ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΦΟΡΜΑΛΙΣΜΟΥ - ΘΕΜΕΛΙΩΣΙΣ

Ἀρχίσαμε τήν "ἀνάπτυξη" τῆς κβαντικῆς θεωρίας ἀπ' εὐθείας ἀπό τήν ἐξίσωση τοῦ Schrödinger τήν ὁποία καί ἐφαρμόσαμε σέ διάφορα συστήματα-πρότυπα: λύσαμε τό φρέαρ δυναμικοῦ ἀπείρων τοιχωμάτων, τό φρέαρ κυκλικοῦ δυναμικοῦ, τήν κίνηση σωματιδίου ἐπί σφαίρας (σφαιρικό-σταθερό δυναμικό), τόν ἁρμονικό ταλαντωτή καί τέλος τήν κίνηση σωματιδίου σέ σφαιρικό δυναμικό καί εἰδικώτερα τ δυναμικοῦ Coulomb. Ἀπό τά προβλήματα αὐτά ἀποκτήσαμε κάποια ἐμπειρία, εἴδαμε τήν ἐπίδραση τῶν φυσικῶν καί μαθηματικῶν περιορισμῶν ἐπί τῶν ἰδιοσυναρτήσεων "ψ" τῶν προβλημάτων καθώς καί ἐπί τῶν ἰδιοτιμῶν "E". Ἀλλά δέν εἴδαμε πού ἀλλοῦ μπορεῖ νά μᾶς χρησιμεύση ἡ ψ, τί ἄλλο δηλ. μποροῦμε νά κάνουμε μέ τίς ἰδιοσυναρτήσεις ἤ τί εἴδους πληροφορία μᾶς παρέχει ἐν γένει. Αὐτό θά τό κάνουμε στό κεφάλαιο αὐτό μαζί μέ τήν ἀνάπτυξη ὁρισμένων θεωρημάτων καί τήν εἰσαγωγή "ὑποθέσεων" ἀπαραιτήτων στήν περαιτέρω ἀνάπτυξη τῆς κβαντικῆς φυσικῆς χημείας.

Παριστοῦμε μέ $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N)$ τήν χρονικῶς ἀνεξάρτητη "κυματοσυνάρτηση". <u>Ὑποθέτουμε</u> ὅτι ἡ συνάρτησις αὐτή περιγράφει <u>πλήρως</u> τό ὑπό ἐξέτασιν σύστημα ("δόγμα" Bohr). Παρά τίς ἀντιρρήσεις πολλῶν ἡ ὑπόθεσις αὐτή φαίνεται ὅτι ἀντέχει στόν χρόνο, δηλ. στά μέχρι τώρα πειραματικά ἀποτελέσματα. Ἡ συνάρτησις "συνοδεύεται" ἀπό σειρά κβαντικῶν ἀριθμῶν οἱ ὁποῖοι κβαντικοί ἀριθμοί ἀντιστοιχοῦν στάς "σταθεράς κινήσεως" τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς καί οἱ ὁποῖοι ἀπορρέουν ἀπό τίς διάφορες "συμμετρίες" τοῦ προβλήματος, $\psi_{NKLM\ldots}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N)$. Οἱ κβαντικοί ἀριθμοί κατά κάποιο τρόπο ἀποτελοῦν καί τόν "σκληρό πυρῆνα" τῆς πληροφορίας τῶν ὁποίων φορεύς ἡ συνάρτησις. Γιά τόν λόγο αὐτό, ὅπως ἤδη ἀναφέραμε, εἰσάγουμε τόν συμβολισμό

$$\psi_{NKLM\ldots} \dashrightarrow |NKLM\ldots\rangle \qquad (1)$$

Τό σύμβολο $|\ \ \rangle$ παριστᾶ μία "κατάσταση" τοῦ συστήματος (ὀνομάζεται καί "ket") τό δέ "περιεχόμενό" του περιγράφει ὅλα τά θεμελιώδη χαρακτηριστικά τοῦ ἀντίστοιχου συστήματος.
Εἰσάγουμε ἐπίσης τόν συμβολισμό

$$\int d\upsilon\, f_m^* \hat{A} f_n \equiv \langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle \equiv \langle m|\hat{A}|n\rangle \equiv A_{mn} \qquad (2)$$

Σημειώσατε τόν τρόπο μέ τό ὁποῖο συμβολίζουμε τό συζυγές στόν καινούργιο συμβολισμό. Στήν σχέση (2) καί οἱ τέσσερεις συμβολισμοί εἶναι ἀπολύτως ἰσοδύναμοι καί ἀπό ἐδῶ καί στό ἑξῆς θά χρησιμοποιοῦμε ἐλεύθερα ὅποιον μᾶς διευκολύνει. Τό A_{mn} ὀνομάζεται καί μητροστοιχεῖο τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$ ὡς πρός τίς συναρτήσεις $\{f\}_j$. Ἡ ποσότης A_{mn} βέβαια (ἤ ἡ $\langle m|\hat{A}|n\rangle$ ἤ ἡ $\langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle$ ἤ ἡ $\int d\upsilon\, f_m^* \hat{A} f_n$) εἶναι <u>ἀριθμός</u>, ὁ ὁποῖος ἐξαρτᾶται ἀπό τό εἶδος τῶν συναρτήσεων $\{f\}_j$. Ἐάν $\hat{A} = \hat{1}$ ὅπου $\hat{1}$ ὁ μοναδιαῖος τελεστής, ἀπό τήν σχέση (2) ἔχουμε

$$\int d\upsilon\, f_m^* \hat{1} f_n = \int d\upsilon\, f_m^* f_n = \langle f_m|f_n\rangle = \langle m|n\rangle \qquad (2a)$$

Παρατηροῦμε ἐπίσης ὅτι

$$\langle m|n\rangle^* = \langle n|m\rangle \Rightarrow \langle m|m\rangle^* = \langle m|m\rangle$$

Ἄρα ὁ ἀριθμός $\langle m|m\rangle$ (ἤ τό διαγώνιο στοιχεῖο τοῦ μοναδιαίου τελεστή) εἶναι πραγματικός.
Ἐπεκτείνουμε τώρα ὁρισμένες ἰδιότητες τῆς ποσότητος $\langle \,|\, \rangle$ τήν ὁποία ἔχεις "πραγματώσαμε" μέ τό ὁλοκλήρωμα, ἐξ. (2)

(i) $\langle f|f\rangle \geq 0$. Μηδέν τότε καί μόνον τότε ἐάν $f=0$

(ii) $\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*$

(iii) $\langle f|g_1+g_2\rangle = \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle$

(iv) $\langle \alpha f|g\rangle = \alpha^*\langle f|g\rangle$

(v) $\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle \geq |\langle f|g\rangle|^2$

Ἡ (v) εἶναι ἡ ἀνισότης Schwartz· τό σημεῖο τῆς ἰσότητος ἰσχύει μόνον στήν περίπτωση ὅπου $f=\lambda g$, λ σταθερά. Οἱ ἰδιότητες (i)—(iv) εἶναι προφανεῖς καί εἶναι ἄμεση ἀπόρροια τοῦ ὁρισμοῦ (2)
Οἱ τελεστές τούς ὁποίους συναντᾶμε στήν κβαντική Φυσική-Χημεία εἶναι συνήθως γραμμικοί, δηλ. τελεστές οἱ ὁποῖοι πληροῦν τίς ἐξ. (3) καί (4)

$$\hat{A}[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x)+\hat{A}g(x) \qquad (3)$$

$$\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x) \qquad (4)$$

ὅπου c σταθερά πραγματική ἤ μιγαδική
Γραμμικοί τελεστές π.χ. εἶναι ἡ πρᾶξις τῆς παραγωγίσεως $\frac{d}{dx}$ (ἤ $\frac{\partial}{\partial x}$) καί κατ' ἐπέκτασιν κάθε δύναμις τῆς παραγώγου ($\frac{d^N}{dx^N}$), ἡ ὁλοκλήρωσις $\int$ ἤ ἄθροισις Σ, ὁ

πολλαπλασιασμός ἐπί κάποια συνάρτηση κ.τ.λ. †.
Μή γραμμικοί τελεστές, ἡ πρᾶξις ὑψώσεως σέ δύναμη ἀκεραία ἤ μή π.χ. $\sqrt{\ }$, ὁ λογάριθμος†, ἡ πρᾶξις τῆς συζυγίας (*), ἡ πρᾶξις τοῦ παραγοντικοῦ (!) κ.τ.λ.].

Ὁ ὑπολογισμός τώρα τῆς <u>μέσης</u> τιμῆς ἑνός φυσικοῦ μεγέθους γίνεται κατά τά γνωστά, εἴτε ἀπό τήν ἄθροιση τῶν ἐπί μέρους μεγεθῶν καί διαιρέσεως διά τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ τῶν μετρήσεων (ἐάν πρόκειται περί πειραματικῶν δεδομένων), εἴτε χρησιμοποιῶντας τήν ἀντίστοιχη συνάρτηση κατανομῆς πολλαπλασιασμένη μέ τό συναρτησιακό μέγεθος τοῦ ὁποίου τήν μέση τιμή ζητᾶμε καί ὁλοκληρώνοντας στό πεδίο τιμῶν ὁρισμοῦ τῆς συναρτήσεως κατανομῆς. Ἐάν π.χ. ζητᾶμε τήν μέση τιμή $\bar{f}$ τοῦ φυσικοῦ μεγέθους $f(x)$, ὅπου ἡ μεταβλητή x ἔχει κάποιο πεδίο ὁρισμοῦ Δx, τότε

$$\bar{f} = \int_{\Delta x} dx\, \rho(x) f(x) \qquad (5)$$

ὅπου ρ ἡ συνάρτησις κατανομῆς. Ἡ ρ προκύπτει εἴτε πειραματικῶς εἴτε θεωρητικῶς ἤ ἁπλῶς τήν ὑποθέτουμε λόγω ἐμπειρίας. Προφανῶς ἡ μέση τιμή σταθερᾶς c πρέπει νά εἶναι ἡ ἴδια ἡ σταθερά

$$\bar{c} = \int_{\Delta x} dx\, \rho(x)\, c = c \quad \text{ἤ},$$

$$\int_{\Delta x} dx\, \rho(x) = 1 \qquad (6)$$

ἤ διαφορετικά ἐάν θέλουμε ἡ συνάρτησις $\rho(x)$ νά πληροῖ τίς προϋποθέσεις "κατανομῆς"

$$0 \leq \rho(x) \leq 1 \qquad (6α)$$

ἐντός τοῦ Δx.

