CAP. II. ELEMENTE DE MECANICĂ CUANTICĂ

II. 1. *Introducere. Formalismul matematic*

Caracterul ondulatoriu al comportării microparticulelor a condus la ideea descrierii stărilor unui sistem cuantic printr-o mărime complexă numită *funcție de undă* $X\,(x,\ y,\ z,\ t)$. Această funcție este interpretată ca o undă de probabilitate (M. Born). Deoarece intensitatea unei unde este:

$$I = X^{*}X = |\,X|^{2} \tag{II.1}$$

se definesc următoarele noțiuni:
1) probabilitatea dP de a găsi particula cuantică studiata, la momentul t, într-un element de volum dV centrat pe punctul de coordonate x, y, z:

$$dP = X^{*}X\ dV = |\,X|^{2}\,dV \tag{II.2}$$

2) densitatea de probabilitate $\wp(x, y, z)$:

$$\wp = \frac{dP}{dV} = X^{*}X = |\,X|^{2} \tag{II.3}$$

3) probabilitatea P_D de a găsi particula cuantică studiată, la momentul t, în domeniul D:

$$P_D = \int_D X^{*}X\,dV = \int_D |\,X|^{2}dV \tag{II.4}$$

Proprietățile funcției de undă
a) Deoarece probabilitatea de a găsi particula cuantică studiată în tot spațiul este egală cu 1 (certitudinea) funcția de undă îndeplineşte *condiția de normare*:

$$\int_{\infty} X^{*}X\,dV = \int_{\infty} |\,X|^{2}dV = 1 \tag{II.5}$$

b) este o funcție de pătrat integrabil, adică integrala $\int_D |\,X|^{2}dV$ este convergentă
c) este determinată până la un factor $e^{i\alpha}$, unde α este un număr real;
d) este mărginită;
e) Ψ şi produsul $a\Psi$ (unde a este o constantă) corespund aceleiaşi stări a sistemului.

Observație: Este convenabil să se realizeze separarea variabilelor spațiale x, y, z de cea temporală t, utilizând factorizarea de forma: $X(x, y, z,\ t) = \Psi(x, y, z)\cdot f(t)$.

Funcțiile de undă având proprietățile de mai sus, $X(x, y, z, t)$ şi $\Psi(x,y,z)$, formează, separat, câte un *spațiu Hilbert*. În continuare ne vom referi numai la $\Psi(x,y,z)$, dar relațiile sunt adevărate şi pentru $X(x, y, z, t)$.

Un *spațiu de funcții* este *liniar* dacă orice combinație liniară $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + ... + c_n\Psi_n$ de funcții cu pătrat integrabil $\Psi_1, \Psi_2, ...\Psi_n$ este tot o funcție cu pătrat integrabil.

Un **spațiu Hilbert** este un spațiu *liniar* în care se poate defini *produsul scalar*:

$$\left\langle \Psi_i, \Psi_j \right\rangle = \int_D \Psi_i^* \Psi_j dV \tag{II.6}$$

Funcțiile Ψ_i şi Ψ_j sunt *ortonormate* dacă:

$$\left\langle \Psi_i, \Psi_j \right\rangle = \int_D \Psi_i^* \Psi_j dV = \delta_{ij}\,;\ \delta_{ij} = 1,\ pt.\, i = j\,; dar\ 0,\ pt.\, i \neq j \tag{II.7}$$

Un *operator* $\hat{A}$ este *liniar* dacă satisface relația:

$$\hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2 \tag{II.8}$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante.

Un *operator* $\hat{A}$ este *hermitic* dacă satisface relația:

$$\left\langle \Psi_i, \hat{A}\Psi_j \right\rangle = \left\langle \hat{A}\Psi_i, \Psi_j \right\rangle \tag{II.9}$$

adică:

$$\int_D \Psi_i^* \hat{A}\Psi_j dV = \int_D \left(\hat{A}\Psi_i\right)^* \Psi_j dV \tag{II.10}$$

Ecuația de forma: $$\hat{A}\Psi = a\Psi \tag{II.11}$$

în care un operator $\hat{A}$ reproduce funcția Ψ până la un factor constant a se numeşte *ecuație cu valori proprii*; Ψ este *funcția proprie* a operatorului $\hat{A}$, iar constanta a este *valoarea proprie* a operatorului $\hat{A}$, corespunzătoare funcției proprii Ψ.

