

Teorētiskās fizikas elementi: kvantu mehānika

Vjačeslavs Kaščejevs*

Kvantu mehānikas pamatprincipi. Divu līmeņu sistēma (kubits). Ciešās saites modelis. Grupu teorijas lietojumi kvantu mehānikā uz translācijas simetrijas piemēra. Bloha teorēma un zonas. Daudzelektronu stāvokļi un Pauli princips.

Šī dokumenta jaunākās versijas vietne:

<http://www.cfi.lu.lv/teor/kashcheyevs/konspekti/fizikiem.html>

Saturs

1.. Kvantu mehānikas pamati. Elektronu kustība kristālos.	1
1.1.. Kvantu mehānikas pamatatziņas	1
1.1.1.. Stāvokļu telpa	1
1.1.2.. Operatori	2
1.1.3.. Heizenberga nenoteiktības sakarības kvantitatīvais formulējums*	4
1.1.4.. Dinamika	5
1.1.5.. Piemērs — divu līmeņu sistēma	6
1.2.. Elektronu kvantu mehāniskās īpašības	9
1.2.1.. Viendimensionālais ciešās saites modelis	9
1.3.. Elektronu kustība kristāliskajā laukā	11
1.3.1.. Translācijas simetrija, Bloha teorēma	11
1.3.2.. Pauli princips un zonu aizpildīšana	14

1.. KVANTU MEHĀNIKAS PAMATI. ELEKTRONU KUSTĪBA KRISTĀLOS.

1.1.. Kvantu mehānikas pamatatziņas

Cietvielu fizikas galvenās atziņas lielā gadījumu skaitā tieši izriet no vai ir saistītas ar kvantu mehāniku. Tas attiecas gan uz tradicionālajām cietvielu fizikas sadaļām, gan uz modernajiem lietojumiem, ieskatot nanotehnoloģijas. Tādēļ teorijas apskatu mēs sākam ar kvantu mehānikas pamatprincipu kopsavilkumu. Tā mērķis ir ne tikai atgādināt bakalaura un maģistra studiju programmās iegūtās atziņas, bet arī iepazīstināt ar mūsdienīgajiem apzīmējumiem un terminoloģiju.

Galvenā īpatnība, kas raksturo mūsdienu kvantu mehānikas lietojumus cietvielu un nanostruktūru fizikā, ir atkāpe no tiešās mikroskopiskās modelēšanas par labu modeļiem, kas ar minimālo empīrisku parametru skaitu pareizi apraksta parādības. Tādēļ no kvantu mehānikas nepieciešamās atziņas mēs formulēsim abstraktā formā, kas nav atkarīga no konkrētu piemēru īpatnībām (piemēram, vielas ķīmiskās struktūras, mijiedarbības enerģijas atkarības no attālumu utt.). Lai arī ievadlekcijas materiāls var šķist pārlietu sauss un matemātisks, tas viedo priekšstatu bāzi, kura ir nepieciešama plaša fizikālo situāciju un efektu klāsta izpratnei.

1.1.1.. Stāvokļu telpa

Fizikālā lieluma X mērījuma rezultātā var iegūt vienu no iespējamām vērtībām $x_1, x_2, x_3 \dots$, kuras sauc par X *īpašvērtībām*. X var būt enerģija, vai piemēram, atoma indekss, pie kura ir atrodams elektrons. Tādu sistēmas stāvokli, kurā X mērīšana jebkurā gadījumā dod vienu un to pašu īpašvērtību x_i sauc par *īpašstāvokli* un apzīmē ar abstraktu simbolu (*īpašvektoru*) $|x_i\rangle$ ¹ Saskaņā ar kvantu mehānikas *superpozīcijas principu*, šādi sistēmai ir iespējami

*Labojumus un atsauksmes stūtīt uz slava@latnet.lv

¹ Gadījumus, kad vienai un tai pašai X īpašvērtībai atbilst dažādi stāvokļi (t.s. īpašvērtību *deģenerācija*) pagaidām neapskatīsim.

arī t.s. superpozīcijas stāvokļi, kurus formāli var pierakstīt ar īpašvektoru lineārās kombinācijas palīdzību.

$$|\Psi\rangle = c_1|x_1\rangle + c_2|x_2\rangle + c_3|x_3\rangle + \dots \quad (1)$$

Šajā vienādojumā c_i ir kompleksie skaitļi, kas pilnībā raksturo stāvokļa vektoru $|\Psi\rangle$. Tos sauc par stāvokļu $|x_i\rangle$ *amplitūdām* stāvoklī $|\Psi\rangle$. Amplitūdu fizikālo jēgu nosaka Borna *mērījumu postulāts*: mērot lielumu X stāvoklī $|\Psi\rangle$, īpašvērtību x_i iegūst ar varbūtību, kas ir proporcionāla amplitūdas moduļa kvadrātam $|c_i|^2$. Ērtības labad amplitūdas parasti normē uz vieninieku,

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + \dots = 1 \quad (2)$$

lai amplitūdas moduļa kvadrāts būtu tieši vienāds ar atbilstošās īpašvērtības mērīšanas varbūtību.

Visu iespējamo lineāro kombināciju (1) kopa veido sistēmas *stāvokļu telpu*, ko fizikā ir pieņemts saukt par Hilberta telpu². Mūsu konstruētajā piemērā īpašstāvokļi $|x_i\rangle$ veido Hilberta telpas *bāzi*. Matemātiskās ērtības labad ievieš arī *ket*-vektoriem $|x_i\rangle$ duālos *bra*-vektorus $\langle x_i|$ un postulējot skalāro reizinājumu $\langle x_i|x_j\rangle = \delta_{ij}$ (t.s. *ortonormēta bāze*). Šo t.s. Dīraka apzīmējumu elementu nosaukumi nāk no angļu vārda *bracket* = “bra”|“ket” (latviski *iekavas*). Duālā vektora konstrukcijas (jeb saistīšanas, angl. *conjugation*) operāciju apzīmē ar krustu, $\langle \Psi| = |\Psi\rangle^\dagger$, $\langle \Psi|^\dagger = (|\Psi\rangle^\dagger)^\dagger = |\Psi\rangle$. Skaitļiem saistīšanas operācija \dagger nozīmē vienkārši komplekso saistīšanu, $z^\dagger = z^*$.

Šajos apzīmējumos amplitūda c_i ir $|\Psi\rangle$ ortogonālā projekcija uz $|x_i\rangle$ un ir pierakstāma ar skalārā reizinājuma palīdzību,

$$c_i = \langle x_i|\Psi\rangle \quad (3)$$

Stāvokļa vektora normēšanas nosacījums savukārt ir vienkārši $\langle \Psi|\Psi\rangle = 1$.

Uzdevums.

Pierādiet, ka sakarība $\langle \Psi|\Psi\rangle = 1$ un $\sum_i |c_i|^2 = 1$ ir ekvivalentas, ja $|\Psi\rangle = \sum_i c_i|x_i\rangle$ un bāze $|x_i\rangle$ ir ortonormēta. \square

1.1.2.. Operatori

Katram fizikālam lielumam Y kvantu mehānikā atbilst savs *lineārais pašsaistītais operators* \hat{Y} . Šos objektu matemātiskās īpašības izrādījušās adekvātākas fizikālās realitātes aprakstam, nekā no klasiskās fizikas ierasto reālo skaitļu īpašības.

Linearitātes īpašību definē sekojošā sakarība:

$$\hat{Y}(a_1|\psi_1\rangle + a_2|\psi_2\rangle) = a_1\hat{Y}|\psi_1\rangle + a_2\hat{Y}|\psi_2\rangle \quad (4)$$

Šajā vienādojumā $|\psi_n\rangle$ un a_n ir patvaļīgi. Turpmāk mēs aplūkosim tikai lineāros operatorus. Operatori iedarbojas uz ket-vektoriem no kreisās puses, $\hat{Y}|\psi\rangle$, un uz bra-vektoriem — no labās puses, $\langle \psi|\hat{Y}$. Ja ir zināma \hat{Y} darbība uz visiem ket-vektoriem, tad \hat{Y} iedarbība uz bra-vektoriem tiek definēta sekojoši:

$$\left(\langle x_i|\hat{Y}\right)|x_j\rangle \equiv \langle x_i|\left(\hat{Y}|x_j\rangle\right) \quad \text{visiem } i \text{ un } j \quad (5)$$

Pateicoties īpašībai (5) komplekso skaitli $\langle x_i|\hat{Y}|x_j\rangle$ var saprast gan kā bra-vektora $\langle x_i|\hat{Y}$ skalāro reizinājumu ar ket-vektoru $|x_j\rangle$, gan kā $\langle x_i|$ reizinājumu ar $\hat{Y}|x_j\rangle$. Skaitli $Y_{ij} \equiv \langle x_i|\hat{Y}|x_j\rangle$ sauc par operatora \hat{Y} (vai fizikālā lieluma Y) *matricas elementu* X -reprezentācijā. Matricas elementus Y_{ij} ar $i = j$ sauc par *diagonālajiem*, savukārt tos ar $i \neq j$ — par *nediagonālajiem*.

Uzdevums.