Στην κβαντική φυσική τον ρόλο της ρ τον αναλαμβάνει τό τετράγωνο τοῦ μέτρου της $\underline{\Psi}(x,t)$ (Γιά λόγους απλότητος μέ x συμβολίζουμε τίς οποιεσδήποτε μεταβλητές της $\underline{\Psi}$). Ἔτσι παραδεχόμαστε ή "αναμενόμενη" τιμή τοῦ τελεστοῦ θέσεως x, $\langle x\rangle$ υπολογίζεται από

$$\langle x\rangle=\int_{\Delta x} dx\,|\underline{\Psi}(x,t)|^2\,\hat{x} \qquad (7)$$

Ἐάν αντί της $\langle x\rangle$ ζητᾶμε τήν αναμενόμενη τιμή συναρτήσεως f (μέ τήν προϋπόθεση ότι ή f τηρεί ορισμένους μαθηματικούς περιορισμούς "καλής συμπεριφορᾶς") γράφουμε

$$\langle f\rangle=\int_V dv\,|\underline{\Psi}(x,t)|^2 f(x) \qquad (7a)$$

ἤ

$$\langle f\rangle=\int_V dv\,\underline{\Psi}^*(x,t)\,f(x)\,\underline{\Psi}(x,t) \qquad (8)$$

ὅπου V τό πεδίον ὁρισμοῦ της ολοκληρώσεως. Προφανῶς οἱ σχέσεις (7a) καί (8) δέν διαφέρουν ἀλλά τά πράγματα ἀλλάζουν ἐάν ἀντί της f ἔχουμε τελεστή $\hat{A}$ ἤ συνάρτηση τελεστοῦ, $F(\hat{A})$. Τότε κατ' αναλογίαν μέ τήν (8) ἡ αναμενόμενη τιμή τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$ εἶναι

$$\langle A\rangle=\int_V dv\,\underline{\Psi}^*(x,t)\,\hat{A}\,\underline{\Psi}(x,t) \quad ἤ$$

$$\langle F(A)\rangle=\int_V dv\,\underline{\Psi}^*(x,t)\,F(\hat{A})\,\underline{\Psi}(x,t) \qquad (9)$$

Μέ τά νέα σύμβολα τά ὁποία εἰσάγαμε προηγουμένως οἱ (9) γράφονται

$$\langle A\rangle=\langle\underline{\Psi}(x,t)|\,\hat{A}\,|\underline{\Psi}(x,t)\rangle \quad καί$$

$$\langle F(A)\rangle=\langle\underline{\Psi}(x,t)|\,F(\hat{A})\,|\underline{\Psi}(x,t)\rangle \qquad (10)$$

Προσέξτε τόν συμβολισμό $\langle\ \rangle$ της αναμενόμενης τιμής, π.χ. του τελεστού $\hat{A}$: $\langle A\rangle$ δίχως τό σημείο ^ επί τού A · ό λόγος είναι ότι η αναμενόμενη τιμή είναι πλέον αριθμός, δηλ. παριστά τήν αριθμητική τιμή του "φυσικού" μεγέθους τό όποιο αντιπροσωπεύει ό $\hat{A}$ (Τό εάν όλα τά φυσικά μεγέθη έχουν αντίστοιχους τελεστές καί τί είδους (μαθηματικώς) είναι ή πρέπει νά είναι αυτοί οί τελεστές αυτό είναι κάτι διαφορετικό)

Εάν έχουμε νά κάνουμε μέ στάσιμες καταστάσεις, δηλ. καταστάσεις της μορφής

$$\underline{\Psi}(x,t)=\psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

καί ό τελεστής $\hat{A}$ είναι χρονικώς ανεξάρτητος, τότε σύμφωνα μέ τις (10)

$$\langle A\rangle = \langle \underline{\Psi}(x,t)|\hat{A}|\underline{\Psi}(x,t)\rangle = \langle\psi(x)|\hat{A}|\psi(x)\rangle \qquad (11)$$

Στό σημείο αυτό ίσως θά έπρεπε νά πούμε ότι προηγούμενες σχέσεις ως ~~πρός~~ τήν αναμενόμενη τιμή ισχύουν υπό τήν προϋπόθεση ότι η $\underline{\Psi}(x,t)$ είναι κανονικοποιημένη, διαφορετικά διαιρούμε τό ολοκλήρωμα μέ τό μέγεθος $\langle\underline{\Psi}(x,t)|\underline{\Psi}(x,t)\rangle$

Άς κάνουμε μία τετριμμένη εφαρμογή· ποιά είναι η μέση τιμή του τελεστού $\hat{\mathcal{H}}$; Έχουμε

$$\hat{\mathcal{H}}\psi=E\psi$$

άρα

$$\langle\mathcal{H}\rangle=\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle=E\langle\psi|\psi\rangle=E.$$

Ποιά είναι η αναμενόμενη τιμή των ποσοτήτων x καί p_x στό φρέαρ δυναμικού απείρων τοιχωμάτων μιάς διαστάσεως; Θεωρούμε τήν θεμελιώδη κατάσταση, $N=1$

$$\langle x\rangle = \int_0^L dx \left(\sqrt{\tfrac{2}{L}}\sin\tfrac{\pi}{L}x\right)^* \hat{x}\sqrt{\tfrac{2}{L}}\sin\tfrac{\pi}{L}x = \frac{L}{2}$$ καί

$$\langle p_x\rangle = \int_0^L dx\, \psi^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x) = \hbar/i\int_0^L dx\, \psi^*(x)\frac{d}{dx}\psi(x)$$

$$= \hbar/i\int_0^L \tfrac{1}{2}\, d\left(\psi(x)\psi(x)\right) = \hbar/2i\ \psi(x)^2\Big|_0^L = 0 \qquad \dagger$$

λόγω ὁριακῶν συνθηκῶν $\psi(0)=\psi(L)=0$. Παρατηροῦμε ὅτι τὸ τελευταῖο ἀποτέλεσμα εἶναι ἀνεξάρτητο τῆς ἀναλυτικῆς ἐκφράσεως τῆς συναρτήσεως $\psi(x)$ ἐξαρτᾶται δέ μόνον ἀπό τις ὁριακές συνθῆκες.

Ὁρίζουμε τώρα τόν <u>μεταθέτη</u> τῶν τελεστῶν $\hat{A},\hat{B}$ ἀπό τήν σχέση

$$[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \qquad (12)$$

Ὁ μεταθέτης $[\hat{A},\hat{B}]$ εἶναι ἐν γένει διάφορος τοῦ μηδενός (Θά ὀνομάζουμε <u>ἀντιμεταθέτη</u> τήν ποσότητα

$$\{\hat{A},\hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A} \qquad (13))$$

Παραθέτουμε ὁρισμένες ἰδιότητες τοῦ μεταθέτη οἱ ὁποῖες ἀπορρέουν ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ (12)

(i) $[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{B},\hat{A}]=0$

(ii) $[\alpha\hat{A},\hat{B}]=\alpha[\hat{A},\hat{B}]$ ὅπου α σταθερά

(iii) $[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$

(iv) $[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}+\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]$

(v) $[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$ ‡

(vi) $[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0$

π.χ. $[x,\hat{p}_x] = [x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}] = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\, x\right)$

$$= \frac{\hbar}{i}\left(\cancel{x\frac{\partial}{\partial x}} - \cancel{x\frac{\partial}{\partial x}} - 1\right) = i\hbar$$

Γενικότερα
$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \qquad (14)$$
όπου
$$\hat{r}_i = x, y, z \quad \text{καί} \quad \hat{p}_i = \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z \qquad i = 1, 2, 3$$

Οἱ σχέσεις (14) αποτελούν <u>θεμελιώδεις</u> εξισώσεις της κβαντικής μηχανικής. Παρατηρούμε ότι $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = 0$ εάν $\hbar = 0$ όπως καί θά έπρεπε. Άλλες χρήσιμες σχέσεις μεταξύ των (κβαντομηχανικών) τελεστών θέσεως $\hat{r}_i$ καί ορμής $\hat{p}_j$ είναι

$$\left.\begin{aligned}
&[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \qquad i,j = 1,2,3\ (x,y,z)\\
&[\hat{r}_i, \hat{p}^2] = 2i\hbar\,\hat{p}_i\\
&[\hat{p}_i, \hat{p}^2] = 0 \qquad \text{όπου } \hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Οἱ πρώτες των εξ. (15) είναι προφανείς, οἱ δεύτερες αποδεικνύονται πολύ εύκολα μέσω των σχέσεων (iii)–(v) της προηγούμενης σελίδος.

