnje.

Dokaz. Po pretpostavci je $[A, H'] = 0$, pa imamo

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_a^0 \left| [A, H'] \right| \psi_b^0 \right\rangle &= 0 \\ &= \left\langle A\psi_a^0 | H'\psi_b^0 \right\rangle - \left\langle \psi_a^0 | H' A \psi_b^0 \right\rangle \\ &= (\lambda_a - \lambda_b)\left\langle \psi_a^0 | H'\psi_b^0 \right\rangle = (\lambda_a - \lambda_b) W_{ab}. \end{aligned} \tag{6.1.28}$$

Kako je $\lambda_a \neq \lambda_b \to W_{ab} = 0$. **QED**

Pouka: Želimo li upotrijebiti račun smetnje za nedegenerirane nivoe i za slučaj degeneriranih nivoa, potrebno je naći hermitski operator A koji komutira s H^0 i H', zatim treba naći zajednička nesmetana vlastita stanja operatora H^0 i A.

6.1.5 Degeneracija višeg reda

Možemo provesti generalizaciju s drugog reda na više redove. Prepišemo jbu Eq. (6.1.24a) u matričnom obliku

$$\begin{bmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E^1 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \tag{6.1.29}$$

Vidljivo je da je E^1 sv od W matrice.

Za degeneraciju n–tog reda, tražimo vv $n \times n$ matrice s matričnim elementima

$$W_{ij} = \left\langle \psi_i^0 \left| H' \right| \psi_j^0 \right\rangle . \tag{6.1.30}$$

U jeziku linearne algebre, za nalaženje 'dobrih' nesmetanih valnih funkcija treba konstruirati bazu u degeneriranom potprostoru koja *dijagonalizira* matricu W. Prethodnim receptom (nalaženjem operatora koji komutira s H') automatski dijagonalizira W matricu

Primjer 6.1.2. [4] U jednostruko ioniziranoj molekuli metana CH^4 nedostaje jedan elektron na jednoj od četiri veze vodika s ugljikom. Na njegovu je mjestu šupljina koja može preskakati s jedne veze na drugu. Na taj način sistem ima četiri moguća stanja. Odredite energijske nivoe sistema.

Rješenje Molekula ima oblik pravilnog tetraedra s atomom ugljika u sredini. Bilo koji atom vodika smješten je na isti način u odnosu prema svakom od ostalih atoma. Zbog toga su jednake amplitude prijelaza šupljine od jednog atoma do bilo kojeg drugog. Iz toga slijedi da su nedijagonalni elementi Hamiltonijana međsobno jednaki, a dijagonalni također

$$\mathcal{H}_{ij} = \begin{cases} h & \text{za } i \neq j \\ E & \text{za } i = j. \end{cases} \tag{6.1.31}$$

Za određivanje energijskih nivoa potrebno je riješiti sekularnu jednadžbu

$$\begin{Vmatrix} E-\lambda & h & h & h \\ h & E-\lambda & h & h \\ h & h & E-\lambda & h \\ h & h & h & E-\lambda \end{Vmatrix} = 0 \tag{6.1.32}$$

Zbrojimo stupce $(2) + (3) + (4) \to (1)$, te oduzmemo retke $(i) - (1)$ pa dobivamo

$$\begin{Vmatrix} E+3h-\lambda & h & h & h \\ h & E-h-\lambda & 0 & 0 \\ h & 0 & E-h-\lambda & 0 \\ h & 0 & 0 & E-h-\lambda \end{Vmatrix} = (E+3h-\lambda)(E-h-\lambda)^3 = 0. \tag{6.1.33}$$

Dakle rješenja su

$$\lambda_{1,2,3} = E - h, \quad \lambda_4 = E + 3h, \tag{6.1.34}$$

tj. 3 nivoa imaju jednaku energiju $E - h$, a četvrti je nivu odvojen razmakom $4h$ od ostala tri.

[4] Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe”, str.80.

6.2 Varijacijski princip

Varijacijski princip daje *gornju granicu* energije, koja može biti blizu egzaktne vrijednosti.

TEOREM 6.2.1. Za bilo koju normiranu funkciju ψ vrijedi da je energija osnovnog stanja manja od čekivane vrijednosti Hamiltonijana:

$$\boxed{E_0 \leq \langle \psi \left| H \right| \psi \rangle \equiv \langle H \rangle .} \tag{6.2.1}$$

Dokaz. Svojstvene funkcije od $\mathcal{H}$ čine kompletni skup pa se ψ može izraziti kao njihova linearna kombinacija:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \qquad \text{s } \mathcal{H}\psi_n = E_n \psi_n.$$

Kako je ψ normirano, a sf ortonormirane imamo da je $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Očekivana vrijednost Hamiltoniana je

$$\langle H \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \middle| \mathcal{H} \middle| \sum_n c_n \psi_n \right\rangle = \sum_{mn} c_m^* E_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2$$

Kako osnovno stanje ima najnižu energiju $E_0 \leq E_n$

$$\langle H \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0.$$

Varijacijski princip je vrlo moćan i lagan za uporabu. Potrebno je naći funkciju s parametrima koji se namještaju tako da je očekivana vrijednost Hamiltonijana najmanja. Mana metode je što ne daje procjenu greške već samo *gornju granicu*. Osim toga primjenjuje se samo za osnovno stanje, iako postoje dodatna poboljšanja za računanje pobuđenih nivoa. **QED**

Primjer 6.2.1. [5]

6.2.0.0.1 Varijacijska metoda –Helijev atom Ako je H Hamiltonijan kvantnog sistema, a ϕ probna funkcija, funkcional

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \, H \, | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \tag{6.2.2}$$

daje varijacijski princip za diskretna vlastita stanja Hamiltonijana. Također daje princip minimuma za energiju osnovnog stanja, tj.

$$E_0 \leq E[\phi]. \tag{6.2.3}$$

Izabrat ćemo za probnu funkciju

$$\phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} \, \mathrm{e}^{-Z_e(r_1, r_2)} \tag{6.2.4}$$

s varijacijskim parametrom Z_e.

[5] Kaliman, „*Kvantna teorija atoma i molekula*”, §5.7.1, str. 44.

Računamo prvo izraz $E[\phi]$. Probna funkcija je normalizirana, pa je

$$E[\phi] = \left\langle \phi \left| K_1 + K_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right| \phi \right\rangle, \quad K_i = -\frac{1}{2}\,\vec{\nabla}_i^2. \tag{6.2.5}$$

Nalazimo

$$\langle \phi \left| K_i \right| \phi \rangle = \left\langle \psi_{1s}^{Z_e} \left| K_i \right| \psi_{1s}^{Z_e} \right\rangle = \tfrac{1}{2}\, Z_e^2. \tag{6.2.6}$$

Imamo i

$$\left\langle \phi \left| \frac{1}{r_i} \right| \phi \right\rangle = Z_e. \tag{6.2.7}$$

Da bismo dobili matrični element

$$\left\langle \phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi \right\rangle = \int \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2 \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \mathrm{d}^3 r_1 \left|\psi_{1s}^*(r_1)\right|^2 \int \mathrm{d}^3 r_2 \left|\psi_{1s}(r_2)\right|^2 \frac{1}{r_{12}}. \tag{6.2.8}$$

možemo raditi na dva načina.

($\mathbf{M}_1$) U $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\alpha}$, gdje je $\alpha = \measuredangle(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, uzmemo da je (pri računanju integrala po $\mathrm{d}^3 r_2$ $\vec{r}_1 = r_1 \vec{e}_z$, pa je $\alpha = \vartheta$. Tada uz malo izračunavanja dobivamo

$$I_2 = \int \mathrm{d}^3 r_2 \frac{\left|\psi_{1s}(r_2)\right|^2}{r_{12}} = N^2 \frac{4\pi}{r_>}, \tag{6.2.9}$$

gdje je $N = \sqrt{\frac{Z_e^3}{\pi}}$ konstanta normalizacije probne funkcije, a $r_> = \max(r_1, r_2)$. Uvrstimo to u izraz za matrični element pa imamo

$$\left\langle \phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi \right\rangle = \frac{5}{8} Z_e. \tag{6.2.10}$$

($\mathbf{M}_2$) Ako ne pretpostavimo takav koordinatni sustav onda za $\frac{1}{r_{12}}$ u integralu

$$I = \int \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2\, \mathrm{e}^{-2Z_e(r_1 + r_2)}\, \frac{1}{r_{12}} \tag{6.2.11}$$

koristimo razvoj po Legendreovim polinomima, odnosno po sfernim harmonicima:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\alpha) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \mathrm{Y}_l^{m*}(\vartheta_1, \varphi_1) \mathrm{Y}_l^m(\vartheta_2, \varphi_2). \end{aligned} \tag{6.2.12}$$