Ar ko ir vienādi fizikālā lieluma X nediagonālie matricas elementi X -reprezentācijā? \square

² Katra lineārā telpa ar skalāro reizinājumu un caur to definēto normu ir Hilberta telpa arī matemātiskajā nozīmē, ja dimensiju skaits ir galīgs. Piesardzība ir vajadzīga strādājot telpās ar bezgalīgu dimensiju skaitu, kas var saturēt lielumus ar nepārtraukto spektru. Šos jautājumus atstāsim padziļināto kvantu mehānikas kursu kompetencē.

Līdzīgi tam, ka ket-vektoriem $|\psi\rangle$ ievieš atbilstošos bra-vektorus $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$, katram lineāram operatoram Y piekārto *saistīto operatoru* Y^\dagger . Saistīto operatoru visvienkāršāk ir definēt caur tā matricas elementiem:

$$\langle x_i | \hat{Y}^\dagger | x_j \rangle \equiv (\langle x_j | \hat{Y} | x_i \rangle)^\dagger \text{ visiem } i, j \quad (6)$$

Ievērojiet, ka

$$(\hat{X}\hat{Y})^\dagger = \hat{Y}^\dagger\hat{X}^\dagger \quad (7)$$

Operatoru sauc par *pašsaistīto* (angl. *self-adjoint*), ja $\hat{Y} = \hat{Y}^\dagger$. Pašsaistīto operatoru nediagonālie matricas elementi ir kompleksi saistīto skaitļu pāri, $Y_{ij} = Y_{ji}^*$, bet diagonālie matricas elementi Y_{ii} ir reāli.

Vispārīgā gadījumā, lineārā operatora \hat{Y} *īpašvektorus* $|y_i\rangle$ un *īpašvērtības* y_i definē sekojošā sakarība

$$\hat{Y}|y_i\rangle = y_i|y_i\rangle \quad (8)$$

Operatora īpašvektori ir tādas bāzes vektoru līnārās kombinācijas, kuru virziens Hilberta telpā paliek nemainīgs pēc operatora iedarbības. *Pašsaistīto* operatoru īpašā loma ir saistīta ar sekojošo teorēmu: patvaļīgajam pašsaistītajam lineārajam operatoram visas īpašvērtības ir reālie skaitļi, bet īpašvektorus var izvēlēties tādā veidā, ka tie veido Hilberta telpas *ortonormēto* bāzi³.

Ievērojiet, ka definīcija (8) nav pretrunā ar mūsu sākotnēji ieviesto X īpašvektoru jēdzienu $|x_i\rangle$, jo lielumam X var piekārtot operatoru ar diagonāliem matricas elementiem:

$$\hat{X} = \sum_i x_i |x_i\rangle\langle x_i| \quad (9)$$

Vispārīgā gadījumā, pat ja stāvoklis $|\Psi\rangle$ nav \hat{X} īpašstāvoklis, runā par operatora \hat{X} *vidējo vērtību* $\langle\hat{X}\rangle_\Psi$ stāvoklī $|\Psi\rangle$:

$$\langle\hat{X}\rangle_\Psi \equiv \langle\Psi|\hat{X}|\Psi\rangle \quad (10)$$

(Ja no konteksta ir saprotams, par kuru stāvokli ir runa, stāvokli indeksu parasti neraksta, $\langle\hat{X}\rangle$). Izmantojot vienādojumu (9) un Borna mērījumu postulātu var viegli redzēt, ka $\langle\hat{X}\rangle$ tiešām atbilst vidējās vērtības nosaukumam matemātiskās statistiskās nozīmē:

$$\langle\hat{X}\rangle = \langle\Psi|\left(\sum_i x_i |x_i\rangle\langle x_i|\right)|\Psi\rangle = \sum_i \langle\Psi|x_i\rangle\langle x_i|\Psi\rangle x_i = \sum_i |\langle x_i|\Psi\rangle|^2 x_i = \sum_i |c_i|^2 x_i \quad (11)$$

Atgriežoties pie fizikas, atzīmēsim, ka arī vispārīgajā gadījumā matemātiskā operatora \hat{Y} piekārtošana fizikālajam lielumam Y notiek saskaņā ar Borna mērījumu postulātu: lieluma Y mērīšana sistēmas stāvoklī $|y_i\rangle$ vienmēr dod rezultātu y_i . Nepieciešamības pēc kvantu mehānikas parādās tad, kad sistēmā eksistē vismaz divi fizikālie lielumi X un Y , tādi, ka lielumam Y ir īpašstāvokļi $|y_n\rangle$, kuri *nav* vienlaicīgi arī X īpašstāvokļi. Tas nozīmē, ka šāds stāvoklis $|y_n\rangle = \sum_i |x_i\rangle\langle x_i|y_n\rangle$ ir vairāku X īpašstāvokļu lineārā kombinācija. Līdz ar to mērot lielumu X stāvoklī $|y_n\rangle$ *nevarēs iegūt noteiktu rezultātu* — katru reizi tā būs viens no īpašvērtībām x_i , ar biežumu, ka ir proporcionāls varbūtībai $|\langle x_i|y_n\rangle|^2$. Aprakstītā situācija atbilst *Heizenberga nenoteiktības principam* — vienā un tai pašā fizikālā sistēmā var atrast lielumus, kas nav vienlaicīgi izmērāmi (kuriem neeksistē kopējā īpašvektoru sistēma).

Ja diviem lielumiem A un B tomēr eksistē kopējo īpašvektoru sistēma, tad ir viegli redzēt, ka operators $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ dod nulli iedarbojoties uz jebkuru kopējo A un B īpašvektoru. To var simboliski pierakstīt sekojošā formā

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \equiv [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (12)$$

Operatoru $[\hat{A}, \hat{B}]$ vispārīgā gadījumā sauc par \hat{A} un \hat{B} komutatoru. Ja izpildās vienādojums (12), tad saka, ka A un B ir komutē savā starpā. Ir spēkā arī pretējā teorēma — ja A un B komutē, tad tiem vienmēr var konstruēt kopējo īpašvektoru sistēmu. Saka arī, ka komutējošos operatorus var vienlaicīgi diagonalizēt, jo katrs operators ir

³ Šīs teorēmas pierādījumu var atrast gandrīz jebkurā lineārās algebras kursā. Matemātiski noskanotiem lasītājiem var būt interesanti to pierādīt pašiem.

diagonāls savu īpašvektoru bāzē, skat. vienādojumu (9). Komutējošie operatori savās algebriskajās īpašībās ir līdzīgi parastajiem (viendimensionālajiem) skaitļiem, jo abu abas struktūras ir komutatīvas ($x \cdot y = y \cdot x$). Var runāt arī par pašsaistīto operatoru analogiju ar reālajiem skaitļiem (pretstatā kompleksajiem), jo abos gadījumos izpildās īpašība $x^\dagger = x$.

Nekomutējošo fizikālo lielumu eksistence tādējādi ir tieši tā īpašība, kas atšķir kvantu mehāniku no klasiskās. Var teikt, ka nepieciešamība pēc operatoriem (matricām) parādās tādēļ, ka fizikālajiem lielumiem piemīt sarežģītāka algebriskā struktūra nekā reālo skaitļu kopai.

1.1.3.. Heizenberga nenoteiktības sakarības kvantitatīvais formulējums*

Kvantu nenoteiktības atziņa par to, ka diviem nekomutējošiem operatoriem nevar piemērot kopējo īpašvektoru sistēmu, tā lai jebkurā īpašstāvoklī *abu* lielumu vērtības būtu noteiktas, var formulēt kvantitatīvi.

Ieviesīsim patvaļīgā fizikālā lieluma A kvantitatīvo nenoteiktības mēru ΔA kādā brīvi izraudzītajā stāvoklī $|\psi\rangle$:

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \geq 0 \quad (13)$$

Ja sistēmā atrodas operatora \hat{A} īpašstāvoklī $|a\rangle$ ar īpašvērtību a , tad $\Delta A = 0$ (pierādiet!). Vispārīgajā gadījumā, kad stāvoklī $|\psi\rangle$ pēc kura notiek vidējošana (10) ietilpst \hat{A} īpašvektori ar dažādām īpašvērtībām, ΔA būs lielāks par nulli un pēc definīcijas (13) raksturo lieluma A dispersiju varbūtību teorijas nozīmē.