Η στροφορμή $\vec{J} = \vec{r} \times \vec{p}$, ο αντίστοιχος τελεστής είναι
$$\hat{\vec{J}} = \frac{\hbar}{i}\, \vec{r} \times \nabla$$
ή
$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad (16)$$
κ.τ.λ. κυκλικώς

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των μεταθετών αποδεικνύεται ότι

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$$
$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x$$
$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y \quad \text{ή}$$

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \hat{J}_k \qquad (i,j,k) = (x,y,z) \qquad (14)$$

Η (14) είναι ισοδύναμη με την

$$[\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}}] = i\hbar \hat{\vec{J}} \qquad (14\alpha)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \qquad i = x, y, z \qquad (15)$$

(Η σχέσις (14) πολλές φορές διευκολύνει να γράφεται με την μορφή

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k \qquad (14\beta)$$

όπου

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{όταν οι } i,j,k \ (=1,2,3) \text{ είναι σε κυκλική διάταξη.} \\ -1 & \text{οι } i,j,k \text{ σε μη κυκλική διάταξη} \\ 0 & \text{όταν δύο (ή τρεις!) δείκτες είναι ίδιοι.} \end{cases}$$

)

c Ερμιτειανοί τελεσταί. Θα χρειαστούμε ο ένας μάλλον πιο αυστηρό ορισμό του Ερμιτειανού τελεστού. Υποθέτομε ότι ο $\hat{A}$ είναι γραμμικός τελεστής ο οποίος αντιπροσωπεύει κάποιο φυσικό μέγεθος, μία "παρατηρησίμη ποσότητα". Η μετρούμενη τιμή της εν λόγω παρατηρησίμης ποσότητος σύμφωνα με την σχέση (11) εἶναι

$$\langle A\rangle = \int_V dv\, \Psi^* \hat{A}\, \Psi \quad , \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

Θεωρεῖται "φυσικό" ν' ἀπαιτήσουμε οἱ τιμές $\langle A\rangle$ νά εἶναι πραγματικές, δηλ.

$$\langle A\rangle^* = \langle A\rangle \quad . \tag{16}$$

Ἄρα ἡ προηγούμενη σχέσις γράφεται

$$\int_V dv\, \Psi^* \hat{A}\, \Psi = \int_V dv\, (\hat{A}\Psi)^* \Psi \tag{17}$$

Ἀπό τήν (17) εὔκολα ἀποδεικνύεται ὅτι

$$\int_V dv\, \Phi^* \hat{A}\, \chi = \int_V dv\, (\hat{A}\Phi)^* \chi \tag{17a}$$

ὅπου Φ, χ συναρτήσεις ἐντός τοῦ πεδίου ὁρισμοῦ τοῦ $\hat{A}$. Ἡ σχέσις (17) ἤ (17a) ἀποτελοῦν καί τό <u>ὁρισμό</u> τοῦ Ἑρμιτιανοῦ τελεστοῦ. Ἀντιστρόφως ἐάν ἰσχύει ἡ (17a) (καί τότε προφανῶς ἡ (17)), ἐάν δηλ. ὁ τελεστής εἶναι Ἑρμιτιανός τότε οἱ ἀναμενόμενες τιμές τοῦ $\hat{A}$ εἶναι πραγματικές, δηλ. ἰσχύει ἡ ἐξ. (16). Χρησιμοποιῶντας τόν συμβολισμό bracket ($|\ \rangle$ = ket , $\langle\ |$ = bra $\langle\ |\ \rangle$ = bracket) ἡ (17a) γράφεται

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A}\varphi_i | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A}\varphi_i \rangle^* = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \tag{18}$$

μέ τήν προϋπόθεση βέβαια ὅτι ὁ $\hat{A}$ εἶναι Ἑρμιτιανός. Θ' ἀποδείξουμε τώρα ὁρισμένα θεωρήματα τά ὁποῖα ἀφοροῦν Ἑρμιτιανούς τελεστές

Θ1. "Οἱ ἰδιοτιμές Ἑρμιτιανοῦ τελεστοῦ εἶναι πραγματικοί ἀριθμοί".

Προφανώς τό Θ1 εἶναι ἄμεση ἀπόρροια τῆς (16), δηλ. τῆς σχέσεως ἡ ὁποία ὁρίζει τόν Ἑρμιτειανό τελεστή. Ἔχουμε

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \qquad (19)$$

Ἔστω τώρα $\hat{A}\varphi_i = \lambda_i \varphi_i$ ὅπου $\{\lambda_i\}$ ἰδιοτιμές καί $\{\varphi_i\}$ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{A}$. Λόγω τῆς ἐξισώσεως ἰδιοτιμῶν ἡ (19) γράφεται

$$\langle \varphi_i | \lambda_i \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | \lambda_i \varphi_i \rangle^* \quad \text{ἤ}$$

$$\lambda_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \lambda_i^* \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \quad \text{ἤ}$$

$$(\lambda_i - \lambda_i^*) \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

Ἀλλά ἐπειδή πάντοτε $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \geq 0$ μέ τό σημεῖο τῆς ἰσότητος νά ἰσχύη μόνον ἐάν $\varphi_i = 0$ καί ἐπειδή $\varphi_i = 0$ ἀποκλείεται ἀπό φυσική ἰδιοσυνάρτηση, συμπεραίνουμε ὅτι $\lambda_i = \lambda_i^*$, ἤ ὅτι οἱ ἰδιοτιμές Ἑρμιτειανοῦ τελεστοῦ εἶναι πραγματικές.

Θ2. "Οἱ ἰδιοσυναρτήσεις Ἑρμιτειανοῦ τελεστοῦ εἶναι, ἤ εἶναι πάντοτε δυνατόν νά ἐπιλεγοῦν, ὀρθογώνιες μεταξύ τους".

Ἔχουμε

$$\hat{A}\varphi_1 = \lambda_1 \varphi_1$$
$$\hat{A}\varphi_2 = \lambda_2 \varphi_2$$ ἤ μέ τόν συμβολισμό bracket

$$\left.\begin{aligned} &\hat{A}|\varphi_1\rangle = \lambda_1 |\varphi_1\rangle \\ \text{καί} \quad &\hat{A}|\varphi_2\rangle = \lambda_2 |\varphi_2\rangle \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

ὅπου $\hat{A}$ Ἑρμιτειανός. Θέλουμε νά δείξουμε ὅτι

$$\int_V dv\, \varphi_1^* \varphi_2 = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0 \qquad (21)$$

Χρησιμοποιώντας τὴς (20) παίρνουμε

$$\langle \varphi_1 | \hat{A} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \hat{A} | \varphi_1 \rangle^*$$

ἤ

$$\lambda_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle^* = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$
$$= \lambda_1 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

λόγω Θ1. Ἄρα

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0 \qquad (22)$$

Ἀπὸ τὴν (22) ἐὰν $\lambda_2 \neq \lambda_1$, ἐὰν δηλ. <u>δὲν</u> ἔχουμε ἐκφυλισμό $\Rightarrow \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$. Ἐδείχθη δηλ. τὸ θεώρημα στὴν περίπτωση ὅπου <u>δὲν</u> ἔχουμε ἐκφυλισμό. Διότι στὴν περίπτωση ἐκφυλισμοῦ $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, ὅπου λ ἡ κοινὴ ἰδιοτιμὴ στὶς (γραμμικῶς) ἀνεξάρτητες ἰδιοσυναρτήσεις φ_1, φ_2 τότε δὲν ὑπάρχει λόγος γενικῆς ἰσχύος τῆς (21). Ἔστω λοιπὸν ὅτι

$$\left.\begin{aligned} \hat{A}\varphi_1 &= \lambda \varphi_1 \\ \text{καὶ} \quad \hat{A}\varphi_2 &= \lambda \varphi_2 \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

δηλ. ἔχουμε ἐκφυλισμὸ τάξεως $g = 2$. Ὁ ἐκφυλισμὸς μᾶς ἐπιτρέπει νὰ πάρουμε γραμμικοὺς συνδυασμοὺς μεταξὺ τῶν ἐκφυλισμένων ἰδιοσυναρτήσεων, ἔτσι ὥστε οἱ καινούργιες ἰδιοσυναρτήσεις νὰ εἶναι ὀρθογώνιες μεταξύ τους. Στὴν προκειμένη περίπτωση ὅπου $g = 2$ γράφουμε

$$\begin{aligned} f &= \varphi_1 + c\varphi_2 \\ \chi &= \varphi_2 \end{aligned} \qquad (24)$$

ὅπου c παράμετρος. Προφανῶς ἡ συνάρτησις f εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{A}$ μέ ἰδιοτιμή λ. Ἀπαιτοῦμε τώρα τήν ἰσχύ τῆς

$$\int dv\, \chi^* f = \langle \chi | f \rangle = 0 \quad \text{ἤ}$$

$$\langle \varphi_2 | \varphi_1 + c\varphi_2 \rangle = 0 \Rightarrow \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 0$$

καί

$$c = \frac{-\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle} \tag{25}$$

Οἱ καινούργιες ἰδιοσυναρτήσεις

$$\left.\begin{aligned} f &= \varphi_1 - \frac{\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle}\varphi_2 \\ \chi &= \varphi_2 \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

εἶναι ὀρθογωνικές. Ἡ διεργασία αὐτή μπορεῖ νά συνεχισθῇ ἀνεξαρτήτως ἀριθμοῦ ἰδιοσυναρτήσεων καί ὀνομάζεται "ὀρθογωνιοποίησις κατά Schmidt". Ἀκολούθως οἱ ὀρθογωνικές συναρτήσεις κανονικοποιοῦνται, π.χ. οἱ (26) μέ ἀποτέλεσμα νά διαθέτουμε ἕνα σύνολο ὀρθοκανονικῶν πλέον ἰδιοσυναρτήσεων (ὡς παραδείγματα ἔχουμε ὅλες τίς ἰδιοσυναρτήσεις ἀπό τήν λύση τῶν προηγουμένων προβλημάτων διότι ὅλα τά προβλήματα ἰδιοτιμῆς τά ὁποῖα θεωρήσαμε εἶχανε τελεστές Ἑρμιτιανούς). Ἄρα τό θεώρημα Θ2 γενικεύεται ὡς ἑξῆς

Θ2'. "Οἱ μεταξύ των ἀνεξάρτητες ἰδιοσυναρτήσεις Ἑρμιτιανοῦ τελεστοῦ εἶναι πάντοτε ὀρθοκανονικές".

"Πλῆρες" σύνολο συναρτήσεων. Ἄς ἀρχίσουμε μ' ἕνα ἁπλό παράδειγμα. Ἔστω καρτε-

Σύμφωνα μέ τήν προηγούμενη ανάλυση ἐάν τό πρόβλημά μας παρουσιάζη ἐκφυλισμό, δηλ. τό πρόβλημα ἰδιοτιμῆς εἶναι

$\hat{A}\phi_{\mu i} = \lambda_\mu \phi_{\mu i}$, $i=1,2,\dots g_\mu$ ὅπου g_μ ὁ βαθμός ἐκφυλισμοῦ τῆς καταστάσεως μ τό γινόμενο $\langle\phi_{\mu i}|\phi_{\mu j}\rangle$, $i,j=1,2\dots g_\mu$ καί $i\neq j$ εἶναι γενικῶς $\neq 0$.