Da bismo iskoristili ortonormiranost kuglinih funkcija, dodamo funkciju $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$:

$$
\begin{aligned}
I &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_1 r_1^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_2 r_2^2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e(r_1+r_2)} \, \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \int \mathrm{d}\Omega_1 Y_l^{m*}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_0^0 \int \mathrm{d}\Omega_2 Y_l^m(\vartheta_2, \varphi_2) Y_0^{0*} \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_1 r_1^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_2 r_2^2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e(r_1+r_2)} \, \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \delta_{l,0}\delta_{m,0} \\
&= (4\pi)^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_1 r_1^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_2 r_2^2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e(r_1+r_2)} \, \frac{1}{r_>} \\
&= 16\pi^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}r_1 r_1^2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e r_1} \cdot \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \mathrm{d}r_2 r_2^2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e r_2} + \int_{r_1}^{\infty} \mathrm{d}r_2 r_2 \, \mathrm{e}^{-2Z_e r_2} \right].
\end{aligned}
\tag{6.2.13}
$$

Integrali se sad izračunaju neposredno s istim rezultatom kao i prvom metodom.

$$\left\langle \phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi \right\rangle = \frac{5}{8} Z_e. \tag{6.2.14}$$

Zajedno daje

$$E[\phi] \equiv E(Z_e) = Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8} Z_e. \tag{6.2.15}$$

Sad to minimiziramo po parametru Z_e:

$$\frac{\partial E}{\partial Z_e} = 2Z_e - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \to Z_e = Z - \frac{5}{16}. \tag{6.2.16}$$

Ova optimalna vrijednost Z_e odgovara konstanti zasjenjenja $S \approx 0.31$. Za energiju dobivamo

$$E\left(Z_e = Z - \frac{5}{16}\right) = -Z^2 - \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 a.u. \tag{6.2.17}$$

Varijacijski rezultat je jako dobar, usprkos jednostavnosti probne funkcije.

Primjer 6.2.2. [6] [7] Primjenit ćemo varijacijsku metodu na računanje osnovnog stanja vodikova atoma. Rezultate ćemo usporediti s točnim računom.

Koristimo

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad E_H = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 mc^2, \quad \rho = \frac{r}{a_0}. \tag{6.2.18}$$

Probna funkcija je oblika

$$\phi = a_0^{-3/2} \frac{u(\rho)}{\rho} Y_l^m(\vartheta, \varphi). \tag{6.2.19}$$

[6] Kaliman, „Kvantna mehanika vjezbe", str.83.

[7] Messiah, Quantum Mechanics, str.767 §XVIII, 4.

Ograničavamo se na osnovno $s-$ stanje kad je $l=m=0$ i računamo vrijednosti za tri različite probne funkcije

$$u_1=\rho\,\mathrm{e}^{-b\rho}, \quad u_2=\frac{\rho}{b^2+\rho^2}, \quad u_3=\rho^2\,\mathrm{e}^{-b\rho}\,. \tag{6.2.20}$$

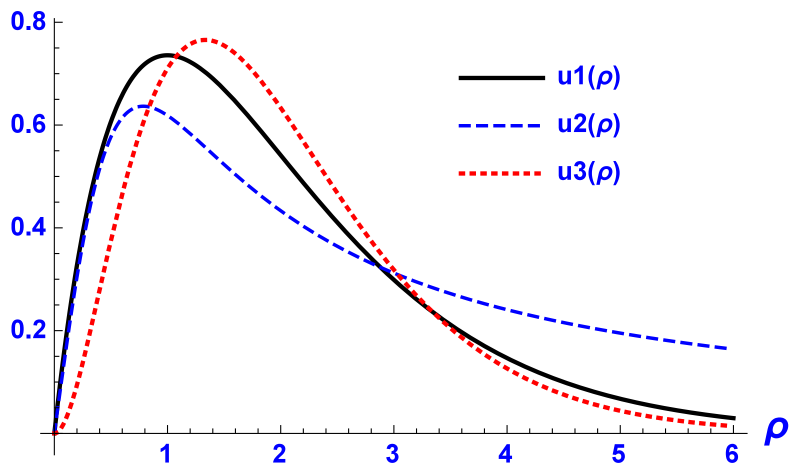
Svaka od probnih funkcija ovisi o parametru b, pa se $E[\phi]$ reducira na funkciju od b, pa se varijacijska procedura sastoji od nalaženja minimuma te funkcije. Rezultati su dani u tablici 6.1. Normirane varijacijske valne funkcije dane su na slici 6.1. Tablica daje i srednju vrijednost polumjera $\langle r\rangle_{var}$, kao i veličinu $\epsilon\equiv 1-|\langle\Psi_0|\Psi_{var}\rangle|^2$ što je dobra mjera razlike između varijacijske funkcije i funkcije osnovnog stanja.

Tablica 6.1: Varijacijski račun za osnovno stanje vodikova atoma

	u_1	u_2	u_3
$u(b,\rho)$	$\rho\,\mathrm{e}^{-b\rho}$	$\frac{\rho}{b^2+\rho^2}$	$\rho^2\,\mathrm{e}^{-b\rho}$
N^2	$\frac{1}{4b^3}$	$\frac{\pi}{4b}$	$\frac{3}{4b^5}$
$\frac{E(b)}{E_H}$	b^2-2b	$\frac{\pi-8b}{2\pi b^2}$	$\frac{1}{3}b^2-b$
b_{min}	1	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{3}{2}$
E_{var}	$-E_H$	$-0.81E_H$	$-0.75E_H$
$\frac{E_{var}-E_0}{E_1-E_0}$	0	0.25	0.33
$\left(\frac{u}{N}\right)_{var}$	$2\rho\,\mathrm{e}^{-\rho}$	$\frac{\rho}{\left(\frac{\pi}{4}\right)^2-\rho^2}$	$\frac{9\sqrt{2}}{4}\rho^2\,\mathrm{e}^{-3/2\cdot\rho}$
$\langle r\rangle_{var}$	$1.5a_0$	∞	$1.66a_0$
$\epsilon=1-\lvert\langle\Psi_0\vert\psi_{var}\rangle\rvert^2$	0	0.21	0.05

Sve tri probne funkcije poput prave valne funkcije nemaju radijalnih čvorova, pa očekujemo da će sve dati energiju bližu pravoj energiji osnovnog stanja nego je to energija nekog pobuđenog stanja $E_1=-\frac{1}{4}\,E_H$. Da to pokažemo u tablici je dana i vrijednost omjera $(E_{var}-E_0)/(E_1-E_0)$ što je dobra mjera greške ovog računa.

Najbolji rezultat daje funkcija u_1 koja daje točnu valnu funkciju. Funkcija u_2 ima dobro ponašanje u ishodištu, ali je asimptotsko ponašanje potpuno krivo. Vrijednost dobivene energije je dobro, ali je srednji polumjer potpuno kriv. Funkcija u_3 ima krivo ponašanje u ishodištu, ali korektan eksponencijalni pad u beskonačnosti. Ukupno gledano, u_3 daje točniji rezultat od u_2. Lošiji rezultat za energiju objašnjava važnost ponašanja u ishodištu zbog potencijala koji je privlačan.



Slika 6.1: Radijalne valne funkcije dobivene varijacijskim računom za osnovno stanje vodikova atoma: $u_1(\rho) = 2\rho\,\mathrm{e}^{-\rho}$, $u_2(\rho) = \frac{\rho}{\left(\frac{\pi}{4}\right)^2 - \rho^2}$, $u_3(\rho) = \frac{9\sqrt{2}}{4}\rho^2\,\mathrm{e}^{-3/2\cdot\rho}$

Poglavlje 7

Teorija raspšenja[1]

Mnogo razumijevanja o strukturi materije dobiveno je raspršenjem čestica. Bez raspršenja struktura mikroskopskog svijeta bila bi nespoznatljiva za ljude.

7.1 Raspršenje i udarni presjek

U eksperimentu opaža se sudar između snopa upadnih čestica i mete. Ukupni je broj sudara proporcionalan ukupnom broju upadnih čestica i broj čestica u meti po jedinica površine na putu snopa. Nakon raspršenja čestice koje nisu interagirale s metom nastavljaju put u upadnom smjeru, a one koje su interagirale s metom su raspršene (otklonjene) za neki kut kao što je prikazano na slici **??** Broj čestica raspršenih u element prostornog kuta $\mathrm{d}\Omega = \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi$ proporcionalan je veličini koju zovemo *diferencijalni udarni presjek* $\frac{\mathrm{d}\sigma(\vartheta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega}$ a kojeg definiramo kao broj čestica koje su raspršene u element prostornog kuta $\mathrm{d}\Omega$ u smjeru (ϑ, φ) u jediničnom vremenu i po jediničnom *upadnom toku (fluksu)* J_{inc}:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\vartheta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{J_{inc}} \frac{\mathrm{d}N(\vartheta,\varphi)}{\mathrm{d}\Omega} \tag{7.1.1}$$

Totalni udarni presjek je

$$\sigma = \int \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \, \mathrm{d}\Omega. \tag{7.1.2}$$

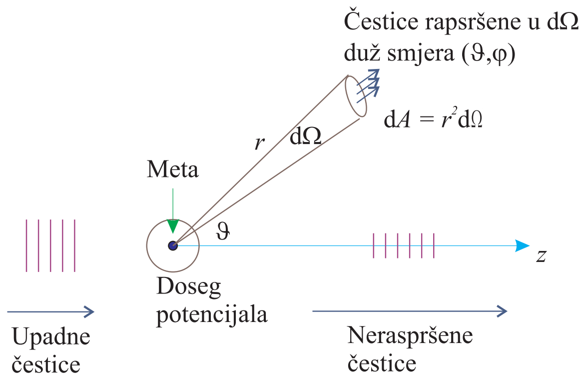
7.1.1 Amplituda raspršenja čestica bez spina

Razmotrimo kvantni opis elastičnog[2] raspršenja ̌između dvije nerelativističke čestice bez spina masa m_1 i m_2. Za vrijeme raspršenja čestice međusobno interagiraju. Ako je interakcija vremenski neovisna, dvočestično stanje opisujemo stacionarnim stanjima

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, E_T t/\hbar}, \tag{7.1.3}$$

[1]Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, Ch11, str.617(633/690).