Saskaņā ar definīciju (13) nenoteiktība ir pozitīvi definēts lielums. Vai var uzrādīt apakšējo robežu patvaļīgu fizikālo lielumu A un B nenoteiktību reizinājuma $\Delta A \cdot \Delta B$ patvaļīgajā kvantu stāvoklī? Atbilde uz šo jautājumu ir pozitīva, un to sniedz *kvantitatīvā Heizenberga nenoteiktības sakarība*:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (14)$$

Priekš matemātiski noskaņotiem klausītājiem ieskicēsim šīs sakarības pierādījumu. Ieviešot apzīmējumu ket-vektora normai, $\|\Psi\| \equiv \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ varam pierakstīt dispersiju kā $\Delta A = \left\| (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) |\Psi\rangle \right\|$. Caur skālāro reizinājumu definētajai normai vienmēr izpildās Koši-Švarca nevienādība,

$$\|\vec{x}\| \cdot \|\vec{y}\| \geq |\vec{x} \cdot \vec{y}| \quad (15)$$

To ir viegli caur normas definīciju. Ievietojot Koši-Švarca nevienādībā (15) vektorus $\vec{x} \mapsto (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) |\Psi\rangle$ un $\vec{y} \mapsto (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) |\Psi\rangle$, iegūstam

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \left| \langle \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \cdot (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) | \Psi \rangle \right| = \left| \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \right| \quad (16)$$

Ir atlicis pēdējais solis, lai izteiktu nenoteiktību reizinājuma novērtējumu ar komutatora vidējās vērtības palīdzību. Ievērojot, ka $\langle \hat{A}\hat{B} \rangle^\dagger = \langle \hat{B}\hat{A} \rangle$ un ka $\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle$ ir reāls skaitlis, iegūstam pierādāmo nenoteiktību sakarību:

$$\begin{aligned} \Delta A \cdot \Delta B &\geq \left| \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \right| = \sqrt{\left(0.5 \langle \hat{A}\hat{B} \rangle + 0.5 \langle \hat{B}\hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \right)^2 + 0.25 \left(\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{B}\hat{A} \rangle \right)^2} \\ &\geq \frac{1}{2} |\langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle| \end{aligned} \quad (17)$$

Pa ceļam uz (17) iegūtais starprezultāts (16) arī uzskatāmi demonstrē vienu raksturīgu kvantu vidējās vērtības īpašību (nekomutējošajiem operatoriem):

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle \neq \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \quad (18)$$

Ir atkal redzams, ka kvantu mehānikā fizikālos lielumus nevar raksturot ar vienu skaitli (šajā piemērā — vidējo vērtību izraudzītajā stāvoklī).

1.1.4.. Dinamika

Līdz šim mēs esam apskatījuši kvantu kinemātiku, jo mūs interesēja stāvokļa apraksts. Kvantu dinamikas vispārēji principi ir vienkārši. Laiks kvantu mehānikā, tāpat kā klasiskajā mehānikā, ieiet kā viendimensionāls parametrs (tas nav operators ar savu īpašstāvokļu sistēmu). Katrā laika momentā t noslēgtās sistēmas stāvokli raksturo noteikts stāvokļa vektors $|\Psi(t)\rangle$, kas mainās laikā nepārtraukti. Šo atziņu var pierakstīt formāli, ieviešot *laika evolūcijas operatoru* $\hat{U}(t)$, kas paņem sistēmu no sākotnējā stāvokļa $|\Psi(t=0)\rangle$ un pārceļ to stāvoklī laika momentā t :

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(t=0)\rangle \quad (19)$$

Lai jebkuram sākuma stāvoklim saglabātos norma, $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, laika evolūcijas operatoram jābūt *unitāram*:

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad (20)$$

Uzdevums.

Pierādiet, ka unitārie operatori saglabā vektoru normu. □

Laika evolūcijas vienādojumu diferenciālā formā (slaveno Šrēdingera vienādojumu) var izrisināt no laika vienmērības principa. Proti, sistēmām, kuras ir invariantas pret laika translāciju, jāizpildās sakarībai:

$$\hat{U}(t_2)\hat{U}(t_1) = \hat{U}(t_1 + t_2) \quad (21)$$

“Invariance pret laika translāciju” nozīmē, ka neviens laika moments nav īpašs attiecībā pret sistēma vēsturi. Šis pieņēmums nav spēkā, ja apskatām sistēmu no laika atkarīgajā ārējā laukā.

Vienādojumu (20) un (21) vispārīgais atrisinājums ir

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \quad (22)$$

kur $\hat{\mathcal{H}}$ ir patvaļīgs pašsaistīts ($\hat{\mathcal{H}}^\dagger = \hat{\mathcal{H}}$) operators. Atrisinājumu palīdz saprast viendimensionālās Hilberta telpas piemērs, kurā pašsaistītie operatori atbilst reāļajiem skaitļiem, bet unitārie operatori — kompleksajiem skaitļiem ar moduli viens.

Operators $\hat{\mathcal{H}}$ is svarīgs fizikāls lielums. Svītrotā Planka konstanti $\hbar \equiv h/(2\pi)$ mēs esam iekļāvuši vienādojumā (22) lai $\hat{\mathcal{H}}$ būtu enerģijas dimensija. Lielums \mathcal{H} ir enerģija saskaņā ar vispārīgajiem mehānikas principiem (laika translāciju ģenerators). Atbilstošajam operatoram $\hat{\mathcal{H}}$ — sistēmas *Hamiltoniānam* — ir īpaši svarīga loma, jo tas pilnībā kontrolē sistēmas attīstību laikā (dinamiku).

Šrēdingera vienādojumu iegūst, diferencējot stāvokļa vektoru (19) attiecībā pret laiku un ievērojot formālo atrisinājumu (22):

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = -i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}\underbrace{e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}|\Psi(t=0)\rangle}_{|\Psi(t)\rangle} \quad (23)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\Psi(t)\rangle \quad (24)$$

Ja vienādojumu (24) pieraksta patvaļīgā bāzē, tad iegūst pirmās kārtas saistīto diferenciālvienādojumu sistēmu ar konstantiem koeficientiem (Hamiltoniāna matricas elementiem h_{ij}). Uzdevumu par šo vienādojumu “atsaistīšanu” var nodalīt no evolūcijas laikā noteikšanas, ja pāriet uz tādu bāzi $|\psi_n\rangle$, ko veido \mathcal{H} īpašstāvokļi:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (25)$$

Hamiltoniāna īpašvērtība tradicionāli apzīmē ar enerģijas simbolu E_n . Īpašvērtību uzdevumu (25) sauc par *stacionāro Šrēdingera vienādojumu*. Izmantojot bāzi (25) (t.s. *enerģijas reprezentāciju*) pilnajā Šrēdingera vienādojumā (24), var ikreiz pierakstīt tā atrisinājumu:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi(0)\rangle \quad (26)$$

Jāatceras, ka sistēmas enerģijas īpašvērtības var definēt ar (25) palīdzību tikai tad, ja ir spēkā invariance pret laika translāciju. Vispārīgajā (ne obligāti stacionārajā) gadījumā Hamiltoniāns var būt atkarīgs no laika tiešā veidā (t.i., saturēt t kā parametru). Šādiem nestacionārajiem uzdevumiem ir jālieto citas no laika atkarīgā Šrēdingera vienādojuma (24) risināšanas metodes.

No vispārīgā atrisinājuma (26) mēs redzam galveno enerģija īpaštāvokļu priekšrocību: ja sākuma momentā sistēma atradās kādā noteiktā enerģijas īpaštāvoklī $\Psi_m(0) = |\psi_m\rangle$, tad tā paliek šajā stāvoklī neierobežoti ilgi:

$$|\Psi_m(t)\rangle = e^{-iE_m t/\hbar} |\psi_m\rangle \quad (27)$$

Uzdevums.

Pierādiet, ka pret laika translāciju invariantajām sistēmām enerģijas vidējā vērtība $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$ paliek laikā nemainīga jebkuram sākuma stāvoklim. \square

Atsevišķais enerģijas īpaštāvoklis evolūcijas laikā iegūst tikai skaitlisko reizinātāju $e^{-iE_m t/\hbar}$. Šis t.s. *fāzes reizinātājs* neietekmē neviena fizikālā lieluma \hat{X} mērīšanas varbūtību $|\langle x_i | \psi_m \rangle|^2$, ja sistēma atrodas enerģijas īpaštāvoklī $|\psi_m\rangle$. Tādēļ šos īpaštāvokļus, kurus iegūst no Šrēdingera vienādojuma (25) sauc par *stacionārajiem stāvokļiem*. Stacionārie stāvokļi kvantu mehānikā atbilst kustības vienādojumu atrisinājumiem (trajektorijām jeb orbitām) klasiskajā mehānikā.

1.1.5.. Piemērs — divu līmeņu sistēma

Mēs bijām nonākuši pie secinājuma, ka kvantu īpašību novērošanas nepieciešamais nosacījums ir nekomutatīvo fizikālo lielumu esamība. Minimālā Hilberta telpas dimensija, kurā ir iespējami nekomutatīvie operatori (matricas) ir divi, jo visi viendimensionālie operatori ir ekvivalenti (precīzāk – izomorfi) reālo skaitļu kopai, kurā reizināšana ir vienmēr komutatīva.

Šajā sadaļā mēs aplūkosim vispārīgo Hamiltoniānu, kas darbojas divu stāvokļu telpā. Telpas bāzes vektorus apzīmēsim ar $|1\rangle$ un $|2\rangle$, bet Hamiltoniāna matricas elementus pierakstīsim sekojošā formā:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (28)$$

(Turpmāk, ja vien tas nerada divdomību, mēs nerakstīsim operatora zīmi, $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \mathcal{H}$.) Šeit $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_0 \pm \frac{\Delta\varepsilon}{2}$ ir īpaštāvokļu $|1\rangle$ un $|2\rangle$ enerģija, savukārt Δ ir vienīgais nediagonālais elements⁴.

Pirms aplūkojam sekas no vienādojuma (28), uzskaitīsim fizikālo sistēmu piemēru, uz kurām var attiecināt šo Hamiltoniānu:

1. **Divatomu jons H_2^+ .** Vienādojumu (28) var lietot tuvinātajam ķīmiskās saites aprakstam (minimālais LCAO=*linear combinations of atomic orbitals* metodēs variants).