Δοθέντος τώρα τοῦ συνόλου τῶν γραμμικῶς ἀνεξαρτήτων συναρτήσεων $\{\phi_{\mu i}\}_{i=1}^{g_\mu}$ μποροῦμε νά τίς μετατρέψουμε σέ σύνολο ὀρθογωνικῶν συναρτήσεων ἰσοδύναμο μαθηματικῶς ὡς πρός τό προηγούμενο. Αὐτό μπορεῖ εὔκολα νά γίνη, π.χ. μέ τήν μέθοδο κατά Schmidt, ἐκμεταλλευόμενοι τό γεγονός ὅτι γραμμικός συνδυασμός τῶν $\{\phi_{\mu i}\}_1^{g_\mu}$ εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{A}$ μέ τήν αὐτή ἰδιοτιμή λ_μ. Ἄς δοῦμε λοιπόν τήν μέθοδο Schmidt λεπτομερέστερα. Ἔστω κατ' ἀρχάς ὅτι ὁ βαθμός ἐκφυλισμοῦ g_μ τῆς καταστάσεως μ ὅτι εἶναι 2, $g_\mu = 2$:

$$\hat{A}\phi_{\mu 1} = \lambda_\mu \phi_{\mu 1}, \quad \hat{A}\phi_{\mu 2} = \lambda_\mu \phi_{\mu 2}.$$

Γενικῶς $\langle\phi_{\mu 1}|\phi_{\mu 2}\rangle \neq 0$.

Ὑποθέτουμε ὅτι οἱ συναρτήσεις $\phi_{\mu 1}, \phi_{\mu 2}$ εἶναι κανονικοποιημένες δηλ. $\langle\phi_{\mu i}|\phi_{\mu i}\rangle = 1$, $i=1,2$. Ἡ μέθοδος κατά Schmidt συνίσταται στό νά πάρουμε γραμμικούς συνδυασμούς μεταξύ τῶν συναρτήσεων φ καί κατόπιν νά ἐπιλέξουμε ἔτσι τούς συντελεστές τῶν γραμμικῶν συνδυασμῶν τῶν καινούργιων συναρτήσεων, οὕτως ὥστε οἱ καινούργιες συναρτήσεις νά εἶναι ὀρθογωνικές μεταξύ τους. Τό καινούργιο σύνολο ὀρθογωνικῶν συναρτήσεων κανονικοποιεῖται κατόπιν κατά τά γνωστά. Στό παράδειγμά μας τῶν δύο συναρτήσεων γράφουμε

$$\underbrace{\varphi_{\mu 1}}_{\text{καινούργια}} = \underbrace{\phi_{\mu 1}}_{\text{παληά}} \qquad \text{(i)}$$

Ἐδῶ δηλαδή ἀλλάξαμε τό ὄνομα τῆς $\phi_{\mu 1}$ (τό γιατί θά φανῆ στά ἀμέσως ἑπόμενα). Ἡ ἑπομένη συνάρτησις, ἡ ὁποία σχετικῶς θά ὀνομασθῆ $\varphi_{\mu 2}$ ἐπιλέγεται ὡς ἑξῆς:

$$\varphi'_{\mu 2} = \phi_{\mu 2} + C\varphi_{\mu 1} \qquad (\mathrm{II})$$

($\varphi_{\mu 2}$ θά ὀνομασθῆ ἡ κανονικοποιημένη $\varphi'_{\mu 2}$, $\varphi_{\mu 2} = N\varphi'_{\mu 2}$). Ἡ σταθερά C θά ἐπιλεγῆ οὕτως ὥστε

$$\langle \varphi_{\mu 1} | \varphi'_{\mu 2} \rangle = 0$$

ἤ

$$\langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} + C\varphi_{\mu 1} \rangle = 0 \Rightarrow \langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle + C\underbrace{\langle \varphi_{\mu 1} | \varphi_{\mu 1} \rangle}_{1} = 0$$

Ἄρα $\quad C = -\langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle$, ἑπομένως

$$\varphi'_{\mu 2} = \phi_{\mu 2} - \langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle \varphi_{\mu 1}$$

ἤ

$$|\varphi'_{\mu 2}\rangle = |\phi_{\mu 2}\rangle - |\varphi_{\mu 1}\rangle\langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle \qquad (\mathrm{III})$$

Ἡ $|\varphi'_{\mu 2}\rangle$ εἶναι ὀρθογωνική πρός $\phi_{\mu 1} = \varphi_{\mu 1}$ καί συγχρόνως ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{A}$ μέ ἰδιοτιμή λ_μ ὅπως καί ἡ $\varphi_{\mu 1}$. Πράγματι

$$\langle \varphi_{\mu 1} | \varphi'_{\mu 2} \rangle = \langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle - \underbrace{\langle \varphi_{\mu 1} | \varphi_{\mu 1} \rangle}_{1}\langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle = 0$$

Ἐάν τώρα κανονικοποιήσουμε τήν $|\varphi'_{\mu 2}\rangle$ ἔχουμε ὅτι

$$|\varphi_{\mu 2}\rangle = N_{\mu 2}\left\{ |\phi_{\mu 2}\rangle - |\varphi_{\mu 1}\rangle\langle \varphi_{\mu 1} | \phi_{\mu 2} \rangle \right\} \qquad (\mathrm{III}\alpha)$$

Δηλ. τό κανονικόν σύνολον τῶν ἐκφυλισμένων συναρτήσεων $|\phi_{\mu 1}\rangle$, $|\phi_{\mu 2}\rangle$ ἀντικατεστάθη ἀπό τό ὀρθοκανονικόν $|\varphi_{\mu 1}\rangle$, $|\varphi_{\mu 2}\rangle$.
Ἐάν ἑρμηνεύσουμε γεωμετρικά τήν (III) ἀπό τήν $|\phi_{\mu 2}\rangle$ ἀφαιροῦμε τό "μέρος" τῆς $|\varphi_{\mu 1}\rangle$ τό ὁποῖο ἐμπεριέχεται στήν $|\phi_{\mu 2}\rangle$ μέσω τοῦ προβολικοῦ τελεστοῦ $|\varphi_{\mu 1}\rangle\langle \varphi_{\mu 1}|$ ἤ τήν "συνιστώσα" τῆς $|\phi_{\mu 2}\rangle$ στόν "ἄξονα" $|\varphi_{\mu 1}\rangle$

"Ἂς θεωρήσωμε τώρα περισσότερες τῶν δύο συναρτήσεων $\{\phi_{\mu i}\}^{g_\mu}_{i}$. Ἡ συνάρτησις $\varphi_{\mu 3}$ π.χ. γράφεται

$$|\varphi_{\mu 3}\rangle = N_3\left\{|\phi_{\mu 3}\rangle - |\varphi_{\mu 2}\rangle\langle\varphi_{\mu 2}|\phi_{\mu 3}\rangle - |\varphi_{\mu 1}\rangle\langle\varphi_{\mu 1}|\phi_{\mu 3}\rangle\right\}$$

δηλ. ἡ καινούργια συνάρτησις εἶναι ὀρθογωνική ὡς πρὸς τὶς δύο προηγούμενες, τὶς $|\varphi_{\mu 2}\rangle$ καὶ $|\varphi_{\mu 1}\rangle$:

$$\langle\varphi_{\mu 3}|\varphi_{\mu 2}\rangle = \langle\varphi_{\mu 3}|\varphi_{\mu 1}\rangle = 0, \quad \langle\varphi_{\mu 2}|\varphi_{\mu 1}\rangle = 0 \quad \text{καί}$$
$$\langle\varphi_{\mu 3}|\varphi_{\mu 3}\rangle = \langle\varphi_{\mu 2}|\varphi_{\mu 2}\rangle = \langle\varphi_{\mu 1}|\varphi_{\mu 1}\rangle = 1$$

Γενικῶς γιὰ τὴν συνάρτηση $|\varphi_{\mu i}\rangle$ μποροῦμε νὰ γράψωμε

$$|\varphi_{\mu i}\rangle = N_{\mu i}\left\{|\phi_{\mu i}\rangle - \sum_{j=1}^{i-1}|\varphi_{\mu j}\rangle\langle\varphi_{\mu j}|\phi_{\mu i}\rangle\right\} \qquad (IV)$$

ὅπου $\{\phi_{\mu i}\}^{g_\mu}_{i=1}$ τὸ ἀρχικό σύνολο τῶν κανονικοποιημένων συναρτήσεων, $\{\varphi_{\mu i}\}^{g_\mu}_{i}$ τὸ καινούργιο σύνολο τῶν ὀρθοκανονικοποιημένων συναρτήσεων. $N_{\mu i}$ ὁ παράγων κανονικοποιήσεως τῆς συναρτήσεως i τῆς καταστάσεως μ. Ἀναλυτικότερα, εἴχαμε

$$\phi_{\mu 1}, \phi_{\mu 2}, \cdots \phi_{\mu g_\mu} \quad \text{μέ} \quad \langle\phi_{\mu j}|\phi_{\mu j}\rangle = 1, \; j=1,2,\cdots g_\mu \quad \text{καί}$$

$$\langle\phi_{\mu i}|\phi_{\mu j}\rangle \neq 0 \quad \text{ἐν γένει}, \; i,j=1,2\cdots g_\mu$$

Μετὰ τὴν κατὰ Schmidt διεργασία ἔχουμε καὶ πάλι g_μ συναρτήσεις $\varphi_{\mu 1}, \varphi_{\mu 2}, \cdots \varphi_{\mu g_\mu}$ ἀλλά $\langle\varphi_{\mu i}|\varphi_{\mu j}\rangle = \delta_{ij}$, $i,j=1,2,\cdots g_\mu$.
Προφανῶς οἱ καινούργιες συναρτήσεις εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{A}$ μέ τὴν αὐτὴ ἰδιοτιμή λ_μ ὅπως καὶ οἱ $\{\phi_{\mu i}\}^{g_\mu}_{i}$.
Ἡ σχέσις (IV) μπορεῖ νὰ γραφῇ γενικώτερα, ἐὰν ἀναγνωρίσωμε ὅτι οἱ φ εἶναι γραμμικοί συνδυασμοί τῶν ϕ. Ἄρα

$$\varphi_{\mu i} = \sum_{j=1}^{g_\mu} \phi_{\mu j} c_{ji} = (\phi_{\mu 1}\ \phi_{\mu 2} \cdots \phi_{\mu g_\mu}) \begin{pmatrix} c_{1i}\\ c_{2i}\\ \vdots \\ c_{g_\mu i}\end{pmatrix} \qquad (v)$$