Proprietăți ale funcțiilor proprii şi ale valorilor proprii pentru un operator hermitic

a) *Valorile proprii ale unui operator hermitic sunt reale.*
b) *Funcțiile proprii corespunzătoare la două valori proprii diferite ale unui operator hermitic sunt ortogonale şi liniar independente.*

II. 2. *Postulatele şi principiile mecanicii cuantice*

Postulatul 1 (**postulatul observabilelor**)

Fiecărei mărimi fizice (numită observabilă) i se asociază un operator liniar hermitic. Valorile măsurate ale unei mărimi fizice sunt valorile proprii ale operatorului asociat mărimii respective.

Exemple:

operatorul coordonată: $\hat{x} = x$; $\hat{y} = y$; $\hat{z} = z$; în general: $\hat{q} = q$ (II.12)

operatorul vectorial impuls: $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ (II.13)

componentele impulsului:

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x};\quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y};\quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{II.14}$$

operatorul pătratul impulsului: $\hat{p}^2 = -\hbar^2\Delta$ (II.15)

operatorul energie cinetică:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{II.16}$$

operatorul energie potențială: $\hat{U}(x,y,z) = U(x,y,z)$ (II.17)

operatorul energie totală (operatorul Hamilton):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \tag{II.18}$$

operatorul vectorial moment cinetic orbital:

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \tag{II.19}$$

Componentele momentului cinetic orbital:

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right);\ \hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right);\ \hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{II.20}$$

Comutatorul a doi operatori se defineşte prin:

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{II.21}$$

Dacă doi operatori comută, adică $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$*, ei admit un set comun de funcţii proprii, iar mărimile fizice corespunzătoare pot fi măsurate simultan, cu aceeaşi precizie.*

Postulatul 2 (**postulatul comutatorilor fundamentali**)
Comutatorul a doi operatori oarecare este determinat prin cunoaşterea comutatorilor fundamentali de tip $[\hat{p}, \hat{q}]$. Aceştia sunt:

$$\left[\hat{q}_i, \hat{q}_j\right] = 0\,; \quad \left[\hat{p}_i, \hat{p}_j\right] = 0\,; \quad \left[\hat{p}_i, \hat{q}_j\right] = -i\hbar\delta_{ij} \tag{II.22}$$

unde i, j sunt, pentru spaţiul tridimensional, x, y, z.

Postulatul 3 (**postulatul stării**)
Fiecare stare fizică a unui sistem este caracterizată de o funcţie de undă numită funcţie de stare. Operatorii care acţionează asupra funcţiilor de undă corespund operaţiei de măsurare.
Dacă fiecărei valori proprii îi corespunde o singură funcţie proprie *starea cuantică* este *nedegenerată*.
Dacă unei valori proprii îi corespund un număr g de funcţii proprii diferite *starea cuantică* este *degenerată*, având gradul de degenerare g.

Principiul I al mecanicii cuantice (**principiul suprapunerii stărilor**)
O stare oarecare a unui sistem fizic este o suprapunere a stărilor proprii, adică funcţia de undă Ψ *care descrie o stare oarecare este o combinaţie liniară a tuturor funcţiilor proprii* $\Psi_1, \Psi_2, \ldots \Psi_n$.

$$\Psi = \sum_{k=1}^{n} c_k \Psi_k \tag{II.23}$$

Coeficienţii c_k sunt produsele scalare $\langle \Psi_k, \Psi \rangle$.

Principiul II al mecanicii cuantice (**principiul cauzalităţii**)
Funcţia de undă de la momentul t, $X(x, y, z, t)$*, determină univoc funcţia de undă de la momentul* $t + \Delta t$.

$$X(x, y, z, t + \Delta t) = \hat{\Im}\, X(x, y, z, t) \tag{II.24}$$

unde $\hat{\Im}$ se numeşte *operatorul evoluţiei cauzale*.