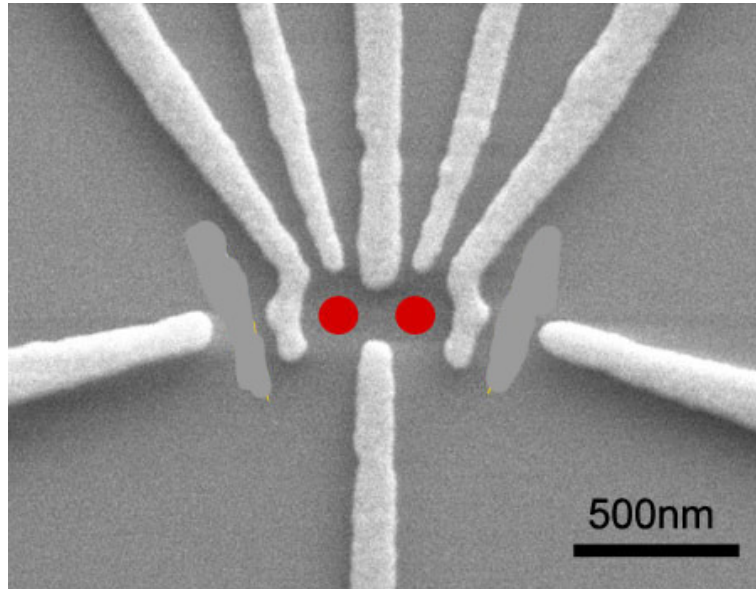
Aplūkosim divus protonus, kas atrodas fiksētā attālumā R viens no otra, un vienu elektronu. Ja R ir pietiekami liels (salīdzinājumā ar Bora rādiusu a_0), tad mēs varam sagaidīt, ka elektrons būs atrodams vai nu pie pirmā atoma (stāvoklis $|1\rangle$) vai nu pie otrā (stāvoklis $|2\rangle$). Stāvokļu enerģijas šajā gadījumā ir vienāds ar ūdeņraža atoma jonizācijas enerģiju

$\varepsilon_0 = -13,6\text{eV}$ un identiskas savās starpā ($\Delta\varepsilon = 0$). Pilnajā Hilberta telpā (kas ietver bezgalīgi daudz stāvokļu atbilstošos katram telpas punktam, $|\mathbf{r}\rangle$) šos stāvokļus raksturo $1s$ orbitāles $\psi_n(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle \propto e^{-(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|)/a_0}$, kur \mathbf{R}_n ir fiksētās ūdeņraža kodolu pozīcijas, $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| = R$.

Amplitūda Δ ir pilna elektrona Hamiltoniāla matricas elements, kuru raksturo integrālis $\Delta = \int \psi_1^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}(\mathbf{r}, \nabla_{\mathbf{r}}) \psi_2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$.

2. **Divu kvantu punktu sistēma.** Diviem potenciāliem, kas spēj satvert elektronu vai nu stāvoklī $|1\rangle$, vai nu stāvoklī $|2\rangle$ nav obligāti jānāk no dabīgā atoma. Tos var veidot mākslīgi, izmantojot piemērotu nanostruktūru, kā parādīts zīmējumā 1.. Šādu mākslīgu struktūru sauc par *kvantu dubultpunktu*, un vienādojums (28) apraksta šo dubultpunktu kovalentās saites režīmā.

⁴ Δ vienmēr var izvēlēties reālu, atbilstoši izvēloties stāvokļa $|1\rangle$ fāzi, jo no $|1\rangle \rightarrow e^{i\varphi}|1\rangle$ seko $h_{12} \equiv \langle 1 | \mathcal{H} | 2 \rangle \rightarrow e^{-i\varphi} h_{12}$.



1. att.: Nanoelektroniskā shēma, kurā ar elektrostatisko potenciālu palīdzību ir iespējams izveidot divus mākslīgos atomus (kvantu punktus), kas ir iezīmēti ar sarkanajiem apļiem. Katra kvantu punkta orbitāļu enerģijas ε_1 un ε_2 , kā arī pārklāšanās amplitūdu Δ var regulēt, mainot spriegumu uz atbilstošā kontakta. ©2004 Ludwig Maximilians Universitāt Mūnchen, <http://www.nano.physik.uni-muenchen.de/research/rep04/index.html>

3. **Spins** $1/2$. Pat ja elektrona telpiskais stāvoklis ir pilnībā fiksēts (piemēram, $1s$ stāvoklis ūdeņraža atomā), joprojām paliek iespēja mainīt tā stāvokli attiecībā pret iekšējo griešanos. Elektrona rotācijai ir iespējami divi stāvokļi, kas atbilst leņķiskā momenta projekcijai gar izraudzīto (z) asi. Šāda fiksētā spin momenta gadījumā enerģiju starpība $\Delta\varepsilon$ atbilst Zēmana enerģijai $(1/2)g\mu_B H_z$, kuru rada magnētiskā lauka komponente z virzienā, savukārt nediagonālais loceklis apraksta to pašu Zēmana mijiedarbību x ass virzienā, $2\Delta = (1/2)g\mu_B H_x$.
4. **Kubits**. Neatkarīgi no stāvokļu $|1\rangle$ un $|2\rangle$ fizikālās jēgas, tos var interpretēt kā vien bita vērtības 0 un 1. *Kvantu skaitļošana* atbilst vispārīgā stāvokļa vektora $|\psi\rangle = c_1|0\rangle + c_2|1\rangle$ attīstībai laikā, kuru nosaka Hamiltoniāns (28) (iespējams, ar tiešo $\Delta\varepsilon$ atkarību no laika). Tādēļ no informācijas teorijas viedokļa divlīmeņu sistēmu sauc par kvantu bitu, jeb *kubitu*.

Vispirms atradīsim īpašvērtības:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \& \quad \langle\psi|\psi\rangle \neq 0 \implies \begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (29)$$

$$(\varepsilon_1 - E)(\varepsilon_2 - E) - \Delta^2 = 0 \quad (30)$$

$$E_{1,2} = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\Delta^2 + (\Delta\varepsilon)^2/4} \quad (31)$$

Hamiltoniāns (28) ir reāla simetriska matrica, tās īpašfunkcijas (īpašvektorus) vienmēr var izvēlēties ar reālajiem koeficientiem. Tā kā vēlamies normētu īpašvektoru, pierakstīsim to formā:

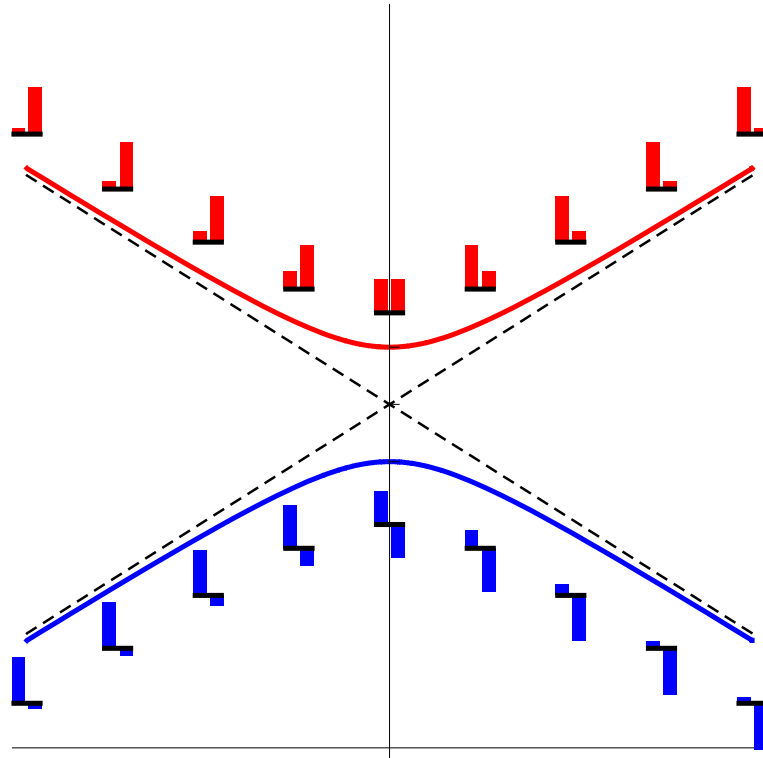
$$|\psi\rangle = \cos\theta|1\rangle + \sin\theta|2\rangle \quad (32)$$

($\langle\psi|\psi\rangle = 1$ seko no trigonometriskās identitātes $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$) un meklēsim nezināmo *sajaukšanās leņķi* (angl. *mixing angle*) θ . Ievērojiet, ka θ vērtība 0° atbilst tīrajam stāvoklim $|1\rangle$, bet $\theta = \pm 90^\circ$ — stāvoklim $|2\rangle$.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 - E_n & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_2 - E_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$\tan\theta_{1,2} = \frac{E_{1,2} - \varepsilon_1}{\Delta} = -\frac{\Delta\varepsilon}{2\Delta} \pm \frac{E_1 - E_2}{2\Delta} \quad (34)$$

Mums pietika izmantot tikai pirmo vienādojumu no divu vienādojumu sistēmas, jo vienādojumiem (33) ir jābūt lineāri atkarīgiem, ja vien E_n ir precīzas īpašvērtības.



2. att.: Divu līmeņu sistēmas enerģijas īpašvērtības E_1 (sarkans) un E_2 (zils) kā līmeņu enerģiju starpības $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ funkcija. Stienīšu diagrammas parāda atbilstošās stāvokļu $|1\rangle$ un $|2\rangle$ amplitūdas stacionārajos stāvokļos $|\psi_1\rangle$ (zils) un $|\psi_2\rangle$ (sarkans). Amplitūda $\Delta > 0$.