ἢ $\varphi_{\mu i} = \vec{\Phi}_\mu \vec{c}_i$ καὶ ἐπιδρώντας ἐξ ἀριστερῶν τῆς $\varphi_{\mu i}$ μὲ τοῦ $\hat{A}$ ἔχομε

$$\hat A \varphi_{\mu i} = \hat A \vec\Phi_\mu \vec c_i = \lambda_\mu \vec\Phi_\mu \vec c_i = \lambda_\mu \varphi_{\mu i}$$ ὅπως καὶ θὰ ἔπρεπε

μὲ $\langle \varphi_{\mu i}|\varphi_{\nu j}\rangle = \delta_{\mu\nu}\delta_{ij}$

$i=1,2,3\cdots g_\mu$, $j=1,2,3\cdots g_\nu$, $g_\mu \neq g_\nu$ γενικῶς

Ἐὰν τώρα ἀναγνωρίζουμε ὅτι γραμμικῶς ἀνεξάρτητες συναρτήσεις εἶναι δυνατὸν νὰ ἀντιστοιχοῦν στὴν αὐτὴ ἰδιοτιμή, μποροῦμε, χάριν ἀπλουστεύσεως νὰ παραλείπουμε τὸν δείκτη τοῦ ἐκφυλισμοῦ καὶ ἀντὶ τῆς

$$\hat A\varphi_{kj} = \lambda_k\varphi_{kj} \quad j=1,2\cdots g_k$$ νὰ γράφουμε

$$\hat A \varphi_k = \lambda_k\varphi_k .$$

Ἐὰν $|\phi\rangle$ τυχοῦσα συνάρτησις στὸν χῶρο τοῦ $\hat A$ ἡ ὁποία μπορεῖ νὰ γραφῆ ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς τῶν $\{\varphi_k\}_{k=1}^{\infty}$, ἔχουμε

$$|\phi\rangle = \sum_{\mu=1}^{\infty} c_\mu|\varphi_\mu\rangle = \sum_{\mu=1}^{\infty}\langle\varphi_\mu|\phi\rangle|\varphi_\mu\rangle = \sum_{\mu=1}^{\infty} |\varphi_\mu\rangle\langle\varphi_\mu|\phi\rangle$$

Ἄρα $$\sum_{\mu=1}^{\infty} |\varphi_\mu\rangle\langle\varphi_\mu| = \hat 1 \qquad (vi)$$

Ἡ (vi) ἡ ὁποία εἶναι ἡ ἀναγκαία καὶ ἱκανὴ συνθήκη πληρότητος συνόλου συναρτήσεων $\{\varphi_\mu\}$ καλεῖται καὶ "φασματοσκοπικὸς διαχωρισμὸς τοῦ μοναδιαίου τελεστοῦ".

στικό σύστημα συντεταγμένων μέ μοναδιαῖα διανύσματα $\hat{e}_x, \hat{e}_y$ καί $\hat{e}_z$ κατά μῆκος τῶν διευθύνσεων x, y καί z ἀντιστοίχως (τό σύμβολο ^ ἀναφέρεται ἐδῶ στό μοναδιαῖο τῶν διανυσμάτων e καί δέν πρέπει νά συγχισθῆ μέ τελεστή). Τά μοναδιαῖα διανύσματα ($\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$) εἶναι μεταξύ τους γραμμικῶς ἀνεξάρτητα, ἐκ κατασκευῆς δηλ. πληροῦν τήν ἰδιότητα τῆς ὀρθοκανονικότητος

$$\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \delta_{ij} \quad (i,j = x,y,z) \qquad (27)$$

καί καλύπτουν "πλήρως" τόν τρισδιάστατο χῶρο. Μέ τήν λέξη "πλήρως" ἐννοοῦμε ὅτι κάθε διάνυσμα $\vec{r}$ τοῦ χώρου αὐτοῦ εἶναι δυνατόν νά γραφῆ ὡς γραμμικός συνδυασμός τῶν θεμελιωδῶν διανυσμάτων $\{\hat{e}_i\}$, $i = x, y, z$.

$$\vec{r} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z \equiv (x, y, z) \qquad (28)$$

Ἀπό τήν (28) καί λόγω τῆς (27) οἱ συνιστῶσες γράφονται καί

$$x = \vec{r}\cdot\hat{e}_x, \quad y = \vec{r}\cdot\hat{e}_y, \quad z = \vec{r}\cdot\hat{e}_z \qquad (29)$$

Ἄρα

$$\vec{r} = (\vec{r}\cdot\hat{e}_x)\hat{e}_x + (\vec{r}\cdot\hat{e}_y)\hat{e}_y + (\vec{r}\cdot\hat{e}_z)\hat{e}_z \qquad (28\alpha)$$

Ἤ

$$\vec{r} = \vec{r}\cdot(\hat{e}_x\hat{e}_x + \hat{e}_y\hat{e}_y + \hat{e}_z\hat{e}_z) = \hat{P}\,\vec{r} \qquad (30)$$

Ὁ τελεστής $\hat{P} = \hat{e}_x\hat{e}_x + \hat{e}_y\hat{e}_y + \hat{e}_z\hat{e}_z$ δρᾶ ἐπί τοῦ $\vec{r}$ (ἐδῶ μέ τήν πράξη $\cdot$) καί δίνει πίσω τό $\vec{r}$. Ἐπίσης $\hat{P}\hat{P} = \hat{P}$. Ἡ τελευταία ἰδιότης χαρακτηρίζει τό $\hat{P}$ ὡς "προβολικό" τελεστή. Ὅμως ἐδῶ μᾶς ἐνδιαφέρει κυρίως ἡ ἰδιότης (28), ἡ ἱκανότης δηλ. γραφῆς τοῦ $\vec{r}$, τοῦ αὐθαίρετου $\vec{r}$, ὡς γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν θεμελιωδῶν διανυσμάτων $\{\hat{e}_i\}$ μέ κατάλληλους συντελεστές οἱ ὁποῖοι δίνονται ἀπό τίς (29). Ἡ ἰδιότης (28) "ἔχει τεράστια σημασία στήν κβαντική χημεία ἀλλά καί γενικότερα στήν φυσική.

Ἐάν διαστείλουμε τά σταθερά, μοναδιαῖα διανύσματα $\{\hat{e}_i\}$ σέ συναρτήσεις $\{\varphi_i\}_i^{N\to\infty}$ καί θεωρήσουμε ὅτι ἔχουμε χῶρο "συναρτησιακό" διαστάσεων N (τό N εἶναι δυνατόν ὑπό συνθῆκες νά τείνει πρός τό ∞), δηλ. ἔχουμε N γραμμικῶς ἀνεξάρτητες συναρτήσεις ὀρθοκανονικές μεταξύ τους, $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$ τότε ξέρουμε ὅτι

"οἱ συναρτήσεις $\{\varphi_i\}_i^{N\to\infty}$ ἀποτελοῦν πλῆρες σύνολον· ἡ αὐθαιρέτου συναρτήσεως f ἐντός τοῦ πεδίου ὁρισμοῦ τῶν $\{\varphi_i\}$, εἶναι δυνατόν νά γραφεῖ ὡς γραμμικός συνδυασμός τῶν $\{\varphi_i\}_i^N$:

$$f=\sum_{i=1}^{N\to\infty} c_i\varphi_i \quad " \qquad (31)$$

ὅπου c_i κατάλληλοι συντελεστές. Ἡ ἀναλογική ἐπέκταση τῶν (28)–(31) εἶναι προφανής: στήν θέση τοῦ χώρου τῶν 3 διαστάσεων ἔχουμε χῶρο N διαστάσεων, στήν θέση τῶν θεμελιωδῶν διανυσμάτων $\{\hat{e}_i\}$ ἔχουμε τίς συναρτήσεις $\{\varphi_i\}$, στήν θέση τῆς πράξεως · τοῦ ἐσωτερικοῦ γινομένου ἐπιλέξαμε τήν πράξη $\langle\,|\,\rangle$ τήν ὁποία ἤδη ἔχουμε πραγματευθεῖ μέ [illegible]. Δέν θά θέλαμε ὅμως νά ὑπερτονίσουμε τίς ὁμοιότητες τῆς (31) μέ τήν (28).

Ἡ σχέσις (31) ἀποτελεῖ τό "βάθρο" τῆς ὑπολογιστικῆς-θεωρητικῆς χημείας καί ἐφαρμογές της θ' ἀποτελέσουν πλῆθος. Ἤδη ἔχουμε συναντήσει ἀρκετά πλήρη σύνολα συναρτήσεων, π.χ. τό πλῆρες σύνολο τῶν σφαιρικῶν ἁρμονικῶν, σ. 51 ἑξ. (41γ).

Θεμελιώδης Ὑπόθεσις. " Οἱ ἰδιοσυναρτήσεις γραμμικοῦ Ἑρμιτειανοῦ τελεστοῦ ἀποτελοῦν πλῆρες σύνολον".