[2]U *elastičnom* raspršenju unutarnja stanja i struktura čestica se ne mijenja.



Slika 7.1: Rasprŝenje između upadnog fluksa čestica i fiksne mete: raspršene se čestice detektiraju unutar prostornog kuta $\mathrm{d}\Omega$ u smjeru $*\vartheta, \varphi$).

gdje je E_T totalna energija a $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ rješenje vremenski neovisne SJ

$$\left[0\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta)1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_T\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{7.1.4}$$

gdje je $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ potencijalna energija interakcije dviju čestica.

U slučaju da interakcija ovisi samo o relativnoj udaljenosti između čestica $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U(r),\ r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ možemo separirati problem na gibanje CM i na fiktivnu česticu reducirane mase μ koja se giba u potencijalu $U(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi(\vec{r}) + U(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{7.1.5}$$

Tako se problem raspršenja reducira na rješavanje ove jbe. U QM upadna se čestica opisuje valnim paketom koji interagira s metom. Incidentni paket mora biti prostorno velik tako da širenje tijekom eksperimenta nije znatno. Mora biti velik u usporedbi s veličinom mete, a istovremeno mali u odnosu na veličinu Laboratorija tako da se ne preklapa istovremeno s metom i s detektorom. Nakon raspršenja valna funkcija se sastoji od neraspršenog dijela koji se giba u početnom smjeru i raspršenog vala koji se giba u nekom smjeru (ϑ, φ).

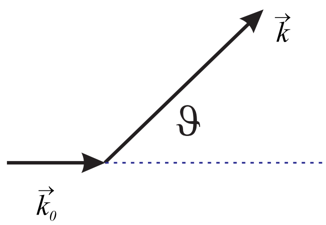
Jba (7.1.5) reprezentira raspršenje čestice mase μ od fiksnog centra raspršenja opisanog s $U(r)$ gdje je r udaljenost čestice μ od centra $U9r)$. Pretpostavljamo da $U(r)$ ima konačni doseg a, pa se interakcija odvija u ograničenom dijelu prostora $r \leq a$ kojeg nazivamo *range* od $U(r)$ ili *područje raspršenja*. Izvan $r > 0$ potencijal nestaje i tamo jba (7.1.5) postaje

$$(\Delta + k_0^2)\phi_{inc}(\vec{r}) = 0, \quad k_0^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}. \tag{7.1.6}$$

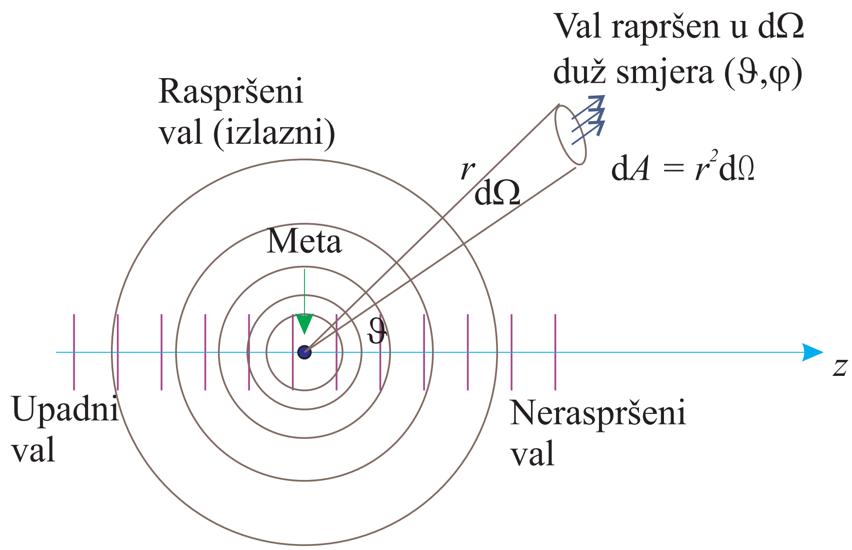
Tada se μ ponaša kao slobodna čestica prije raspršenja i opisuje se s *ravnim valom*

$$\phi_{inc}(\vec{r}) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}_0\cdot\vec{r}}, \tag{7.1.7}$$

gdje je $\vec{k}_0$ vektor pridružen upadnoj čestici. Dakle, prije interakcije s metom, čestice upadnog snopa su neovisne jedna od druge i gibaju se kao slobodne čestice impulsa $\vec{p} = \hbar\vec{k}_0$.



Slika 7.2: Kut između upadnog i raspršenog valnog vektora $\vec{k}_0$ i $\vec{k}$ je ϑ.



Slika 7.3: Upadni i raspršeni valovi: upadni val je ravni val, a raspršeni je izlazni sferni val.

Kad upadni val interagira s metom, izlazni vla ϕ_{rasp} se raspršuje. Za slučaj *izotropnog* raspršenja, raspršeni val je *sferno simetričan* oblika $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}/r$. Općenito, raspršeni val nije sferno simetričan, amplituda ovisi o (ϑ, φ)

$$\phi_{rasp}(\vec{r}) = Af(\vartheta, \varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}, \tag{7.1.8}$$

gdje je $f(\vartheta, \varphi)$ *amplituda raspršenja*, a $\vec{k}$ je valni vektor pridružen raspršenoj čestici, a ϑ je kut između $\vec{k}_0$ i $\vec{k}$. Nakon raspršenja ukupni val se sastoji od superpozicije upadnog ravnog vala i raspršenog vala

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = \phi_{inc} + \phi_{rasp} \approx A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}_0\cdot\vec{r}} + f(\vartheta, \varphi)\frac{\mathrm{e}^{\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}\right].} \tag{7.1.9}$$

Kako A nema utjecaja na u.p. uzet ćemo da je $A = 1$. Sad trebamo naći $f(\vartheta, \varphi)$ i $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$.

7.1.1.1 Amplituda raspršenja i diferencijalni udarni presjek[3]

Uvedimo upadnu i raspršenu gustoću toka

$$\vec{J}_{inc} = \frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2\mu}\left(\phi_{inc}\vec{\nabla}\phi^*_{inc} - \phi^*_{inc}\vec{\nabla}\phi_{inc}\right), \tag{7.1.10a}$$

$$\vec{J}_{rasp} = \frac{\mathrm{i}\,\hbar}{2\mu}\left(\phi_{rasp}\vec{\nabla}\phi^*_{rasp} - \phi^*_{rasp}\vec{\nabla}\phi_{rasp}\right). \tag{7.1.10b}$$

Uvrstimo (7.1.7) u jbu (7.1.10a), odnosno (7.1.8) u (7.1.10b) pa uzmemo iznose vektora

$$J_{inc} = |A|^2\,\frac{\hbar k_0}{\mu}, \quad J_{rasp} = |A|\,\frac{\hbar k}{\mu r^2}\,|f(\vartheta,\varphi)|^2\,. \tag{7.1.11}$$

Tada je broj čestica $\mathrm{d}N$ raspršenih u element prostornog kuta $\mathrm{d}\Omega$ u smjeru (ϑ,φ) a koji prolaze kroz element površine $\mathrm{d}Ar^2\,\mathrm{d}\Omega$ u jedinici vremena dan s

$$\mathrm{d}N = J_{rasp}r^2\,\mathrm{d}\Omega. \tag{7.1.12}$$

Kombiniramo ovo s (7.1.11) pa dobivamo

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Omega} = J_{rasp}r^2 = |A|^2\,\frac{\hbar k}{\mu}\,|f(\vartheta,\varphi)|^2\,. \tag{7.1.13}$$

Ovo i (7.1.11) za J_{inc} uvrstimo u izraz za diferencijalni udarni presjek (7.1.1) pa završavamo s

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{J_{inc}}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{k}{k_0}\,|f(\vartheta,\varphi)|^2\,.} \tag{7.1.14a}$$

Za elastično raspršenje je k_0 jednako k, pa je d.u.p. za elastično raspršenje

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = |f(\vartheta,\varphi)|^2\,.} \tag{7.1.14b}$$

Dakle, problem određivanja d.u.p. reducira se na nalaženje amplitude raspršenja.