Enerģijas īpašvērtības (31) un īpašfunkcijas ir attēlotas zīmējumā 2.. Pievērsīsim uzmanību vairākām iegūtā atrisinājuma īpašībām:

- Ja stāvokļi $|1\rangle$ un $|2\rangle$ atrodas tālu viens no otra enerģijas ziņā, $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \gg \Delta$, tad to sajaukšanās ir maza ($\theta_1 \approx 0$, $\theta_2 \approx \pm 90^\circ$). Stāvokļi būtiski nemaina savu raksturu, un tādēļ mijiedarbība Δ var tikt uzskatīta par mazu perturbācijas teorijas nozīmē⁵
- Ja stāvokļi $|1\rangle$ un $|2\rangle$ ir *deģenerēti*, tas ir, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 (\equiv \varepsilon_0)$, tad tie ir ļoti “jūtīgi” pret mijiedarbību Δ . Pilnās enerģijas $E_{1,2} = \varepsilon_0 \pm \Delta$ ir atdalītas ar $2|\Delta|$ lielo enerģētisko spraugu. Saka arī, ka mijiedarbība $\Delta|1\rangle\langle 2| + \Delta|2\rangle\langle 1|$ *sašķel* deģenerēto līmeni ε_0 . Šim gadījumam atbilstošās īpašfunkcijas atbilst sajaukšanās leņķim $\theta = \pm 45^\circ$ un ir stāvokļu $|1\rangle$ un $|2\rangle$ simetriskā un anti-simetriskā kombinācija:

$$|\psi_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |2\rangle) \quad (35)$$

[Atzīmēsim iekavās, ka no grupu teorijas viedokļa Hamiltoniānam (28) ar $\Delta\varepsilon = 0$ piemīt permutācijas grupas S_2 simetrija, tādēļ tā īpašfunkcijas (35) atbilst šī grupas reprezentācijām ar raksturiem $+1$ (simetriskais stāvoklis) un -1 (anti-simetriskais).]

- Aplūkojot īpašenerģiju $E_{1,2}$ grafiku atkarībā no $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ mēs redzam, ka līmeņu ε_1 un ε_2 krustojšanās, kas notiktu bez mijiedarbības, ir novērsta, ja $\Delta \neq 0$. Šī ir tipiska enerģijas līmeņu uzvedība atkarībā no kāda sistēmas parametra, un to sauc par līmeņu *novērsto krustojanos* (angl. *avoided crossing*).

⁵ Tik tiešām, izvirzot pilno atbildi (31) un (34) rindā pēc mazā parametra $\Delta\varepsilon/\Delta$, iegūst labu tuvinājumu jau ar pirmajiem rindas locekļiem.

1.2.. Elektronu kvantu mehāniskās īpašības

Fizikālās pasaules vienotības dēļ mēs varam sagaidīt, ka kondensētās vides uzvedība ir atvasināma no tās elementāro sastāvdaļu — atomu vai kodolu un elektronu — fundamentālajām kustības un mijiedarbības īpašībām. Šāda redukcionisma programma nav iespējama bez nopietnu vienkāršoju un tuvinājumu virknes. Tādēļ tā vietā, lai sāktu ar pilno mikroskopisko Hamiltoniānu, mēs konstruēsim cieto vielu pakāpeniski, sākot tikai ar dažiem aspektiem. Pirmais solis šajā programmā ir apskatīt elektrona kustību vairāku, regulāri sakārtotu kodolu laukā.

1.2.1.. Viendimensionālais ciešās saites modelis

Šīs sadaļas ietvaros mēs uzskatīsim kodolus par fiksētiem (bez pašu dinamikas) pievilksanas centriem, un koncentrēsim uzmanību uz elektronu kustības. Pat viena kodola (protona) un viena elektrona gadījumā (ūdeņraža atoms), uzdevums — ūdeņraža atoma teorija — nav vienkāršs. Viens no cēloņiem ir tas, ka elektrona pilnīgajam kustības apraksta ir nepieciešama Hilberta telpa ar bezgalīgi lielu dimensiju skaitu. Elektrons var tikt lokalizēts jebkurā telpas punktā \mathbf{r} un tā iespējamo kustības stāvokli $|\psi\rangle$ pilnībā apraksta bezgalīgā amplitūdu kopa — viļņu funkcija $\psi(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$. Mēs maksimāli vienkāršosim atoma aprakstu, paņemot no visas stāvokļu telpas, kas raksturo elektrona kustību atoma apkārtnē (precīzāk — kristāla elementārajā šūnā) tikai vienu stāvokli, $|x_0\rangle$, kurš tuvināti atbilst izvēlētai atoma stacionārajam stāvoklim ar viszemāko enerģiju. Atomfizikā telpiski lokalizētus stāvokļus sauc par orbitālēm, tādēļ izraudzīto tuvinājumu var saukt arī par vienorbitāles tuvinājumu. Mēs redzējam no iepriekšējās sadaļas piemēra ar divlīmeņu sistēmu, ka stāvokļi ar krasi atšķirīgām enerģijām ievieš tikai nelielas korekcijas savstarpējā kustībā un tos var tuvināti apskatīt kā neatkarīgus. Pēc savas būtības tas universāls paņēmieni teorētiskajā fizikā — visi mūsu Hamiltoniāni un atbilstošās Hilberta telpas ir tuvinājumi, kas strādā tikai noteiktā enerģiju diapazonā.

Šādā vienorbitāles tuvinājumā var apskatīt divus fiksētajā attālumā a esošus atomus. Elektrona kustību šādā divatomu jonā aprakstīs jau apskatītais divlīmeņu Hamiltoniāns (28). Tunelēšanas amplitūda Δ raksturo iespēju pie pirmā atoma lokalizēto elektronu atrast blakus otrajam atomam. Ņemot par pamatu ūdeņraža atoma $1s$ orbitāles var parādīt, ka $\Delta < 0$ (ja kodoli neatrodas pārāk tuvu viens otram). Tā kā atomi ir identiski, $\Delta \epsilon_0 = 0$, un divlīmeņu Hamiltoniānu (28) mūsu gadījumam var pierakstīt sekojoši:

$$\mathcal{H} = -J(|x_0\rangle\langle x_1| + |x_1\rangle\langle x_0|) \quad (36)$$

Lēcienam amplitūdu mēs apzīmēsim ar $-J$, un uzskatīsim J par parametru ar enerģijas dimensiju, kas ir vispārīgā gadījumā ir atkarīgs no starpatomu attāluma $a = x_1 - x_0$. Izolētās orbitāles enerģiju izvēlēsimies par enerģijas atskaites līmeni, tā, lai vienādojumā (36) varētu nerakstīt diagonālos locekļus.

No iepriekšējās sadaļas mēs zinām, ka šīs sistēmas stacionārie stāvokļi atrodas attālumā $2J$ viens no otra. Zemākajam stāvoklim atbilst negatīva enerģija ($-J$) un simetriskā viļņu funkcija. Šīs enerģijas ieguvums rodas tādēļ, ka elektrona delokalizācijas starp abām orbitālēm ļauj pazemināt tā kinētisko enerģiju (Heizenberga nenoteiktības principa sekas). Ja šīs enerģijas ieguvums atsver kodolu atgrūšanās enerģiju, divi kodoli un viens elektrons var veidot stabilu molekulāru jonu (ūdeņraža gadījumā — H_2^+). Enerģija ieguvums uz samazinātās kinētiskās enerģijas rēķina ir kovalentās ķīmiskās saites veidošanas pamatā. (Kovalentās saites teorija neitrālo atomu gadījumā ņem vērā vairāk nekā vienu elektronu, kā arī elektronu spinu, bet pēc būtības ir līdzīgas apskatītajam ūdeņraža molekulas jona piemēram).

Pāriesim no divatomu molekulas uz N atomu ķēdi, ka izvietoti vienādos attālumos viens no otra, $x_n = an$ ar $n = 0, 1, \dots, N-1$. Ciešās saites (angl. *tight-binding*) modelis ievēro pārlēcienus tikai starp vistuvākajiem kaimiņiem:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{N-1} -J(|x_n\rangle\langle x_{n+1}| + |x_{n+1}\rangle\langle x_n|) \quad (37)$$

Šajā summā parādās arī loceklis $|x_N\rangle$, kura jēgu tūlīt definēsim. Mēs apskatām lielu ($N \gg 1$), bet galīgu ķēdi. Lai vienādojums (37) būtu precīzi definēts, mums ir jāfiksē robežnosacījumi. Ja mēs pielīdzinātu lielumu $|x_{N+1}\rangle$ nulles vektoram, tas vistuvāk atbilstu fizikālajai situācijai, kad uz pēdējo mezglu ($n = N-1$) var nokļūt tikai no iepriekšpēdējā ($n = N-2$). Šāda izvēle ir iespējama, bet nav īpaši parocīga matemātiskajā ziņā. Mēs izvēlēsim bieži lietojamos *Borna-Karmana* jeb periodiskos robežnosacījumus:

$$|x_N\rangle \equiv |x_0\rangle \quad (38)$$

Šī izvēle atbilst gredzena topoloģijai. Borna-Karmana nosacījumu priekšrocība ir tā, ka neviens no ķēdes mezgliem nespēlē īpašo lomu. Ļoti vispārīgi var apgalvot, ka sistēmā ar periodiskajiem robežnosacījumiem ir novērojami galīgā

izmēra efekti (kas pazūd robežā $N \rightarrow \infty$), bet tā ir brīva no virsmas (mūsu viendimensionālajā gadījumā — galu) efektiem.