Ἐὰν δηλ. $\hat{A}\varphi_i = \lambda_i \varphi_i$ ἢ ἂν λάβωμε ὑπ' ὄψιν μας καὶ τὸν ἐκφυλισμό

$$\hat{A}\varphi_{ij} = \lambda_i \varphi_{ij} \qquad (j=1,2,\dots g)$$

οἱ ἰδιοσυναρτήσεις $\{\varphi_{ij}\}$ μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς ἀντὶ οἱασδήποτε συναρτήσεως f, μὲ τὴν προϋπόθεση ὅτι ἡ f πληροῖ τὶς αὐτὲς ὁριακὲς συνθῆκες μὲ τὶς $\{\varphi_{ij}\}_{ij}$. Παρατηροῦμε ὅτι ἡ προηγουμένη ἰδιότης τοῦ Ἑρμιτειανοῦ τελεστοῦ διατυπώθηκε ὡς ἀξίωμα καὶ ὄχι ὡς θεώρημα καὶ αὐτὸ διότι δὲν φαίνεται νὰ ἔχῃ ἀποδειχθῆ γενικῶς. Τώρα λόγῳ τοῦ θεωρήματος Θ(2) οἱ συναρτήσεις $\{\varphi_{ij}\}$ εἶναι καὶ ὀρθοκανονικές. Ἂς ξεκινήσουμε λοιπὸν τὴν σχέση (31), γράφουμε

$$|f\rangle = \sum_j c_j |\varphi_j\rangle \qquad (31a)$$

Ἐὰν πολλαπλασιάσουμε τὴν (31a) ἐξ ἀριστερῶν μὲ τὴν φ_i^* καὶ ὁλοκληρώσουμε, παίρνουμε

$$\langle\varphi_i|f\rangle = \sum_j c_j \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$$

ἀλλὰ $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$, ἄρα

$$\langle\varphi_i|f\rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i \qquad (32)$$

(Παρατηροῦμε τὴν ἀντιστοιχία μεταξὺ τῆς (32) καὶ (29))
Βάσει τῆς (32) ἡ (31a) γράφεται

$$|f\rangle = \sum_j \langle \varphi_j | f \rangle |\varphi_j\rangle \quad \text{ή}$$

$$\underline{|f\rangle} = \sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j \underline{|f\rangle} \qquad (33)$$

(Παρατηροῦμε ὅτι ὑπάρχει "ὁμοιότητα" μεταξύ τῆς (33) καί (30) ὅπου τήν θέσι τῶν $\hat{e}_i\hat{e}_i$ ἔχουν πάρη τά $|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$)
Ἐπί τῆς $|f\rangle$ δρᾶ τό ἄθροισμα $\sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$ καί ξαναπαράγει τήν $|f\rangle$, μποροῦμε δηλ. νά γράψουμε ὅτι

$$\sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| = \hat{1} \qquad (34)$$

ὅπου $\hat{1}$ μοναδιαῖος τελεστής. Ἡ σχέσις (34) καλεῖται καί σχέσις πληρότητος.

Ἔστω τώρα ὅτι ἔχουμε σύστημα τό ὁποῖο περιγράφεται ἀπό τήν f καί ἔστω ὅτι ἡ ἰδιότης ἡ ὁποία μᾶς ἐνδιαφέρει, τό "παρατηρητό μέγεθος" ὅπως λέμε ἀντιστοιχεῖ στόν τελεστή $\hat{A}$ ὁ ὁποῖος ἔχει τό πρόβλημα ἰδιοτιμῶν

$$\hat{A}|\varphi_i\rangle = \lambda_i |\varphi_i\rangle, \quad \text{κατά τά γνωστά}$$

$$\langle A \rangle_{Av} = \int dv\, f^* \hat{A} f = \langle f | \hat{A} | f \rangle .$$

Ἡ τελευταία λόγω τῆς (31a) γράφεται

$$\langle A \rangle_{Av} = \int dv \sum_i c_i^* \varphi_i^* \hat{A} \sum_j c_j \varphi_j =$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int dv\, \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \lambda_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \lambda_j \delta_{ij} , \quad \text{ή}$$

$$\langle A\rangle_{Av} = \sum_i |c_i|^2 \lambda_i \qquad (35)$$

Ἂς σταθοῦμε λίγο στὴν σχέση (35). Μᾶς λέει ὅτι τὸ πρὸς παρατήρησιν μέγεθος, ἡ παρατηρητέα ποσότης $\langle A\rangle_{Av}$, θὰ εἶναι ὁπωσδήποτε "μῖγμα" τῶν ἰδιοτιμῶν $\{\lambda_i\}$, "ζυγισμένων" μὲ τὰ τετράγωνα τῶν ἀπολύτων τιμῶν τῶν συντελεστῶν c_i, $|c_i|^2$. Δηλ. τὸ πρόβλημα ἰδιοτιμῆς τοῦ παρατηρητέου μεγέθους ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν Ἑρμιτιανὴ ἰδιότητα τοῦ $\hat{A}$ μᾶς ὁδηγεῖ ἀπ' εὐθείας στὴν σχέση (35).

Ἐὰν π.χ. ἡ κατάστασις f τοῦ συστήματος περιγράφεται ἐπαρκῶς ἀπὸ δύο συντελεστές, τοὺς c_1 καὶ c_2 τότε σύμφωνα μὲ τὴν (35)

$$\langle A\rangle_{Av} = |c_1|^2\lambda_1 + |c_2|^2\lambda_2 .$$

Ἐὰν ἡ f εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{A}$, τότε ὅλοι οἱ συντελεστὲς $\{c_i\}_i$ εἶναι μηδὲν ἐκτὸς ἀπὸ ἕναν, ἐκεῖνον ὁ ὁποῖος περιγράφει τὴν κατάσταση στὴν ὁποία τὸ σύστημα βρίσκεται, ἐὰν δηλ. βρίσκεται στὴν κατάσταση k

$$c_1 = c_2 = \cdots c_{k-1} = c_{k+1}, \cdots = 0$$
$$c_k \neq 0 \quad \text{καὶ}$$
$$\langle A\rangle_{Av} = |c_k|^2 \lambda_k$$

Ἀλλὰ ἐπειδὴ οἱ $\{c_i\}_i$ εἶναι ὀρθοκανονικές, $|c_k|^2=1$, ἄρα $\langle A\rangle = a_k$ μὲ $c_j (j\neq k) = 0,\ j=1,2,3\ldots$

Βλέπουμε δηλ. ὅτι στὴν περίπτωση τῆς ἰδιοτιμῆς $|c_k|^2=1$ καὶ φαίνεται ὅτι μποροῦμε νὰ θεωρήσουμε τὰ $\{|c_i|^2\}$ ὡς τὴν πιθανότητα νὰ βρεθῆ τὸ σύστημα στὴν κατάσταση i.
Ρωτᾶμε ποιὰ εἶναι τὰ ὅρια ἐντὸς τῶν ὁποίων κυμαίνονται οἱ τιμὲς τῶν $|c_i|^2_i$; Ἀπαιτήσαμε ἤδη $\langle f|f\rangle = 1$.

Άρα σύμφωνα με την (31α) μπορούμε να γράψουμε

$$\langle f|f\rangle = 1 = \int_V dv\, f^* f = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \varphi_i|\varphi_j\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2,$$

ή

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \qquad (36)$$

Από την (36) συμπεραίνουμε ότι $0 \leq |c_i|^2 \leq 1$, $\forall i$. Η εξ. (36) μας διαβεβαιώνει ότι οι συντελεστές $\{|c_i|^2\}$ μπορούν, κατ' αρχάς, να θεωρηθούν ως πιθανοτικές κατανομές της γραφής της (36) και με διαφορετικό τρόπο, ας "μπλέξουμε" όμως και λίγο με τα σύμβολα. Και πάλι από την (31α) έχουμε

$$c_i = \int_V dv\, \varphi_i^* f = \langle \varphi_i|f\rangle$$

και

$$c_i^* = \{\langle \varphi_i|f\rangle\}^* = \langle f|\varphi_i\rangle, \text{ άρα}$$

$$\sum_i c_i^* c_i = \sum_i \langle f|\varphi_i\rangle\langle \varphi_i|f\rangle = \langle f|f\rangle$$ λόγω της

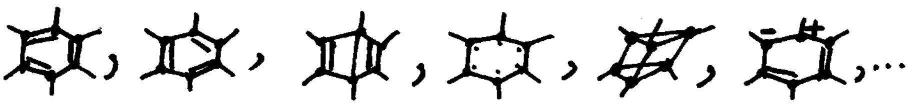
(34) $= 1$ διότι $\langle f|f\rangle = 1$ διότι f κανονικοποιημένη.

Ας δούμε τώρα τι σχέση έχουν όλα αυτά με την "χημεία" (εξαρτάται βέβαια τι έννοει ο κάθε ένας από εμάς με τον παραπάνω, ενδεχομένως, πλέον λέξη "χημεία") Αφετηρία μας είναι και πάλι η σχέση (31α):

$$|f\rangle = \sum_i^{N(\to\infty)} c_i|\varphi_i\rangle \quad \text{ή}$$

$$|f\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle \varphi_i|f\rangle \qquad (37)$$

(η (37) προκύπτει είτε από την $c_i = \langle \varphi_i|f\rangle$ ή την σχέση πληρότητας (34)) ὅπου $|\langle\varphi_i|f\rangle|^2 = \langle f|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|f\rangle = |c_i|^2$, ἑρμηνεύεται ὡς ἡ πιθανότης νὰ βρεθῇ τὸ σύστημα στὴν κατάσταση i, ἡ φ_i "πραγματοποιημένη" ἢ μή. Ἂς πάρουμε τώρα τὸ βενζόλιο ὡς "χημικό" σύστημα τὸ ὁποῖο ἀποτελεῖται ἀπό 6 C, 6 H καὶ 42 e. Ἀναφέραμε τὶς πιθανότητες "διατάξεις" ἢ "ἀπεικονίσεις" τοῦ συστήματος αὐτοῦ



① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ...

Ἡ κατάστασις $|f\rangle$ τῆς (39a) ἢ τῆς (37) εἶναι ἡ

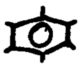
$|$$\rangle$ ὅπου τὸ "σύμβολο"  συμβολίζει ἁπλῶς αὐτό πού ὀνομάζουμε "βενζόλιο", αὐτό δηλ. τό ὁποῖο ἔχει τις ἰδιότητες τοῦ βενζολίου. Ἄρα γράφουμε

$|$$\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle + c_4|4\rangle + c_5|5\rangle +$

$c_6|6\rangle + \cdots$ ὅπου οἱ ἀριθμοί ἑνός τῶν $|\ \rangle$ ἀντιστοιχοῦν στὶς κατανομές ①, ②, ... Σύμφωνα μέ τὰ προηγούμενα συντελεστές, π.χ. c_3 σημαίνει ὅτι

$c_3 = \langle$$\rangle$ κ.τ.λ.

Ἡ πεῖρα (πείραμα, ἐμπειρία) μᾶς λέει ὅτι στὴν παραστατική δομή  μόνον οἱ δύο συντελεστές, οἱ c_1 καὶ c_2 ἐνδιαφέρουν, οἱ ὑπόλοιποι (τοὐλάχιστον στὴν θεμελιώδη κατάσταση τοῦ μορίου) εἶναι πρακτικῶς μηδέν. Γιὰ λόγους, προφανεῖς, συμμετρίας ἔχουμε $c_1 = c_2$ καὶ ἐπειδὴ $\sum_i |c_i|^2=1$, $c_1=c_2=1/\sqrt{2}$. Ἄρα

$|$$\rangle = 1/\sqrt{2}\,\big(|$$\rangle + |$$\rangle \big)$ (38)

Ἰδιοσυναρτήσεις τελεστῶν οἱ ὁποῖοι «μετατίθενται».