7.1.1.2 Amplituda raspršenja

Pokazat ćemo kako dobiti dup iz asimptotskog oblika rješenja SJ. Trebamo prvo odrediti $f(\vartheta,\varphi)$. SJ može se napisati kao

$$(\Delta + k^2)\psi(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar}U(\vec{r})\psi(\vec{r}). \tag{7.1.15}$$

Opće se rješenje sastoji od zbroja dvije komponente: općeg rješenja homogene jbe

$$(\vec{\nabla}^2 + k_0^2)\psi_{homo}(\vec{r}) = 0 \tag{7.1.16a}$$

[3]Zettili, Quantum Mechanics Concepts and Applications, §11.2.1.

i partikularnog rješenja jbe (7.1.15). Prvo zapazimo da je ψ_{homo} incidentni ravni val. Partikularno rješenje možemo izraziti u terminima *Greenove funkcije*. Tako je opće rješenje dano s

$$\psi(\vec{r}) = \phi_{inc}(\vec{r}) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\int G(\vec{r}-\vec{r}\,')U(\vec{r}\,')\psi(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^3r', \tag{7.1.16b}$$

gdje je $\phi_{inc}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}_0\cdot\vec{r}}$ a $G(\vec{r}-\vec{r}\,')$ Greenova funkcija koja odgovara operatoru na lijevoj strani (7.1.16a). Ovu funkciju dobivamo rješavanjem jednadžbe s točkastim izvorom

$$(\vec{\nabla}^2 + k_0^2)G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \delta(\vec{r}-\vec{r}\,'), \tag{7.1.17a}$$

gdje su G i $\delta()$ dani njihovim Fourierovim transformatima

$$G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q(\vec{r}-\vec{r}\,')}\,\tilde{G}(\vec{q})\,\mathrm{d}^3q \tag{7.1.17b}$$

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q(\vec{r}-\vec{r}\,')}\;\mathrm{d}^3q. \tag{7.1.17c}$$

Uvrstimo u (7.1.17a) pa dobivamo

$$(-\vec{q}^2 + \vec{k}^2)\tilde{G}(\vec{q}) = 1 \to \tilde{G}(\vec{q}) = \frac{1}{\vec{k}^2 - \vec{q}^2} \tag{7.1.17d}$$

što umetnemo u izraz za FT

$$G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')}}{k^2-q^2}\,\mathrm{d}^3q. \tag{7.1.18}$$

Integriramo po kutovima zamjenom $x = \cos\vartheta$:

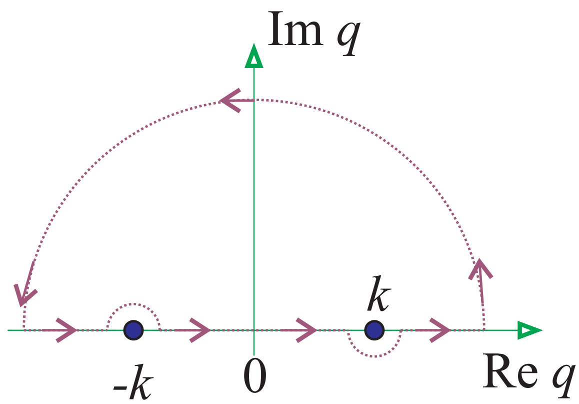
$$G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty \frac{q^2\;\mathrm{d}q}{k^2-q^2}\int_0^\pi \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q|\vec{r}-\vec{r}\,'|\cos\vartheta}\sin\vartheta\;\mathrm{d}\vartheta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \tag{7.1.19a}$$

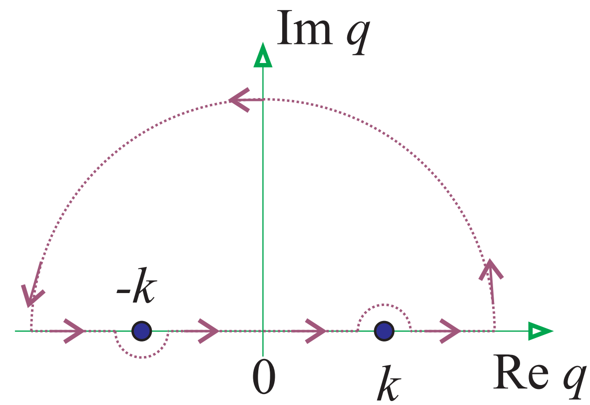
$$G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{4\pi^2\,\mathrm{i}\,|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\int_0^\infty \frac{q\;\mathrm{d}q}{k^2-q^2}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q|\vec{r}-\vec{r}\,'|} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,q|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\right) \tag{7.1.19b}$$

$$G(\vec{r}-\vec{r}\,') = \frac{1}{4\pi^2\,\mathrm{i}\,|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\int_{-\infty}^\infty \frac{q\;\mathrm{d}q}{k^2-q^2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,q|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \tag{7.1.19c}$$

Integral možemo rješiti metodom reziduuma zatvaranjem krivulje u gornjoj q – poluravnini. Kako postoje dva pola $q = \pm k$, integral ima dvije moguće vrijednosti. Vrijednost koja odgovara polu u $q = k$ koja leži unutar konture integracije dan je s

$$G_+(\vec{r}-\vec{r}\,') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}\,')|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \tag{7.1.20a}$$





Slika 7.4: Konture integracije za izlazne (lijeva slika) i ulazne (desna slika) valove

i vrijednosti za pol u $q = -k$

$$G_-(\vec{r}-\vec{r}\,') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}\,')|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}. \tag{7.1.20b}$$

Greenova funkcija $G_\pm(\vec{r}-\vec{r}\,')$ reprezentira *izlazni (ulazni) sferni val* emitiran iz $\vec{r}\,'$, odnosno koji konvergira u $\vec{r}\,'$. Zanima nas samo raspršeni izlazni val G_+ pa za raspršenu valnu funkciju imamo

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}U(\vec{r}\,')\psi(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^3r'}. \tag{7.1.21}$$

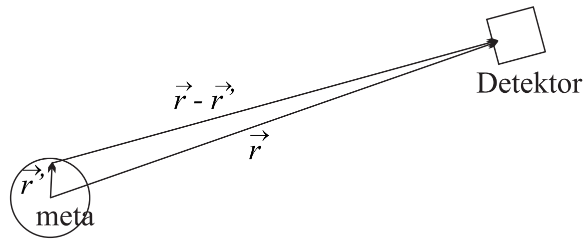
Ovo je *integralna jba*. Ona jošne daje nepoznato rješenje $\psi(\vec{r})$ nego je sadrži u integrandu. Sve što smo napravili je da smo SJ napisali u integralnom obliku jer je on pogodan za teoriju raspršenja. Ova se jba da rješiti aproksimativno pomoću *uzastopnih (sukcesivnih, iterativnih) aproksimacija*. To se naziva *Bornov red*. Rješenje nultog reda dano je s $\psi_0(\vec{r}) = \phi_{inc}(\vec{r})$. Rješenje u prvom redu dobivamo umetanjem tog rješenja u integrand jbe (7.1.21):

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|}U(\vec{r}_1)\psi_0(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3r_1\\ \psi_1(\vec{r}) &= \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|}U(\vec{r}_1)\phi_{inc}(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3r_1.\end{aligned} \tag{7.1.22}$$

Drugi red dobivamo umetanjem $\psi_1(\vec{r})$ u (7.1.21)

$$\begin{aligned}\psi_2(\vec{r}) &= \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}_2|}U(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3r_2\\ &= \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}_2|}U(\vec{r}_2)\phi_{inc}(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3r_2\\ &+ \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}-\vec{r}_2|}U(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3r_2\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}U(\vec{r}_1)\phi_{inc}(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3r_1.\end{aligned} \tag{7.1.23}$$

Željeni red dobivamo nastavljajući na isti način.



Slika 7.5: Udaljenost r od mete do detektora mnogo je veća od veličine mete $\leq r'$. tj. $r \gg r'$.