Apskatīsim stāvokļus ar sekojošu struktūru (simetrijas principus, kas nosaka šādu izvēli apskatīsim nākamajā sadaļā):

$$|\psi_k\rangle = A \sum_n e^{ikx_n} |x_n\rangle, \quad x_n = an \quad (39)$$

Stāvokli $|\psi_k\rangle$ visi lokalizēto stāvokļi ieiet ar vienu un to pašu svaru $|A|^2$, bet līdz ar attālumu lineāri pieaugošo fāzi e^{ikx_n} . Normēšanas konstanti A atrast ir viegli ir:

$$1 = \langle \psi_k | \psi_k \rangle = |A|^2 \sum_{n,n'} e^{-ikx_{n'}} e^{ikx_n} \underbrace{\langle x_{n'} | x_n \rangle}_{\delta_{n,n'}} = |A|^2 \sum_n \underbrace{e^{ik(x_n - x_n)}}_1 = |A|^2 N \quad (40)$$

Tādējādi, varam izvēlēties $A = N^{1/2}$.

$$\mathcal{H}|\psi_k\rangle = \sum_{n,n'} -J (|x_n\rangle \langle x_{n+1}| + |x_{n+1}\rangle \langle x_n|) A e^{ikan'} |x_{n'}\rangle = -AJ \sum_n (e^{ikx_{n+1}} |x_n\rangle + e^{ikx_n} |x_{n+1}\rangle) \quad (41)$$

Šeit mēs izmantosim to, ka attālumi starp mezgliem $x_n = na$ ir identiski: $x_{n+1} = x_n + a$:

$$\mathcal{H}|\psi_k\rangle = -AJ \sum_n (e^{ika} e^{ikx_n} |x_n\rangle + e^{-ika} e^{ikx_{n+1}} |x_{n+1}\rangle) \quad (42)$$

$$= -J e^{ika} \left(A \sum_n e^{ikx_n} |x_n\rangle \right) + -J e^{-ika} \left(A \sum_n e^{ikx_n} |x_n\rangle \right) \quad (43)$$

$$= -J (e^{ika} + e^{-ika}) |\psi_k\rangle = -2J \cos ka |\psi_k\rangle \quad (44)$$

Mēs redzam, ka $|\psi_k\rangle$ ir Hamiltoniāna īpašstāvoklis ar īpašvērtību

$$E(k) = -2J \cos ka \quad (45)$$

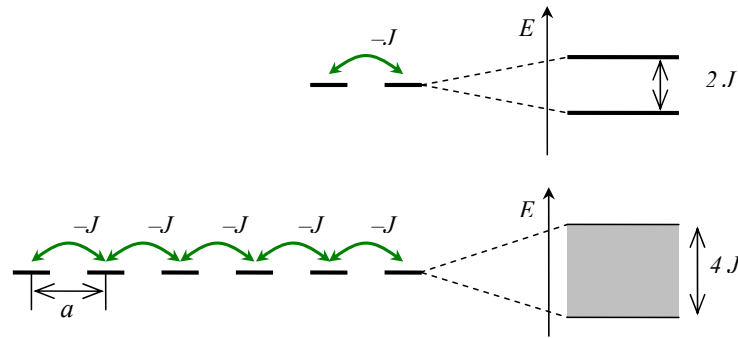
Šobrīd mēs esam pierādījuši, lai kāda arī nebūtu k vērtība, stāvoklis (39) ir sistēmas stacionārais stāvoklis. Lai pilnībā noteiktu sistēmas uzvedību, mums ir izvēlas tāds k vērtības, lai atbilstošie īpašstāvokļi $|\psi_k\rangle$ veidotu *pilnu ortonormētu* stāvokļu sistēmu. Normēšanu jau nodrošina izvēle $A = 1/\sqrt{N}$. Lai nodrošinātu ortogonalitāti starp stāvokļiem $|\psi_k\rangle$ un $|\psi_{k'}\rangle$ ar $k \neq k'$, mums ir veic izvedums, kas līdzīgs normalizēšanas konstantes noteiktšanai (40):

$$\langle \psi_{k'} | \psi_k \rangle = |A|^2 \sum_{n,n'} e^{-ik'x_{n'}} e^{ikx_n} \underbrace{\langle x_{n'} | x_n \rangle}_{\delta_{n,n'}} = N^{-1} \sum_n e^{i(k-k')na} = N^{-1} \frac{e^{iNa(k-k')} - 1}{e^{ia(k-k')} - 1} \quad (46)$$

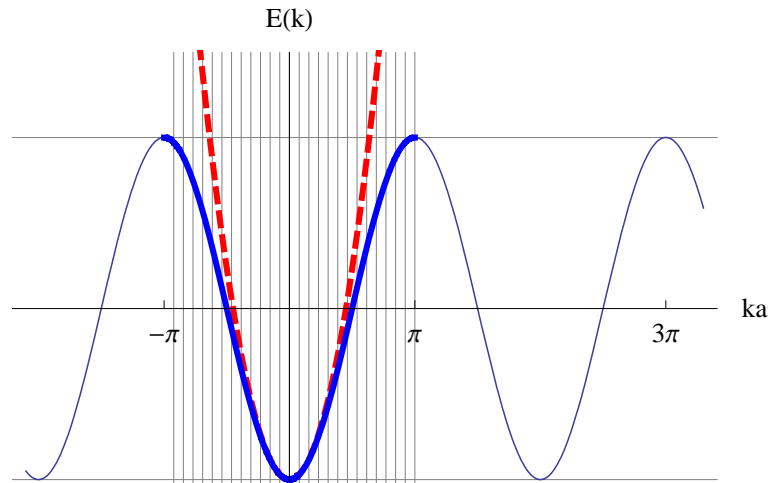
Līdzīgas izteiksmes ir sastopamas arī citās fizikālajās situācijās, kur notiek viļņu difrakcija uz periodiskā režģa. Izanalizēsim iegūto izteiksmi. Vispirms ievērosim, ka $Na \equiv L$ atbilst visas ķēdes garumam. Īpašas situācijas ir sagaidāmas, kad vai nu saucējs, vai nu skaitītājs ir vienādi ar nulli. Apskatīsim vispirms saucēju. Ja $k' - k$ vienāds ar veselu vesels lieluma $K = 2\pi/a$ skaitu, tad $\langle \psi_{k'} | \psi_k \rangle = N/N = 1$ kur $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Vēl jo vairāk, ievietojot $k \rightarrow k + mK$ (kur $m = \pm 1, \pm 2 \dots$) vienādojumā (39), redzam, ka

$$|\psi_{k+mK}\rangle = A \sum_n e^{ikx_n + imKn} |x_n\rangle = A \sum_n e^{ikx_n} \underbrace{e^{+i2\pi mn}}_1 |x_n\rangle = |\psi_k\rangle \quad (47)$$

Tādēļ k -skaitļi, kas atšķiras par veselu $K = 2\pi/a$ skaitu *apraksta identiskus stāvokļus*. Tas nozīmē, kas uz k -ass pietiek apskatīt patvaļīgu intervālu ar garumu K . Parasti to izvēlas ar centru punktā $k = 0$, respektīvi $k \in (-K/2, K/2]$. Šī ir tā saucamā *pirmā Briluēna zona* mūsu viendimensionālajam kristālam. Briluēna zona izmērs $\propto 1/a$ nav atkarīgs no atomu skaita, bet ir apgriezti proporcionāls starp-mezglu attālumam. [Formālajā robežā $a \rightarrow 0$, kad savs kvantu stāvoklis tiek piekārtots katram telpas punktam, k mainās no $-\infty$ līdz $+\infty$. Šajā brīvās telpas robežā pāreja no stāvokļiem $|x_n\rangle$ uz $|\psi_k\rangle$ atbilst parastajai Furjē transformācijai.]



3. att. Stacionārie stāvokļi ciešās saites modelī ar $N = 2$ un $N \gg 1$ atomiem viendimensionālajā ķēdē.



4. att.: Stāvokļu enerģija atakrībā no k -skaitļa viendimensionālajā ciešās saites modelī. Ar raustītu līniju ir iezīmēts elektrona efektīvās masas tuvinājums (49).

Stāvokļu ortogonalitāti nodrošina skaitītājs $e^{i(k-k')L} - 1$ vienādojumā (46). Izvēloties k ar soli

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (48)$$

varam nodrošināt stāvokļu ar atšķirīgajiem k ortogonalitāti. Tā kā intervālā ar garumu $K = 2\pi/a$ var izvēlēties tieši N stāvokļus ar soli $\Delta k = 2\pi/N$, esam ieguvuši pilnu ortonormētu vektoru sistēmu $|\psi_k\rangle$ ar $k = -K/2 + \Delta k, -K/2 + 2\Delta k, \dots, +K/2$, kur katrs vektors ir Hamiltoniāna (37) īpašvektors ar īpašvērtību (45). Šī situācija ir attēlota zīmējumos un 4. 3..