Ὑποθέτουμε ὅτι «οἱ γραμμικοί τελεστές $\hat{A}$ καί $\hat{B}$ ἔχουν τό αὐτό πλῆρες σύνολον ἰδιοσυναρτήσεων»

Θά δείξουμε ὅτι οἱ $\hat{A},\hat{B}$ μετατίθενται, δηλ. $[\hat{A},\hat{B}]=0$
(ἔχουμε ἤδη συναντήσει ἕνα τέτοιο, πλῆρες, σύνολο ἰδιοσυναρτήσεων, τίς σφαιρικές ἁρμονικές $\{Y_{\ell m_\ell}\}$: οἱ τελεστές $\hat{L}^2$ καί $\hat{L}_z$ ἔχουν τίς $Y_{\ell m_\ell}$ ὡς ἰδιοσυναρτήσεις καί γνωρίζουμε ὅτι $[\hat{L}^2,\hat{L}_z]=0$)

Θέλουμε νά δείξουμε ὅτι $[\hat{A},\hat{B}]=0$ ἤ $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=0$
Ἀρκεῖ νά δείξουμε ὅτι γιά τυχοῦσα συνάρτηση f (ἀλλά ἐντός τοῦ πεδίου ὁρισμοῦ τῶν τελεστῶν) ὅτι

$$(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f=0 \qquad (39)$$

Ἔστω $\{\varphi_i\}_i$ τό πλῆρες σύνολον συναρτήσεων τό ὁποῖο ὑποτίθεται σύνολον ἰδιοσυναρτήσεων τῶν $\hat{A},\hat{B}$. Ἔχουμε

→ Ὑπόθεσις
$$\left.\begin{aligned}\hat{A}\varphi_i &= \lambda_i\varphi_i\\ \hat{B}\varphi_i &= \mu_i\varphi_i\end{aligned}\right\}\ \{\varphi_i\}_i \text{ πλῆρες} \qquad (40)$$

Λόγω τῆς πληρότητος τοῦ $\{\varphi_i\}$ γράφουμε κατά τά γνωστά ὅτι $f=\sum_i c_i\varphi_i$, ἄρα ἡ (39) γράφεται

$(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f=\sum_i(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})c_i\varphi_i$, καί ἐπειδή οἱ $\hat{A},\hat{B}$ εἶναι γραμμικοί, $= \sum_i c_i \{\hat{A}(\hat{B}\varphi_i) - \hat{B}(\hat{A}\varphi_i)\}$, ή λόγω των (40)

$$[\hat{A},\hat{B}]\hat{f} = \sum_i c_i(\hat{A}\mu_i\varphi_i - \hat{B}\lambda_i\varphi_i) = \sum_i c_i(\mu_i\lambda_i\varphi_i - \lambda_i\mu_i\varphi_i)$$

$$[\hat{A},\hat{B}]f = \sum_i c_i(\mu_i\lambda_i - \lambda_i\mu_i)\varphi_i = 0$$ διότι οι ποσότητες (λ_i, μ_i) είναι απλώς αριθμοί.

Επειδή η f είναι τυχούσα, η τελευταία σχέσις σημαίνει ότι $[\hat{A},\hat{B}]=0$.

(Θα δείξουμε ότι οι τελεσταί $\hat{L}^2$ και $\hat{L}_z$ μετατίθενται:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2,\hat{L}_z]+[\hat{L}_y^2,\hat{L}_z]+\underbrace{[\hat{L}_z^2,\hat{L}_z]}_{0}$$

$$= [\hat{L}_x\hat{L}_x,\hat{L}_z]+[\hat{L}_y\hat{L}_y,\hat{L}_z] = [\hat{L}_x,\hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_x[\hat{L}_x,\hat{L}_z]+[\hat{L}_y,\hat{L}_z]\hat{L}_y+\hat{L}_y[\hat{L}_y,\hat{L}_z]$$

$$= -i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x = 0.$$

Αυτός βέβαια είναι και ο λόγος κοινών ιδιοσυναρτήσεων των $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$)

Χρησιμότερο σε μας είναι το αντίστροφο θεώρημα: "Εάν δύο γραμμικοί τελεσταί $\hat{A}$ και $\hat{B}$ μετατίθενται, μπορούμε να επιλέξουμε κοινό (πλήρες) σύνολο ιδιοσυναρτήσεων". Με σύμβολα, εάν

$$[\hat{A},\hat{B}]=0 \Rightarrow \left.\begin{array}{l}\hat{A}\varphi_i=\lambda_i\varphi_i\\ \hat{B}\varphi_i=\mu_i\varphi_i\end{array}\right\}, \{\varphi_i\} \text{ πλήρες} \quad (41)$$

Απόδειξις: στην περίπτωση όπου δεν έχουμε εκφυλισμό η απόδειξις είναι πολύ απλή· πράγματι έστω ότι

$$\hat{B}\varphi_i = \mu_i\varphi_i \quad \longrightarrow \times\hat{A}$$

$$\hat{A}\hat{B}\varphi_i = \hat{A}\mu_i\varphi_i$$

ἤ

$$\hat{A}\hat{B}\varphi_i = \mu_i\hat{A}\varphi_i$$ καί λόγω τῆς μεταθέσεως

$$\hat{B}(\hat{A}\varphi_i) = \mu_i(\hat{A}\varphi_i) \qquad (42)$$

Ἡ τελευταία ἀποδεικνύει ὅτι ἡ συνάρτησις $\hat{A}\varphi_i$ εἶναι καί αὐτή ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{B}$ μέ ἰδιοτιμή τήν μ_i. Ἐπειδή <u>δέν</u> ἔχομε ἐκφυλισμό ἡ συνάρτησις $\hat{A}\varphi_i$ δέν μπορεῖ παρά νά εἶναι ἀνάλογη τῆς φ_i, ἤ

$$\hat{A}\varphi_i = \lambda_i\varphi_i$$

καί ἐπειδή οἱ τελεσταί $\hat{A}, \hat{B}$ εἶναι Ἑρμιτιανοί οἱ ἰδιοσυναρτήσεις ἀποτελοῦν πλῆρες σύνολο.

Στήν περίπτωση ὅπου ἔχομε ἐκφυλισμό εἶναι προφανές ὅτι ἡ (42) δέν μᾶς ἐπιτρέπει νά ποῦμε ὅτι ἡ $\hat{A}\varphi_i$ εἶναι ἀνάλογη τῆς φ_i· ὅμως ἀκριβῶς λόγω τοῦ ἐκφυλισμοῦ εἶναι δυνατόν νά ἐπιλέξομε τόν κατάλληλο γραμμικό συνδυασμό μεταξύ τῶν γραμμικῶς ἀνεξαρτήτως* ἐκφυλισμένων συναρτήσεων, οὕτως ὥστε ἐνῶ θά παραμένουν ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ τελεστοῦ $\hat{B}$ θά εἶναι συγχρόνως ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$. Ἔχοντας τώρα τήν περίπτωση τοῦ ἐκφυλισμοῦ ὑπ' ὄψιν φθάνομε ὅτι "ἐάν δύο τελεσταί μετατίθενται, $[\hat{A},\hat{B}]=0$ τότε ἔχουν κοινό σύνολο ἰδιοσυναρτήσεων, τό ὁποῖο εἶναι συγχρόνως καί πλῆρες". Τό θεώρημα ἐπεκτείνεται καί σέ περισσοτέρους τῶν δύο τελεστῶν. Ἐάν π.χ. οἱ τελεσταί $\hat{A}, \hat{B}$ καί $\hat{C}$ μετατίθενται <u>καί</u> οἱ τρεῖς μεταξύ τους, δηλ. ἐάν

$[\hat{A},\hat{B}]=0$, $[\hat{A}\ \hat{C}]=0$ καί $[\hat{B},\hat{C}]=0$ τότε ὑπάρχει $\{\varphi_i\}_i$:

$\hat{A}\varphi_i=\lambda_i\varphi_i$, $\hat{B}\varphi_i=\mu_i\varphi_i$ καί $\hat{C}\varphi_i=\nu_i\varphi_i$.

Μέ διαφορετικό (καί πλέον "ἀκαδημικό") συμβολισμό οἱ ἰδιοκαταστάσεις εἶναι οἱ $\{|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle\}_i$

$$\left.\begin{aligned} \hat{A}|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle &= \lambda_i|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle \\ \hat{B}|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle &= \mu_i|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle \\ \text{καί}\quad \hat{C}|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle &= \nu_i|\lambda_i\mu_i\nu_i\rangle \end{aligned}\right\}^{+} \qquad (43)$$

Τό θεώρημα αὐτό εἶναι ἰδιαίτερα χρήσιμο στήν ἐν γένει ἐπίλυση τῆς ἐξισώσεως Schrödinger.

Ἀποδεικνύομε ἐπίσης καί τό ἑξῆς θεώρημα:
"Ἐάν $\hat{A}$ τελεστής Ἑρμιτιανός μέ τό πρόβλημα ἰδιοτιμῶν $\hat{A}\varphi_i=\lambda_i\varphi_i$ καί $\hat{B}$ τελεστής μετατιθέμενος μετά τοῦ $\hat{A}$, $[\hat{A},\hat{B}]=0$ τότε τό μητροστοιχεῖο $\langle\varphi_i|\hat{B}|\varphi_j\rangle=0$, ἐάν $\lambda_i\neq\lambda_j$".

Ἀπόδειξις

$$\langle\varphi_i|\hat{A}\hat{B}|\varphi_j\rangle=\langle\varphi_i|\hat{B}\hat{A}|\varphi_j\rangle=\lambda_j\langle\varphi_i|\hat{B}|\varphi_j\rangle\text{, ἐπίσης}$$

$$\langle\varphi_i|\hat{A}\hat{B}|\varphi_j\rangle=\langle\varphi_j|\hat{A}\hat{B}|\varphi_i\rangle^*=\langle\varphi_j|\hat{B}\hat{A}|\varphi_i\rangle^*=\lambda_i^*\langle\varphi_j|\hat{B}|\varphi_i\rangle^*$$

$$=\lambda_i\langle\varphi_i|\hat{B}|\varphi_j\rangle\text{, διότι } \hat{A} \text{ Ἑρμιτιανός. Ἄρα}$$

$(\lambda_j-\lambda_i)\langle\varphi_i|\hat{B}|\varphi_j\rangle=0$. Καί ἐπειδή $\lambda_i\neq\lambda_j$

$$\rightarrow\ \langle\varphi_i|\hat{B}|\varphi_j\rangle=0.$$

Τελεστής Parity (ὁμοτιμίας;) $\hat{\pi}$.