7.1.1.2.1 Asimptotski limit valne funkcije Promatramo limit za velike vrijednosti od r. U eksperimentu detektor je daleko od mete imamo $r \gg r'$, gdje je r udaljenost detektora od mete, a r' veličina detektora. U ovom slučaju uvodimo aproksimacije

$$\begin{aligned} k\left|\vec{r}-\vec{r}\,'\right| &= k\sqrt{\vec{r}^{2}-2\vec{r}\cdot\vec{r}\,'+\vec{r}\,'^{2}} \approx kr - k\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{r}\,' = kr - \vec{k}\,'\cdot\vec{r}\,' \\ \frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{r}\,'\right|} &= \frac{1}{r}\frac{1}{\left|1-2\frac{\vec{r}\cdot\vec{r}\,'}{\vec{r}^{2}}\right|} \approx \frac{1}{r}\left(1+\frac{\vec{r}\cdot\vec{r}\,'}{r^{2}}\right) \approx \frac{1}{r}, \end{aligned} \tag{7.1.24}$$

gdje je $\vec{k}\,' = k\hat{r}$ vektor pridružen s raspršenom česticom — valni vektor raspršenog vala. Uvrstimo ove aproksimacije pa za valnu funkciju dobivamo aproksimacijski izraz

$$\psi(\vec{r}) \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}_0\cdot\vec{r}} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{r} f(\vartheta,\varphi), \qquad \text{za } r\to\infty, \tag{7.1.25a}$$

gdje je

$$\boxed{f(\vartheta,\varphi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^{2}}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}\,'}\,U(\vec{r}\,')\psi(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^{3}r' = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^{2}}\left\langle\phi\left|\mathcal{U}\right|\psi\right\rangle} \tag{7.1.25b}$$

gdje je ϕ ravni val $\phi(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}$, a $\vec{k}$ je valni vektor raspršenog vala; varijabla integracije r' ide preko prostornih stupnjeva slobode mete. Diferencijalni udarni presjek je dan s

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left|f(\vartheta,\varphi)\right|^{2} = \frac{\mu^{2}}{4\pi^{2}\hbar^{4}}\left|\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}\,'}\,U(\vec{r}\,')\psi(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^{3}r'\right| = \frac{\mu^{2}}{4\pi^{2}\hbar^{4}}\left|\left\langle\phi\left|\mathcal{U}\right|\psi\right\rangle\right|^{2}.} \tag{7.1.25c}$$

7.1.2 Bornova aproksimacija

7.1.2.1 Prva Bornova aproksimacija

Ako je potencijal $U(\vec{r})$ dovoljno slab, samo će malo deformirati upadni ravni val. Tada se *prva Bornova aproksimacija* sastoji od aproksimiranja raspršene valne funkcije ravnim valom. To odgovara prvoj iteraciji u jbi (7.1.21), pa je $\psi(\vec{r})$ dano s (7.1.22):

$$\psi_1(\vec{r}) \approx \phi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|}U(\vec{r}_1)\phi_{inc}(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3r_1. \tag{7.1.26}$$

Korištenjem aproksimacijskog izraza imamo diferencijalni udarni presjek u prvoj Bornovoj aproksimaciji

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{q}\cdot\vec{r}\,'}\,U(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^3r'\right|^2, \tag{7.1.27}$$

gdje je $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$, a $\hbar\vec{q}$ je *prijenos impulsa — momentum transfer*; $\hbar\vec{k}_0$ i $\hbar\vec{k}$ su impulsi upadne odnosno raspršene čestice.

U elastičnom raspršenju su veličine impulsa jednake pa je momentum transfer

$$q = \left|\vec{k}_0 - \vec{k}\right| = k\sqrt{2(1-\cos\vartheta)} = 2k\sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{7.1.28}$$

Za sferno simetrični potencijal je $U(\vec{r}) = U(r)$, pa izaberemo z – os duž$\vec{q}$, pa imamo

$$\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{q}\cdot\vec{r}\,'}\,U(\vec{r}\,')\,\mathrm{d}^3r' = \frac{4\pi}{q}\int\limits_{)}^{\infty} r'U(r')\sin(qr')\;\mathrm{d}r' \tag{7.1.29}$$

odnosno udarni presjek u Bornovoj aproksimaciji za sferno simetrični potencijal

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{4\mu^2}{\hbar^4q^2}\left|\int\limits_0^{\infty} r'U(r')\sin(qr')\;\mathrm{d}r'\right|^2.} \tag{7.1.30}$$

7.1.2.2 Valjanost prve Bornove aproksimacije

Prva Bornova aproksimacija je valjana kad se valna funkcija ψ samo malo razlikuje od upadnog ravnog vala, tj. kad je drugi član u (7.1.26) jako mali u usporedbi s prvim:

$$\left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|}U(\vec{r}_1)\phi_{inc}(\vec{r}_1)\,\mathrm{d}^3r_1\right| \ll |\phi_{inc}(\vec{r})| = 1. \tag{7.1.31}$$

jer je norma ravnog vala 1. Za elastično raspršenje i pod pretpostavkom da je potencijal najveći blizu nule, imamo

$$\left|\frac{\mu}{\hbar^2}\int\limits_0^{\infty} r'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr'}\,U(r')\int\limits_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr'\cos\vartheta'}\sin\vartheta'\;\mathrm{d}\vartheta'\right| \ll 1 \tag{7.1.32}$$

ili

$$\boxed{\frac{\mu}{\hbar^2k}\left|\int\limits_0^{\infty} U(\vec{r}\,')\left(\mathrm{e}^{2\,\mathrm{i}\,kr'}-1\right)\;\mathrm{d}r'\right| \ll 1.} \tag{7.1.33}$$

Kako je energija upadne čestice proporcionalna s k ($E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$) vidimo da je aproksimacija valjana za visoke energije upadne čestice i za slabe potencijale. Dakle, kad je srednja energija interakcije između upadne čestice i potencijala mnogo manja od kinetičke energije upadne čestice, raspršeni se val ponaša poput ravnog vala.

7.1.3 Analiza parcijalnih valova

U Bornovoj aproksimaciji smo računali dup kad je interakcija projektila i potencijala mala u usporedbi s energijom upadne čestice. Sad nećemo koristiti tu pretpostavku.

7.1.3.1 ANaliza parcijalnih valova za elastično raspršenje

Pretpostavljamo da je potencijal sferno simetričan. Tada je angularni moment upadne čestice očuvan. Pretpostavljamo da je upadni val u z-smjeru, pa ga možemo prikazati kao superpoziciju svojstvenih stanja angularnog momenta:

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^i (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\vartheta). \tag{7.1.34}$$

Možemo promatrati distorziju na potencijalu svakog od tih parcijalnih valova. Najopćenitije rješenje SJ je

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} C_{lm} R_{kl}(r) \mathrm{Y}_l^m(\vartheta, \varphi). \tag{7.1.35}$$

Kako je $U(r)$ centralni, sistem je simetričan (rotacijski invarijantan) oko $z-$ osi, pa raspršena valna funkcija ne može ovisiti o kutu φ, tj. $m = 0$. Raspršena valna funkcija tada postaje

$$\psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l R_{kl}(r) P_l(\cos\vartheta), \tag{7.1.36}$$

gdje radijalna funkcija zadovoljava radijalnu jbu

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right](rR_{kl}(r)) = \frac{2m}{\hbar^2} U(r)(rR_{kl}(r)). \tag{7.1.37}$$

Svaki se član u razvoju (7.1.36) naziva *parcijalnim valom*, i pridružen je svojstvenoj funkciji od $\vec{L}^2$ i L_z. Zamijenimo u totalni val

$$\psi(\vec{r}) \approx \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}_0\cdot\vec{r}} + f(\vartheta, \varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}, \tag{7.1.38}$$

s $\varphi = 0$ pa imamo

$$\psi(r, \vartheta) \approx \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{i}^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\vartheta) + f(\vartheta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}. \tag{7.1.39}$$

Gotovo u svim eksperimentima, detektori su smješteni na velikoj udaljenosti od mete u odnosu na dimenziju mete. Tako, tražimo asimptotske oblike funkcija za velike vrijednosti od r.

Prvo, Besselova funkcija za velike r dana je s

$$j_l(kr) \to \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}, \qquad \text{za } r \to \infty. \tag{7.1.40}$$

Asimptotski oblik funkcije raspršenja je

$$\psi(r,\vartheta) \to \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{i}^l (2l+1) P_l(\cos\vartheta) \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}\, l\pi)}{kr} + f(\vartheta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, kr}}{r} \tag{7.1.41}$$

Ovu jbu možemo napisati uvrstivši

$$\sin(kr - \tfrac{1}{2}\, l\pi) = \frac{1}{2\,\mathrm{i}}[(-\,\mathrm{i})^l\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, kr} - \mathrm{i}^l\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\, kr}]$$

kao

$$\psi(r,\vartheta) \to -\frac{\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\, kr}}{2\,\mathrm{i}\, kr} \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{i}^{2l}(2l+1)P_l(\cos\vartheta) + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, kr}}{r}\left[f(\vartheta) + \frac{1}{2\,\mathrm{i}\, k}\sum_l \mathrm{i}^l(-\,\mathrm{i})^l(2l+1)P_l(\cos\vartheta)\right]. \tag{7.1.42}$$

Da bismo pronašli asimptotski oblik valne funkcije (7.1.36), moramo pronaći asimptotski oblik radijalne funkcije. Tada diferencijalna jba postaje

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right)(rR_{kl}(r)) = 0. \tag{7.1.43}$$

Rješenje ove jbe je linearna kombinacija *sferne* `Bessel`*ove i* `Neumann`*ove funkcije*

$$R_{kl}(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr), \tag{7.1.44}$$

s asimptotskim ponašanjem

$$R_{kl}(r) \to A_l\frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} - B_l\frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr}, \qquad \text{za } r \to \infty. \tag{7.1.45}$$