Mēs redzam, ka periodiskā sistēmā vienelektrona stāvokļi aizpilda kvazinepārtrauktu intervālu — *elektronisko stāvokļu zonu*.

$$E(k) = -2J \cos ka = \underbrace{-2J}_{\text{“vakuuma enerģija”}} + \underbrace{2Ja^2}_{\hbar^2/(2m^*)} k^2 + \dots \quad (49)$$

1.3.. Elektronu kustība kristāliskajā laukā

1.3.1.. Translācijas simetrija, Bloha teorēma

Iepriekšējā sadaļā apskatītais ciešās saites modelis nodemonstrēja vairākas elektronu kustības īpatnības, ja tā notiek periodiski sakārtotajā struktūrā (viendimensionāla vienādu atomu ķēde). Vispārīgajā gadījumā, veidojot teorētisko

aprakstu sistēmām ar lielu (makroskopisku) daļiņu skaitu mēs sastapāties ar neizbēgamu grūtību — kā ar saprātīgu nelielu lielumu, sakarību un vienādojumu skaitu aprakstīt tik daudzas fizikālo brīvības pakāpju? Būtisku progresu šajā jomā var panākt tad, kad sistēmai piemīt augstas pakāpes *simetrija*. Kristālisko vielu gadījumā tā ir *translācijas simetrija reālajā telpā*: atomu sakārtojumu kristāliskajā režģā iegūst, periodiski atkārtojot *elementāro šūnu*. Jāatzīmē, ka arī nekristālisko vielu aprakstā simetrijas pieņēmumi ir nepieciešami — tie tiek lietoti statistiskajā nozīmē, piemēram, uzskatot viena tipa atomu apkārtnes par statistiski ekvivalentām.

Translācijas simetrijai, kas piemīt kristāliskām vielām, īpašu lomu nosaka tas, ka tā ļauj kāda teorētiskā uzdevuma atrisinājumu vienam atomam “pavairot” uz visu kristālu. Mēs aplūkosim šīs simetrijas vispārīgās sekas no grupu teorija viedokļa.

Simetrijas operācija ir darbība (piemēram, operatora pielietošana vai fizikāla manipulācija), kuru piemērojot sistēmai, tā paliek nemainīga. Pēc šīs definīcijas, divas pēc kārtas izpildītas simetrijas operācijas arī veido simetrijas operāciju. Tāpat arī katrai simetrijas operācijai būs iespējams piemeklēt pretējo (piemēram, katram pagriezienam pulksteņa rādītāja virzienā atbilst pagrieziens pretējā virzienā). Vienmēr ir iespējama arī identiskā simetrijas operācija, kas neko neizdara ar sistēmu (arī šī “darbība” pēc definīcijas ir simetrijas operācija). Uzskaitītās šķietami triviālās īpašības ir pietiekamas, lai simetrijas operācijas veidotu matemātisko struktūru, ko sauc par *grupu*. Matemātiskā grupu teorija veido spēcīgo aparātu, kas ļauj vienkāršot fizikālos uzdevumus tik tālu, cik to pieļauj simetrija (atsevišķajos gadījumos — pat pilnībā atrisināt). Mēģināsim uz translācijas simetrijas piemēra izsekot tam, kā šī vienkāršošana tiek īstenota.

Kvantu mehānikā simetrijas operācijām atbilst operatori lineārie \hat{T} , kas iedarbojas uz stāvokļu vektoriem. Tā kā stāvokļa vektoram ir jāpaliek normētam, simetrijas operatori ir unitāri, $\hat{T}^{-1} = \hat{T}^\dagger$. Paralelo pārnēsi reālajā telpā par vektoru \mathbf{R} raksturo ar translācijas operatoru $\hat{T}(\mathbf{R})$:

$$(50)$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T}(\mathbf{R}) | \psi \rangle \equiv \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \psi \rangle \quad (51)$$

$$\hat{T}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (52)$$

(Šeit $\psi(\mathbf{R}) \equiv \langle \mathbf{R} | \psi \rangle$ ir t.s. viļņu funkcija koordināšu reprezentācijā. Tā ir telpisko koordināšu operatora īpašstāvokļa $|\mathbf{R}\rangle$ amplitūda dotajā stāvoklī $|\psi\rangle$.) Operatoru $\hat{T}(\mathbf{R})$ grupas īpašību izsaka sakarības:

$$\hat{T}(\mathbf{R}_2) \cdot \hat{T}(\mathbf{R}_1) = \hat{T}(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) \quad (53)$$

Aplūkotajā piemērā ar 1D ciešas saites modeli (37) dažādiem atomiem piekārtotie bāzes vektori $|x_n\rangle$ ir saistīti ar tādām translācijām $\hat{T}(\mathbf{R})$, kur $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1$ un n_1 ir vesels skaitlis:

$$\hat{T}(n\mathbf{a}_1) |x_m\rangle = |x_{m-n}\rangle \quad (54)$$

Vispārīgajā gadījumā, *diskrēto translācijas simetriju trīsdimensionālajā telpā* raksturo translācijas vektori

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (55)$$

kas ir trīs fiksēto telpisko vektoru \mathbf{a}_i lineārās kombinācijas ar veselajiem koeficientiem n_i . Vektoru trijnieks $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ ir *elementārās šūna bāze*, to izvēle pilnībā nosaka telpiskā režģa translācijas simetrijas īpašības. Atkarībā no atomu izvietojuma elementārajā šūnā un leņķiem starp bāzes vektoriem kristāliskajai struktūrai var piemist papildus simetrijas īpašības. Mēs pašlaik apskatām tikai translācijas simetrijas operāciju apakškopu. Zemāk ar lielo burtu \mathbf{R} mēs apzīmēsim tika “veselus” vektorus, kas atbilst sakarībai (55).

Apgalvojuma “fizikālajai sistēmai ar Hamiltoniānu $\hat{\mathcal{H}}$ piemīt simetrija \hat{T} ” matemātiskā izpaušme ir atbilstošo operāciju komutācija:

$$\hat{\mathcal{H}} \hat{T} - \hat{T} \hat{\mathcal{H}} \equiv [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] = 0 \quad (56)$$

Uzdevums.

Pierādiet, ka ciešās saites modeļa simetrijas operatori (54) tiešām apmierina simetrijas nosacījumu (56). \square

Galvenā grupu teorijas lietošanas ideja ir saistīta ar stāvokļu (Hilberta telpa vektoru) klasifikācija pēc tā, kā uz tiem darbojas simetrijas operatori. Šo klasifikāciju veic neatkarīgi no citām fizikālo mijiedarbību īpašībām (par kurām atbild $\hat{\mathcal{H}}$), bet pēc tam $\hat{\mathcal{H}}$ īpašvektorus meklē jau pilnās Hilberta telpas apakštelpās ar mazāku dimensiju skaitu un vienkāršāko diagonalizējamās matricas struktūru.

Ja grupa ir tāda, ka jebkuram tās operatoram $\hat{T}(\mathbf{R})$ var piemeklēt īpašvektorus, kas visi kopā veido Hilberta telpas bāzi (īpašvektoru sistēma ir *pilna*), tad komutācijas sakarība (56) ļauj apgalvot ka \mathcal{H} un $\hat{T}(\mathbf{R})$ eksistē kopējo īpašvektoru sistēmā⁶. Lai pateiktu maksimāli daudz par šo īpašvektoru sistēmu izejot tikai no simetrijas īpašībām, mums ir jāapskata visas iespējamās translācijas operatoru īpašvērtības. Augstāk teiktā nozīmē, ka \mathcal{H} īpašvektoriem varbūt tikai tādas komponentes, kuras raksturo viena un tā pati \hat{T} īpašvērtība.

Tāda īpašvektoru sistēma $\psi_{\mathbf{k}}$, kurā katrs elements ir vienlaicīgi visu grupu operatoru $\hat{T}(\mathbf{R})$ īpašvektors, sauc par dotās grupas *viendimensionālo reprezentāciju* dotajā Hilberta telpā. Atsevišķus vektorus tādā reprezentācijā klasificē pēc atbilstošām īpašvērtībām. Nav grūti pārliecināties par sekojošo vienīgo iespējamo īpašvērtību formu⁷:

$$\hat{T}(\mathbf{R})|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle \quad (57)$$

Šeit \mathbf{k} ir patvaļīgs konstants trīsdimensionāls vektors no t.s. *apgrieztās telpas*. Pagaidām mēs redzam tikai to, \mathbf{k} raksturo translācijas grupas viendimensionālās reprezentācijas. Indekss η pie stāvokļa apzīmējuma mēs esam norādījuši, lai pasvītrotu, ka var būt daudz mūsu Hilberta telpā atšķirīgo stāvokļu vektoru $|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle$, kas atbilst vienai un tai pašai īpašvērtībai. Pateicoties translācijas simetrijai (56), stāvokļus $|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle$ vienmēr varēs izvēlēties tā, lai tie būtu Hamiltonināna īpašvektori,

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle = E_{\eta}(\mathbf{k})|\psi_{\mathbf{k},\eta}\rangle \quad (58)$$

Ar abstraktu argumentu palīdzību mēs esam pierādījuši ļoti svarīgu apgalvojumu — *Bloha teorēmu*. Pierakstīsim to reālās telpas koordināšu reprezentācijā, izmantojot (58) un (50),

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T}(\mathbf{R}) | \psi_{\mathbf{k},\eta} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k},\eta} \rangle \quad (59)$$

$$\psi_{\mathbf{k},\eta}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\eta}(\mathbf{r}) \quad (60)$$

$\psi_{\mathbf{k},\eta}(\mathbf{r})$, lai

Bloha teorēma (59) parāda, ka elektronu *kustībai starp periodiska režģa mezgliem piemīt plakano viļņu raksturs*. Viļņu funkcijas atkarība no telpas punkta vienas elementāršūnas ietvaros varbūt ļoti sarežģīta, jo to nosaka atomu kodolu un pārējo elektronu radītais potenciāls. Tajā pašā laikā Bloha teorēma garantē, ka pārvietojoties kristālā par elementāršūnu skaitu, vienīgais, kas notiek ir elektronu viļņa amplitūdu ir fāzes pagriešanās par leņķi $\mathbf{k}\mathbf{R}$.