Principiul III al mecanicii cuantice (**principiul de corespondenţă**)
Mecanica clasică este un caz-limită al mecanicii cuantice ($\hbar$ *se neglijează faţă de alte acţiuni).*

Postulatul 4 (**postulatul mediei**)
Dacă în momentul măsurării funcția de stare este o funcție proprie a operatorului asociat mărimii fizice respective rezultatul măsurării este, cu certitudine, valoarea proprie corespunzătoare.

$$\hat{A}\Psi_k = a_k \Psi_k \,. \tag{II.25}$$

Dacă în momentul măsurării sistemul cuantic se află într-o stare oarecare rezultatul măsurării este oricare din valorile proprii posibile ale operatorului asociat mărimii fizice respective, dar cu probabilități diferite. Atunci valoarea medie a rezultatului măsurării este valoarea medie a operatorului asociat mărimii fizice:

$$\langle A \rangle = \langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle \,. \tag{II.26}$$

Postulatul 5 (**postulatul probabilității**)
Probabilitatea ca la o măsurare a mărimii fizice A să se obțină o valoare proprie a_k *corespunzătoare funcției proprii* Ψ_k *este:*

$$w_k = \left| \langle \Psi_k, \Psi \rangle \right|^2 = c_k^2 \tag{II.27}$$

unde $\Psi = \sum_{k=1}^{n} c_k \Psi_k$ este funcția de stare a sistemului în momentul imediat anterior măsurării.

Postulatul 6 (**postulatul sistemelor de particule identice**)
Stările sistemelor de particule identice sunt descrise prin funcții de stare care sunt fie complet simetrice, fie complet antisimetrice în raport cu operația de permutare a particulelor.

II. 3. *Ecuația Schrödinger*

a) *Ecuația Schrödinger temporală* descrie comportarea sistemelor cuantice, forma ei fiind postulată, iar verificarea rezultatelor se face prin experimente.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} X = \hat{H} X \tag{II.28}$$

unde $X = X\,(x,\ y,\ z,\ t)$ este funcția de undă, iar $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U$ este operatorul Hamilton.

b) *Ecuația Schrödinger atemporală* descrie stările staționare (independente de timp) ale sistemelor cuantice. Pentru deducerea ei folosim separarea variabilelor spațiale x, y, z de cea temporală t: $X(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot f(t)$ (II.29)

Din ultimele două relații rezultă:

$$i\hbar \frac{df}{dt} \Psi(x, y, z) = f(t) \hat{H} \Psi(x, y, z) \qquad \text{(II.30)}$$

apoi:

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\Psi} \hat{H} \Psi = E \qquad \text{(II.31)}$$

unde E este, deocamdată, o constantă de integrare, dar vom arăta ulterior că ea reprezintă *energia totală* a sistemului.
Prin integrarea ecuației referitoare la variabila timp:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \qquad \text{(II.32)}$$

obținem:

$$f = C \exp\left(-i\hbar \frac{E}{t}\right), \text{ unde } C = \text{const.} \qquad \text{(II.33)}$$

Ecuația referitoare la variabilele spațiale este *ecuația Schrödinger atemporală*:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \qquad \text{(II.34)}$$

Constatăm că ecuația Schrödinger atemporală este o ecuație cu valori proprii, adică de tipul (II.11) şi anume este *ecuația cu valori proprii pentru operatorul Hamilton*, operator asociat energiei, deci constanta E reprezintă valoarea proprie a energiei sistemului.

Din relațiile (II.18) şi (II.34) rezultă o formă detaliată a acestei ecuații:

$$\Delta\Psi + \frac{2m(E-U)}{\hbar^2} \Psi = 0 \qquad \text{(II.35)}$$

În cazul unidimensional, când $\Psi = \Psi(x)$, ecuația (II.36) devine:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m(E-U)}{\hbar^2} \Psi = 0 \qquad \text{(II.36)}$$

Funcția de undă $\Psi(x, y, z)$ trebuie să îndeplinească următoarele *condiții*:
a) să fie univocă; b) să fie normată; c) să fie continuă;
d) să fie finită (mărginită);
e) derivatele de ordinul întâi în raport cu x, y, z să fie continui şi finite.