Ako $U(r) = 0$za sve r (slobodna čestica), $rR_{kl}(r)$ mora nestati u $r = 0$, tj. $R_{kl}(r)$ mora biti konačno u ishodištu, pa $B_l = 0$ u blizini ishodišta. Napišemo rješenje u obliku

$$R_{kl}(r) \to C_l\frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr}, \qquad \text{za } r \to \infty. \tag{7.1.46}$$

Ovdje smo uzeli da je $A_l = C_l\cos\delta_l$ i $B_l = -C_l\sin\delta_l \to C_l = \sqrt{A_l^2 + B_l^2}$ i

$$\operatorname{tg}\delta_l = -\frac{B_l}{A_l}. \tag{7.1.47}$$

Vidimo da je za $\delta_l = 0$ radijalna funkcija konačna u nuli. Dakle, δ_l je realni kut koji nestaje za sve l u odsustvu potencijala, pa se naziva *fazni pomak*. On mjeri koliko se $R_{kl}(r)$ razlikuje od $j_l(kr)$ na velikim vrijednostima od r. Kako 'distorzija' radijalne funkcije od sferne Besselove funkcije nastaje zbog potencijala, očekujemo da će udarni presjek ovisiti o δ_l. Sad napišemo asimtotski limit za funkciju kao

$$\psi(r,\vartheta) \to \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos\vartheta)\frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr}, \quad r \to \infty. \tag{7.1.48}$$

Ova je valna funkcija poznata kao *distorzirani ravni val*, jer se od ravnog vala razlikuje za fazni pomak δ_l. Kako je

$$\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) = \left[(-\mathrm{i})^l\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l} - \mathrm{i}^l\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,kr}\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\delta_l}\right]$$

gornju jbu možemo prepisati kao

$$\psi(r,\vartheta) \Longrightarrow -\frac{\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,kr}}{2\,\mathrm{i}\,kr}\sum_l a_l\, \mathrm{i}^l\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\delta_l}\, P_l(\cos\vartheta) + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{2\,\mathrm{i}\,kr}\sum_l a_l(-\,\mathrm{i})^l\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\, P_l(\cos\vartheta). \tag{7.1.49}$$

Izjednačimo koeficijente od $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}/r$ u (7.1.42) i (7.1.49) dobivamo $(2l+1)\,\mathrm{i}^{2l} = a_l\, \mathrm{i}^l\, \mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,\delta_l}$ pa dakle je

$$a_l = (2l+1)\,\mathrm{i}^l\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\,. \tag{7.1.50}$$

Zamijenimo to u prethodnu jbu, te izjednačimo koeficijente od $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}/r$ u izraz (7.1.42) imamo

$$f(\vartheta) + \frac{1}{2\,\mathrm{i}\,k}\sum_l \mathrm{i}^l(-\,\mathrm{i})^l(2l+1)P_l(\cos\vartheta) = \frac{1}{2\,\mathrm{i}\,k}\sum_l (2l+1)\,\mathrm{i}^l(-\,\mathrm{i})^l\, \mathrm{e}^{2\,\mathrm{i}\,\delta_l}\, P_l(\cos\vartheta) \tag{7.1.51}$$

što kombinirano s

$$\frac{\mathrm{e}^{2\,\mathrm{i}\,\delta_l} - 1}{2\,\mathrm{i}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\sin\delta_l, \quad i^l(-\,\mathrm{i})^l = 1$$

vodi do

$$\boxed{f(\vartheta) = \sum_l f_l(\vartheta) = \frac{1}{2\,\mathrm{i}\,k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\vartheta)\left(\mathrm{e}^{2\,\mathrm{i}\,\delta_l} - 1\right) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\sin\delta_l P_l(\cos\vartheta)} \tag{7.1.52}$$

gdje se $f_l(\vartheta)$ naziva *parcijalnom valnom amplitudom*.

Diferencijalni i totalni udarni presjek je

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = |f(\vartheta)|^2 = \frac{1}{k^2}\sum_{l,l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l - \delta_{l'}}\sin\delta_l\sin\delta_{l'}P_l(\cos\vartheta)P_{l'}(\cos\vartheta) \tag{7.1.53}$$

$$\boxed{\sigma = \int\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\,\mathrm{d}\Omega = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l,} \tag{7.1.54}$$

gdje smo koristili ortogonalnost legendreovih polinoma $\int_0^\pi P_l(\cos\vartheta)P_{l'}(\cos\vartheta)\sin\vartheta\;\mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$. σ_l se nazivaju *parcijalni udarni presjeci* a označavaju raspršenjima čestica u različita stanja angularnog momenta. Udarni presjek je superpozicija članova različitih angularnih momenata što daje *interferencijski uzorak* između različitih parcijalnih valova koji odgovaraju različitim vrijednostima od l. Interferencijski uzorak nestaje nakon integracije po ϑ kod totalnog udarnog presjeka. Osim u slučaju Coulombova potencijala, ovaj red uglavnom konvergira nakon konačnog broja članova.

U slučaju kad su dvije čestice u međusobnom $s-$stanju, tj $l = 0$, amplituda raspršenja postaje

$$f_0 = \frac{1}{k}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_0}\sin\delta_0, \quad (l = 0). \tag{7.1.55}$$

Kako on ne ovisi o ϑ, udarni presjeci su dani s

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = |f_0|^2 = \frac{1}{k^2}\sin^2\delta_0, \quad \sigma = 4\pi\,|f_0|^2 = \frac{4\pi}{k^2\sin^2\delta_0}. \tag{7.1.56}$$

Važnost je u tome što se totalni udarni presjek može povezati s *amplitudom za raspršenje unaprijed* $f(0)$. Tada je $P_l(1) = 1$ pa jba (7.1.52) vodi do

$$f(0) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1)(\sin\delta_l\cos\delta_l + \mathrm{i}\sin^2\delta_l), \tag{7.1.57}$$

pa veza s (7.1.54) daje

$$\boxed{\frac{4\pi}{k}\Im(f(0)) = \sigma = \frac{4\pi}{k}\sum_l (2l+1)\sin^2\delta_l.} \tag{7.1.58}$$

Ovo je *optički teorem* što podsjeća na slični teorem u optici koji govori o raspršenju svjetlosti. Ishodište tog teorema je u očuvanju čestica (ili vjerojatnosti). Snop koji nakon raspršenja ide u početnom smjeru ($\vartheta = 0$) sadrži manje čestica nego originalni snop. Smanjenje broja čestica mjeri se totalnim udarnim presjekom, tj. broj čestica koji više ne idu u početnom smjeru proporcionalan je sa σ, ili ekvivalentno imaginarnim dijelom od $f(0)$.

Poglavlje 8

Kvantna teorija raspšenja[1]

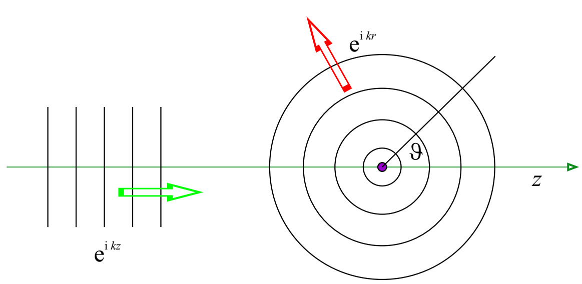
U kvantnoj teoriji raspršenja, zamišljamo da upadni *ravni val* $\psi(z) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz}$ putujući u z–smjeru u području s potencijalom se raspršuje i stvara izlazni *sferni val* (Slika 8.1). Dakle, tražimo rješenje SJ u obliku

$$\psi(r,\vartheta) \approx A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz} + f(\vartheta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{r}\right], \qquad \text{za velike } r. \tag{8.0.1}$$

Valni broj k vezan je na uobičajen način s energijom upadne čestice

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{8.0.2}$$

Pretpostavljamo da je meta azimutalno simetrična, pa je amplituda f izlaznog vala ovisna samo o ϑ a ne i od φ.



Slika 8.1: Raspršenje valova; upadni ravni val generira izlazni sferni val.

Slika 8.2: Element volumena $\mathrm{d}V$ u smjeru snopa koji prolazi kroz površinu $\mathrm{d}\sigma$ tijekom vremena $\mathrm{d}t$

Cijeli je problem odrediti *amplitudu raspršenja* $f(\vartheta)$; ona nam govori o vjerojatnosti raspršenja u danom smjeruϑ, pa je povezana s diferencijalnim udarnim presjekom. Vjerojatnost da upadna čestica putujući brzinom v, prođe kroz infinitezimalnu površinu $\mathrm{d}\sigma$ u vremenu $\mathrm{d}t$ je

$$\mathrm{d}P = |\psi_{incident}|^2\;\mathrm{d}V = |A|^2\,(v\;\mathrm{d}t)\;\mathrm{d}\sigma.$$

[1]Pade, Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals, §25.1.2, str.169(186/480).