Elektronu stāvokļu klasifikācijai kristālā ir svarīgi nosacījumi, kuriem pakļaujas ar sakarību (57) definētais apgrieztās telpas vektors \mathbf{k} .

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{R}} \implies \mathbf{K}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (61)$$

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad (62)$$

Tādējādi, lai pilnībā raksturotu elektronu stāvokļa simetriju attiecībā pret diskrētām translācijām ar translāciju vektoru (55), pietiek ar \mathbf{k} vektoriem ar komponentēm

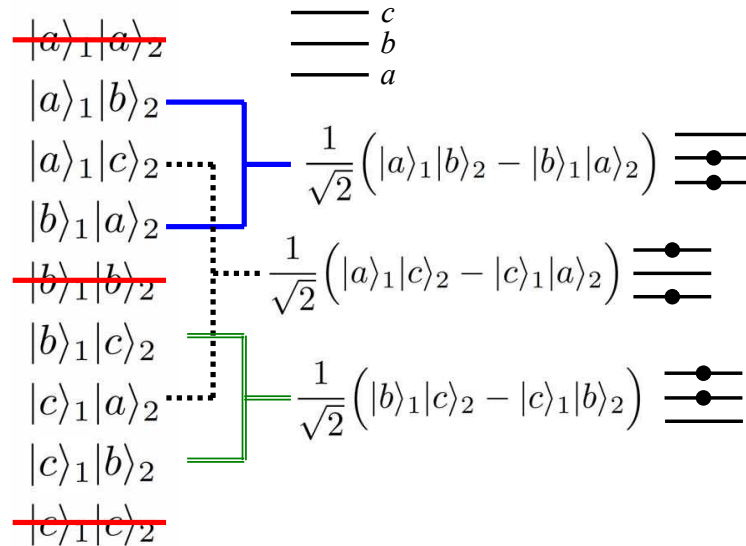
$$\mathbf{k} = [-0.5 \dots 0.5] \mathbf{b}_1 + [-0.5 \dots 0.5] \mathbf{b}_2 + [-0.5 \dots 0.5] \mathbf{b}_3 \quad (63)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} \quad (64)$$

Saskaņā ar šo nosacījumu izvēlēties apgrieztās telpas vektori viedo trīsdimensionālo Briluēna zonu vispārīgajā gadījumā.

⁶ Simetrijas operāciju operatori \hat{T} ir unitāri nevis obligāti pašsaistītie. Tas nozīmē, ka tiem ne vienmēr eksistē pilna īpašvektoru sistēma — var būt tādi Hilberta telpas apgabali (invariantās apakštelpas), kurās neviens vektors nesaglabā savu virzienu pēc operatora \hat{T} iedarbības. Šādi vispārīgie gadījumi ir iespējami grupām, kuru dažādām simetrijas operācijām atbilst *nekomutējošie* operatori (ne-Ābeļa grupas). Nekomutatīvo grupu gadījumā Hilberta telpas stāvokļi (invariantās apakštelpas) ir jāklasificē pēc grupas nereducējamām reprezentācijām. Par laimi, komutatīvo grupu gadījumā (pie kurām pieder arī translācijas grupa) visas nereducējamās reprezentācijas ir viendimensionālas, tātad ekvivalentas īpašvektoriem.

⁷ Operatoru \hat{T} unitaritātes dēļ īpašvērtībai pēc moduļa ir jābūt vienādai ar vienu, $|\lambda(\mathbf{R})|$. Grupas īpašības (53) dēļ arī īpašvērtībām ir jāveido translācijas grupa reprezentācija, $\lambda(\mathbf{R}_1)\lambda(\mathbf{R}_2) = \lambda(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)$. Vienīgā skaitļu formu, kas šādām īpašībām atbilst ir $\lambda(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$.



5. att.: Divu elektronu viļņu funkciju izvēle, ievērojot pilnīgas antisimetrijas prasību. Piemērā aplūkoti trīs iespējami stāvokļi (neatdalot atsevišķi spina un orbitālā brīvības pakāpes).

1.3.2. Pauli princips un zonu aizpildīšana

Līdz šim mēs esam apskatījuši viena elektrona uzdevumu — tika meklēti vienas daļiņas stāvokļi fiksētajā potenciālā. Daudzu elektronu uzdevuma vispārīgā nostādne un risināšana ir krietni komplicētāka. Mēs sāksim šo jautājumu aplūkot ar situāciju, kurā tiešā veidā netiek ņemta vērā elektronu mijiedarbība, un daudz elektronu sistēma tiek uzskatīta par neatkarīgu elektronu gāzi⁸ Elektronu mijiedarbības aspekti tiks apspriesti vēlāk (skat. sadaļu ??).

Jā sistēmā ir N daļiņas, tad tā stāvokļa raksturojuma ir nepieciešams norādīt katras no N daļiņu kvantu stāvokli. Apzīmējums

$$|\Psi\rangle = |a\rangle_1 |b\rangle_2 |c\rangle_2 \otimes \dots \otimes |z\rangle_N \tag{65}$$

nozīmē, ka pirmā daļiņa atrodas stāvoklī $|a\rangle$, otrā — stāvoklī $|b\rangle$, utt. Situācija divu daļiņu $N = 2$ un trīs iespējamo stāvokļu ($|a\rangle$, $|b\rangle$ un $|c\rangle$) ir parādīta attēlā 5. kreisajā kolonnā. Stāvokļus, kurus apraksta daudzdaļiņu stāvokļa vektori (65), sauc par *reizinājuma stāvokļiem* (angl. *product state*). Tie veido bāzi atbilstošajā telpā, kura matemātiski ir N viendāļiņu Hilberta telpu tiešais reizinājums. Vairāku reizinājuma stāvokļu suprapozīcijas sauc par *korelētajiem* (angl. *correlated*) vai *sapītajiem* (angl. *entangled*) stāvokļiem. Vispārīgā gadījumā daudzdaļiņu sistēmas stāvoklis ir korelēts, t.i. satura vairākas reizinājuma tipa (65) komponentes. Ir viegli redzēt, ka stāvokļu skaits telpā ar N daļiņām aug eksponenciāli. Šī ir galvenā grūtība, ar kuru jāsaskaras daudzdaļiņu kvantu teorijai, sīkāk to apspriedīsim nodaļā ??.

Būtisku ierobežojumu uz iespējamiem stāvokļiem atstāj pilnās viļņu funkcijas simetrijas princips, kuru var izteikt sekojoši: *Mainot vietā jebkuru divu identisku daļiņu stāvokļus pilnajā viļņu funkcijā, tai ir vai nu (a) jāpaliek nemainīgai, vai nu (b) jāmaina zīme uz pretējo.*⁹ Gadījums (a) atbilst Boze-Eiņšteinā daļiņu statistikai, gadījums (b) — Fermi-Dīraka statistikai. Tas, kāda statistikai pakļaujas daļiņas ir saistīts ar viņu spinu: daļiņas ar veselu spinu ir *bozoni*, daļiņas ar pusveselu spinu (ieskaitot elektronus) — *fermioni*.

Elektronu gadījumā, lai apmierinātu antisimetrijas prasību, no elektronu reizinājumiem (65) ir jāveido lienārās kombinācijas, kas maina zīmi uz pretējo pēc jebkuru divu elementu apmaiņas vietām. Šīs lienārās kombinācijas — pilnas anti-simetriskās viļņu funkcijas — N elektronu gadījumā satur $N!$ locekļus, atbilstoši visām iespējamām izvēlēto

⁸ Atskaitot neizbēgamās korelācijas Fermi statistikas dēļ, skat. zemāk.

⁹ Grupu teorijas valodā šī teorēma prasa, lai pilnā viļņu funkcija veidotu permutāciju grupas viendimensionālo reprezentāciju.

stāvokļu permutācijām. Gadījums ar $N = 2$ ir parādīts attēlā 5.. Trīs iespējamo stāvokļu un divu daļiņu gadījumā simetrijas prasība samazina iespējamo stāvokļu skaitu no 8 līdz 3.

Vissvarīgākais secinājums no fermionu kvantu mehāniskā stāvokļa anti-simetrijas ir *Pauli princips*: viens un tas pats stāvoklis nevar iet reizinājumā (65) vairāk nekā vienai daļiņai, jo tas automātiski anulē atbilstošo anti-simetrisko kombināciju. Fizikāli tas nozīmē, ka divi elektroni *nevar aizņemt vairāk nekā vienu stāvokli*.

Pauli princips un zonu striktūra ir cietveilu teorijas principi, kas ļauj pareizi aprakstīt ar elektronu kustību saistītas kristālisko vielu (metālu, dielektriķu un pusvadītāju) īpašības.