Ali to je jednako vjerojatnosti da se čestica rasprši u odgovarajući prostorni kut $\mathrm{d}\Omega$:

$$\mathrm{d}P = |\psi_{rasprseno}|^2 \ \mathrm{d}V = \frac{|A|^2 \, |f|^2}{r^2}(v \ \mathrm{d}t)r^2 \ \mathrm{d}\Omega.$$

Odavde slijedi da je $\mathrm{d}\sigma = |f|^2 \ \mathrm{d}\Omega$, dakle je

$$\boxed{D(\vartheta) = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\vartheta} = |f(\vartheta)|^2}. \tag{8.0.3}$$

8.0.1 Metoda parcijalnih valova

8.0.1.1 Formalizam

Separiramo rješenje SJ u sferno simetričnom potencijalu

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\mathrm{Y}_l^m(\vartheta, \varphi). \tag{8.0.4}$$

$u(r) = rR(r)$ zadovoljava radijalnu SJ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right] u = Eu. \tag{8.0.5}$$

Za velike r ($kr \gg 1$) potencijal trne, a centrifugalni dio je zanemariv, pa je

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} \approx -k^2 u \to u(r) = C \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, kr} + D \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\, kr};$$

prvi član reprezentira *izlazni* sferni val, a drugi *upadni* sferni val, pa je $D = 0$ za raspršeni val. Dakle je za velike r

$$R(r) \propto \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\, kr}}{r}.$$

Pretpostavljamo da je potencijal 'lokaliziran' u smislu da je područje izvan *područja raspršenja* nula, tj. da opada brže od $1/r$. U tom području zanemarujemo $U(r)$, ali ne zanemarujemo centrifugalni član, pa je radijalna jba

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u = -k^2 u. \tag{8.0.6}$$

Opće je rješenje linearna kombinacija *sfernih*
ljudiBesselovih funkcija:

$$u(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr). \tag{8.0.7}$$

Ove su funkcije vrsta sinusnih odnosno kosinusnih funkcija. Kako nijedna od ovih funkcija ne reprezentira izlazni ili upadni val, trebamo linearnu kombinaciju analognu $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\, kr}$, a to su *sferne* **`Hankel`***ove funkcije:* prve i druge vrste

$$h_l^{(1)}(x) \equiv j_l(x) + \mathrm{i}\, n_l(x), \quad h_l^{(2)}(x) \equiv j_l(x) - \mathrm{i}\, n_l(x). \tag{8.0.8}$$

Za velike r, prva ide kao $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}/r$, a druga kao $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,kr}/r$. Za izlazni val trebamo *sfernu hankelovu funkciju prve vrste*:

$$R(r) \propto h_l^{(1)}(kr). \tag{8.0.9}$$

Tako je egzaktna valna funkcija izvan područja raspršenja ($U(r) = 0$) je

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz} + \sum_{lm} C_{lm} h_l^{(1)}(kr) \mathrm{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)\right]. \tag{8.0.10}$$

Kako pretpostavljamo da je potencijal sferno simetričan, valna funkcija ne ovisi o φ. Tako preživljava samo član s $m = 0$, kad je

$$\mathrm{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\vartheta). \tag{8.0.11}$$

Redefiniramo koeficijente u razvoju s $C_{l0} \equiv \mathrm{i}^{l+1}\, k\sqrt{4\pi(2l+1)}a_l$:

$$\boxed{\psi(r, \vartheta) = A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz} + k\sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{i}^{l+1}(2l+1) a_l h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos\vartheta)\right].} \tag{8.0.12}$$

Koeficijent a_l naziva se *amplituda l-tog parcijalnog vala.*

Za vrlo visoke r Hankelova funkcija ide kao $(-\,\mathrm{i})^{l+1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}/kr$, pa je

$$\psi(r, \vartheta) \approx A\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz} + f(\vartheta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{r}\right], \quad \text{gdje je } f(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1) a_l P_l(\cos\vartheta). \tag{8.0.13}$$

Odavde se računa amplituda raspršenja u članovima amplitude parcijalnih valova a_l. Diferencijalni udarni presjek je

$$D(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 = \sum_{l,l'}(2l+1)(2l'+1) a_l^* a_{l'} P_l(\cos\vartheta) P_{l'}(\cos\vartheta), \tag{8.0.14a}$$

a totalni udarni presjek

$$\sigma = 4\pi \sum_l (2l+1)\,|a_l|^2\,. \tag{8.0.14b}$$

8.0.1.2 Strategija

Potrebno je odrediti amplitude parcijalnih valova a_l za dani potencijal. Za to treba riješiti SJ u unutarnjem području, tj. tamo gdje je $U(r) \neq 0$ i poklopiti ga s rješenjem u vanjskom području Eq. (8.0.12) uz prikladne rubne uvjete. Problem je što je to rješenje hibrid: sferni val je u sfernim koordinatama, a upadni u kartezijevim, pa treba prepisati valnu funkciju konzistentno.

Za to koristimo razvoj ravnog vala u terminima sfernih valova (`Rayleigh`*jeva formula*)

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz} = \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{i}^l(2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\vartheta). \tag{8.0.15}$$

Tako se u vanjskom području valna funkcija može prikazati u terminima od r i ϑ:

$$\psi(r, \vartheta) = A\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\left[j_l(kr) + \mathrm{i}\,k a_l h_l^{(1)}(kr)\right] P_l(\cos\vartheta). \tag{8.0.16}$$

8.0.2 Fazni pomak

Upadni ravni val nema angularni moment u z–smjeru, ali uključuje sve vrijednosti [*totalnog* angularnog momenta. Kako je angularni moment očuvan, svaki *parcijalni val* raspršuje se nezavisno, bez promjene amplitude, mijenja se samo faza. Ako nema potencijala $U(x) = 0$, l–ti parcijalni val je

$$\psi_0^{(l)} = A\,\mathrm{i}^l(2l+1)j_l(kr)P_l(\cos\vartheta). \tag{8.0.17}$$

Za $x \gg 1$ je sferna besselova funkcija

$$j_l(x) = \frac{1}{2}\left[h_l^{(1)}(x) + h_l^{(2)}(x)\right] \approx \frac{1}{2x}\left[(-\,\mathrm{i}^{l+1}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,x} + \mathrm{i}^{l+1}\,\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,x}\right], \quad (x \gg 1) \tag{8.0.18}$$

pa je za velike r

$$\psi_0^{(l)} \approx A\frac{2l+1}{2\,\mathrm{i}\,kr}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr} - (-1)^l\,\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,kr}\right]P_l(\cos\vartheta), \quad (U(r) = 0). \tag{8.0.19}$$

Drugi član u zagradi reprezentira upadni sferni val; on se ne mijenja uvođenjem potencijala raspršenja. Prvi član je izlazni val; on pokupi fazni pomak δ_l:

$$\psi^{(l)} \approx A\frac{2l+1}{2\,\mathrm{i}\,kr}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kr+2\delta_l)} - (-1)^l\,\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,kr}\right]P_l(\cos\vartheta), \quad (U(r) \neq 0). \tag{8.0.20}$$

Zamišljamo kao konvergentni sferni val (zbog $h_l^{(2)}$ komponente od $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz}$), čija je faza pomaknuta za $2\delta_l$[2] pa izlazi kao izlazni sferni val (zbog $h_l^{(1)}$ komponente od $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kz}$ kao i od samog raspršenog vala).

Prije smo izrazili teoriju u terminima amplitude raspršenja parcijalnog vala a_l, a sada želimo formulirati u terminima faznog pomaka δ_l. Nalazimo vezu izmjeđu ove dvije veličine. Usporedimo asimptotski oblik jbe Eq. (8.0.12)

$$\psi^{(l)} \approx A\left[\frac{2l+1}{2\,\mathrm{i}\,kr}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr} - (-1)^l\,\mathrm{e}^{-\,\mathrm{i}\,kr}\right) + \frac{2l+1}{r}a_l\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}\right]P_l(\cos\vartheta) \tag{8.0.21}$$

s ozrazom u terminima δ_l Eq. (8.0.20), pa nalazimo

$$a_l = \frac{1}{2\,\mathrm{i}\,k}\left(\mathrm{e}^{2\,\mathrm{i}\,\delta_l} - 1\right) = \frac{1}{k}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\sin(\delta_l). \tag{8.0.22}$$

Tada je amplituda raspršenja Eq. (8.0.13)

$$f(\vartheta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\delta_l}\sin(\delta_l)P_l(\cos\vartheta) \tag{8.0.23a}$$

odnosno udarni presjek Eq. (8.0.14b)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2(\delta_l). \tag{8.0.23b}$$

Korisnost rada s faznim pomakom je da koristi očuvanje angularnog momenta, i umjesto dva realna broja, tj. kompleksnog broja a_l imamo samo jedan realni broj δ_l.

[2] Uzima se s faktorom 2, jer zamišljamo da upadni val promijeni fazu za δ, i opet za δ pri izlasku; δ znači ‘pomak faze u jednom smjeru’.

8.0.3 Integralne jbe i Bornova aproksimacija[3]

Metoda koristi `Green`*ove funkcije*. Počinjemo od diferencijalne jbe oblika

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\phi(\vec{r}) = \rho(\vec{r}). \tag{8.0.24}$$

Umjesto operatora $\vec{\nabla}^2 + k^2$ možemo imati bilo koji operator, jedino homogena jba treba biti linearna, i njeno rješenje $\phi_0(\vec{r})$ treba biti poznato. Pretpostavimo da znamo rješenje nehomogene dj za slučaj delta funkcije. To se rješenje naziva *Greenova funkcija*

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) G(\vec{r} - \vec{r}'; k) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \tag{8.0.25}$$

Tada nehomogenost $\rho(\vec{r})$ možemo opisati superpozicijom odgovarajućih delta – funkcija, pa zbog linearnosti dj to se prenosi na rješenja dj. Drugim riječima

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r}) + \int \mathrm{d}^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}'; k)\rho(\vec{r}'). \tag{8.0.26}$$

Ovo je osnovna ideja koja stoji iza Greenove funkcije. Za Eq. (8.0.25) Greenova funkcija je

$$G(\vec{r} - \vec{r}'; k) = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \tag{8.0.27}$$

Intuitivno, ovo su izlazni[4] sferni valovi koji se propagiraju iz centra $\vec{r}' = \vec{r}$, tj. iz svake točke nehomogenosti $\rho(\vec{r}')$[5].

Sad te rezultate primjenimo na problem raspršenja s proizvoljnom potencijalnom energijom $U(\vec{r})$. Uvodimo notaciju $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$ i $v(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(r)$:

$$\left(\vec{\nabla}^2 + k^2\right)\psi(\vec{r}) = v(\vec{r})\psi(\vec{r}); \quad \psi(\vec{r}) \xrightarrow{r\to\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\vartheta, \varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,kr}}{r} \tag{8.0.28}$$

gdje smo uzeli da upadni val $\phi_0(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Nehomogenost je desna strana jbe pa imamo formalno rješenje

$$\psi(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3 r' \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,k|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} v(\vec{r}')\psi(\vec{r}'). \tag{8.0.29}$$

Ovo `Lippmann -- Schwinger`*ova jba* koja uključuje rubne uvjete. To je kompaktnija reprezentacija stacionarnog problema raspršenja[6].

Tražimo asimptotsko rješenje za aproksimaciju

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \xrightarrow{r\to\infty} r - \frac{\vec{r}\cdot\vec{r}'}{r} + \cdots,$$

[3]Pade, *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*, §25.3, str. 175(192/480).
[4]Postoje i upadni sferni valovi, ali ih ovdje zanemarujemo.
[5]Ovo je `Hygens`ov princip.
[6]Ovo nije točno *eksplicitno* rješenje – općenito ne postoji.

pa slijedi

$$\frac{e^{i k|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \xrightarrow{r\to\infty} \frac{e^{i kr - i k\vec{r}_0\cdot\vec{r}'}}{r} + \cdots = \frac{e^{i kr}}{r}\, e^{-i k\vec{r}_0\cdot\vec{r}'} + \cdots = \frac{e^{i kr}}{r}\, e^{-i \vec{k}'\cdot\vec{r}'} + \cdots \tag{8.0.30}$$

gdje smo uveli moment $\vec{k}' = k\vec{r}'$ koji je usmjeren u smjeru raspršenog objekta. Uvrstimo u Eq. (8.0.29)

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r\to\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\frac{e^{i kr}}{r}\int d^3r'\, e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'}\, v(\vec{r}')\psi(\vec{r}') \tag{8.0.31}$$

pa je integralna reprezentacija amplitude raspršenja

$$f(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\int d^3r'\, e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'}\, v(\vec{r}')\psi(\vec{r}') \tag{8.0.32}$$

odnosno u bra–ket notaciji $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \to |k\rangle$:

$$f(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\left\langle \vec{k}'\,|v|\,\psi\right\rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\left\langle \vec{k}'\,|U|\,\psi\right\rangle. \tag{8.0.33}$$

Totalni val, s Eq. (8.0.29)

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + Gv\,|\psi\rangle\,. \tag{8.0.34}$$

Pretpostavimo da je $Gv\,|\psi\rangle$ mali u usporedbi s $|\psi_0\rangle$, možemo napraviti iteraciju, te umjesto desne strane uvrstiti

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_0 &= \left|\vec{k}\right\rangle \\ |\psi\rangle_1 &= \left|\vec{k}\right\rangle + Gv\,|\psi\rangle_0 \\ &\cdots \\ |\psi\rangle_{n+1} &= \left|\vec{k}\right\rangle + Gv\,|\psi\rangle_n \end{aligned} \tag{8.0.35}$$

pa je amplituda raspršenja

$$f(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\left\langle \vec{k}'\,|v|\,\psi\right\rangle = -\frac{1}{4\pi}\left\langle \vec{k}'\,|v(1+Gv+GvGv+\cdots)|\,\vec{k}\right\rangle \tag{8.0.36a}$$

ili

$$f(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\left\langle \vec{k}\,|v+vGv+vGvGv+\cdots|\,\vec{k}\right\rangle. \tag{8.0.36b}$$

Za svaki posebni slučaj trebalo bi provjeriti konvergira li ovaj *Bornov red za amplitudu raspršenj*, što nećemo ovdje raditi.

Prva Bornova aproksimacija daje

$$f_{\text{Born}}(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{\pi}\left\langle \vec{k}'\,|v|\,\vec{k}\right\rangle. \tag{8.0.37a}$$

U koordinatnoj reprezentaciji i s $\vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{k}'$ imamo

$$f_{\text{Born}}(\vartheta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int d^3r' U(r)\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'}\,. \tag{8.0.37b}$$

Vektor $\hbar\vec{q}$ je *momentum transfer* — *prijenos impulsa* i daje promjenu impulsa upadnog vala $\vec{k}$ prema raspršenom valu $\vec{k}'$. Vidimo da je amplituda raspršenja Fourierova transformacija potencijalne energije.

Za elastično raspršenje $(\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}'\right|)$ na centralnom potencijalu, iza upadni val u smjeru osi z je $\vec{k}\cdot\vec{k}' = k^2\cos\vartheta$, pa je momentum transfer

$$q = \left|\vec{k} - \vec{k}'\right| = 2k\sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{8.0.38}$$

U tom je slučaju amplituda raspršenja

$$\begin{aligned} f_{\text{Born}} &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}r' r'^2 U(r') \int\limits_0^\pi \mathrm{d}\vartheta'\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,qr'\cos\vartheta'} \int\limits_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi' \\ &= -\frac{m}{\hbar^2}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}r' r'^2 U(r') \int\limits_{-1}^{1} \mathrm{d}(\cos\vartheta')\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,qr'\cos\vartheta'} \\ &\boxed{f_{\text{Born}} = -\frac{2m}{q\hbar^2}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}r' r' U(r')\sin(qr')}. \end{aligned} \tag{8.0.39}$$

Bibliografija

[1] Zoran Kaliman. „Kvantna mehanika vjezbe". Odrzavane vjezbe u 20. stoljecu. 1979-1990.

[2] Albert Messiah. *Quantum Mechanics*. Amsterdam: North – Holland Publishing Company, 1961.

[3] Thomas Tallot Taylor. *Mechanics: classical and quantum*. 1st. California: International series in natural phylosophy, 1976. ISBN: 0-08-018063-9 h; 0-08-020522-4 f.

[4] Walter Greiner. *Quantum Mechanics an introduction*. 4th. Berlin: Springer, 1994. ISBN: 3-540-67458-6.

[5] Jun John Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Revised. Massachysetts: Addison–Wesley, 1994. ISBN: 0-201-53929-2.

[6] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Ur. John Challice. USA: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN: 0-12-191175-9.

[7] Richard W. Robinett. *Quantum Mechanics, classical results, modern systems, and visualized examples*. 2nd. Od G. Ž. Oxford: Oxford university press, 2006. ISBN: 978-0-19-853097-8.

[8] Franz Schwabl. *Quantum Mechanics*. 4th. Berlin: Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-71932-8.

[9] Nouredine Zettili. *Quantum Mechanics Concepts and Applications*. 1st. England: Wiley, 2007. ISBN: 0-471-48944-1.

[10] Jochen Pade. *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*. 1st. Sv. 1. Switzerland: Springer, 2014. ISBN: 978-3-319-00797-7, 978-3-319-00798-4 (eBook).

[11] Jochen Pade. *Quantum Mechanics for Pedestrians 1: Fundamentals*. 1st. Sv. 2. Switzerland: Springer, 2014. ISBN: 978-3-319-00812-7, 978-3-319-00813-4 (eBook).

[12] Zoran Kaliman. „*Kvantna teorija atoma i molekula*". Predavanja na Atomskoj i molekularnoj fizici. 2016.