Εἰσάγουμε τόν τελεστή $\hat{\pi}$ μέ τήν σχέση

$$\hat{\pi} f(x,y,z) = f(-x,-y,-z) \qquad (44)$$

(ὁρισμός).

δηλ. ἡ δράσις τοῦ $\hat{\pi}$ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τήν ἀντικατάσταση τοῦ $\vec{r}$ μέ $-\vec{r}$ ἤ τήν "ὡς πρός κέντρον ἀνάκλαση". Ἐπί παραδείγματι ἐάν $f(x,y,z) = e^{-xy} - x^2 + x - z$, τότε

$$\hat{\pi}\left(e^{-xy} - x^2 + x - z\right) = e^{-xy} - x^2 - x + z.$$

Μᾶς ἐνδιαφέρουν αἱ ἰδιοσυναρτήσεις καί αἱ ἰδιοτιμές τοῦ $\hat{\pi}$. Ἔστω

$$\hat{\pi}\phi_i = c_i\phi_i \qquad (45)$$

Ἐξ ὁρισμοῦ ἔχουμε

$$\hat{\pi}^2 f(\vec{r}) = \hat{\pi}\left(\hat{\pi} f(\vec{r})\right) = \hat{\pi} f(-\vec{r}) = f(\vec{r})$$

ἤ

$$\hat{\pi}^2 f(\vec{r}) = f(\vec{r}) \Rightarrow \hat{\pi}^2 = \hat{1} \qquad (46)$$

Ἀπό τήν (45) ἔχουμε

$$\hat{\pi}(\hat{\pi}\phi_i) = c_i\hat{\pi}\phi_i$$

ἤ

$$\hat{\pi}^2\phi_i = c_i c_i \phi_i$$

Ἡ τελευταία λόγω τῆς (46) γράφεται

$$\hat{1}\phi_i = c_i^2\phi_i$$

καί ἐπειδή $\phi_i \neq 0$

$c_i^2 = 1$ ἤ

$$\underline{\underline{c_i = \pm 1}} \qquad (47)$$

Ἄρα οἱ ἰδιοτιμές τοῦ $\hat{\pi}$ εἶναι ± 1 (αὐτό βέβαια ἰσχύει γιά κάθε τελεστή τοῦ ὁποίου τό τετράγωνο ἰσοῦται μέ $\hat{1}$)

Ποιές εἶναι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{\pi}$; Ἔχουμε σύμφωνα μὲ τὴν (47)

$$\hat{\pi}\phi_i = \pm 1\phi_i$$

$$\text{ἢ} \quad \phi_i(-\vec{r}) = \pm 1\phi_i \qquad (48)$$

Ἐὰν ἡ ἰδιοτιμὴ εἶναι +1 τότε $\phi_i(-\vec{r}) = \phi_i(\vec{r})$. Ἐὰν ἡ ἰδιοτιμὴ εἶναι −1 τότε $\phi_i(-\vec{r}) = -\phi_i(\vec{r})$. Ἐὰν δηλ. ἡ ἰδιοτιμὴ εἶναι +1 ἡ ἰδιοσυνάρτησις εἶναι <u>ἀρτία</u> ἐὰν ἡ ἰδιοτιμὴ εἶναι −1 ἡ ἰδιοσυνάρτησις εἶναι <u>περιττή</u>. « Οἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{\pi}$ εἶναι ἄρτιες ἢ περιττὲς συναρτήσεις μὲ ἰδιοτιμὲς +1 ἢ −1 ἀντιστοίχως ». Ἀντιστρόφως, μία συνάρτησις φέρεται ἀρτία (περιττή) ἐὰν εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{\pi}$ μὲ ἰδιοτιμὴ +1 (−1).

Ρωτᾶμε τώρα ποιὰ εἶναι ἡ ἀντιμεταθετικότης τοῦ τελεστῆ $\hat{\pi}$; Ἔστω ὅτι ἔχουμε κάποια συνάρτηση (ἢ τελεστή) <u>ἀρτίας</u> parity, τότε

$$\hat{\pi} f(\vec{r}) = f(-\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad \text{καὶ}$$

$$[\hat{\pi}, f(\vec{r})]\phi = \hat{\pi} f(\vec{r})\phi - f(\vec{r})\hat{\pi}\phi = f(\vec{r})\hat{\pi}\phi - f(\vec{r})\hat{\pi}\phi$$
$$= f(\vec{r})\hat{\pi}\phi - f(\vec{r})\hat{\pi}\phi = 0, \ \text{ἢ}$$

$$[\hat{\pi}, f(\vec{r})] = 0 \qquad (49)$$

Ἡ σχέσις (49) μᾶς λέει ὅτι ὁ $\hat{\pi}$ —— μετατίθεται μὲ ἄρτιες συναρτήσεις. Ἂς δοῦμε τώρα τὴν μετάθεση μεταξὺ $\hat{\pi}$ καὶ Χαμιλτωνιανῆς $\mathcal{H}$. Ὁ τελεστὴς $\mathcal{H}$ εἶναι τῆς μορφῆς

$$\hat{\mathcal{H}} = T + V = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla^2(i) + \hat{V}, \quad \text{ἄρα}$$

$$[\hat{\pi}, \hat{\mathcal{H}}] = [\hat{\pi}, \hat{T} + \hat{V}] = \underbrace{\cancel{[\hat{\pi}, \hat{T}]}}_{0} + [\hat{\pi}, \hat{V}] = [\hat{\pi}, \hat{V}]$$

$[\hat{\Pi}, \hat{T}] = 0$ διότι $\hat{T}$ τελεστής ἄρτιος. Ἐάν τώρα τό δυναμικό ἐνέργειας $\hat{V}$ εἶναι καί αὐτό ἄρτιο τότε

$$[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0$$

Ἄρα ἐάν $\hat{V}$ ἄρτιο σύμφωνα μέ τό θεώρημα περί μεταθέσεως των τελεστών εἶναι δυνατόν νά ἐπιλέξουμε κοινό σύνολο (καί πλῆρες ἐάν οἱ τελεσταί εἶναι Ἑρμιτιανοί) ἰδιοσυναρτήσεων των τελεστών $\hat{H}$ καί $\hat{\Pi}$. Ὑπό τήν προϋπόθεση δηλ. της ἀρτιότητας τοῦ δυναμικοῦ $\hat{V}$ οἱ ἰδιοσυναρτήσεις της $\hat{H}$ ἐπιλέγονται μέ ὁρισμένη Parity, ἄρτια ἤ περιττή. Στήν περίπτωση ὅπου δέν ὑπάρχει ἐκφυλισμός οἱ ἰδιοσυναρτήσεις της $\hat{H}$ εἶναι αὐτομάτως ὁρισμένης Parity. Π.χ. οἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ (δυναμικό $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$)

n (κύριος κβαντικός ἀριθμός)	$\Phi_n(y)$
0	$N_0 e^{-y^2/2} \cdot 1$
1	$N_1 e^{-y^2/2} \cdot 2y$
2	$N_2 e^{-y^2/2} (4y^2 - 2)$
3	$N_3 e^{-y^2/2} (8y^3 - 12y)$
⋮	⋮

Παρατηροῦμε ὅτι οἱ $\Phi_n(y)$ εἶναι ὁρισμένης Parity, εἴτε ἄρτιες εἴτε περιττές: γιά $n = 0, 2, 4, \dots$ οἱ ἰδιοσυναρτήσεις εἶναι ἄρτιες, γιά $n = 1, 3, 5, \dots$ οἱ ἰδιοσυναρτήσεις εἶναι περιττές.

Ἐξίσωσις κινήσεως τελεστοῦ

Ἔστω παρατηρήσιμη ποσότητα ἡ ὁποία ἀποδίδεται ἀπό τόν τελεστή $\hat{A}$. Σύμφωνα μέ τά προηγούμενα ἡ ἀναμενόμενη τιμή τοῦ $\hat{A}$ θά δίνεται ἀπό

$$\langle A\rangle = \langle \Psi(t)\,|\,\hat{A}\,|\,\Psi(t)\rangle = \int_V dv\,\Psi^*(t)\,\hat{A}\,\Psi(t)$$

ὅπου ἡ $\Psi(t)$ ἱκανοποιεῖ στήν χρονικῶς ἐξηρτημένη ἐξίσωση τοῦ Schrödinger. Παρατηροῦμε ὅτι δέν ὁλοκληρώνουμε ὡς πρός χρόνο. Διαφορίζοντας ὡς πρός χρόνο τήν ἀνωτέρω σχέση παίρνουμε

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle$$

$$= \left\langle \frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}\Big|\hat{A}\Big|\Psi(t)\right\rangle + \left\langle \Psi\Big|\hat{A}\Big|\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right\rangle + \left\langle \Psi(t)\Big|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\Big|\Psi(t)\right\rangle \qquad (50)$$

Ἔχουμε καί $\hat{H}\Psi(t) = i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} \Rightarrow \dfrac{\partial\Psi}{\partial t} = 1/i\hbar\;\hat{H}\Psi(t)$

Λόγω τῆς τελευταίας ἡ (50) γράφεται:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \langle 1/i\hbar\,\hat{H}\Psi(t)|\,\hat{A}\,|\Psi(t)\rangle + \langle\Psi|\hat{A}|\,1/i\hbar\,\hat{H}\Psi(t)\rangle$$

$$+ \langle \Psi(t)|\partial\hat{A}/\partial t|\Psi(t)\rangle, \quad \text{ἤ}$$

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = -1/i\hbar\langle\Psi(t)|\hat{H}\hat{A}|\Psi(t)\rangle + 1/i\hbar\langle\Psi(t)|\hat{A}\hat{H}|\Psi(t)\rangle$$

$$+ \left\langle\Psi(t)\Big|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\Big|\Psi(t)\right\rangle$$

ἤ

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi(t)|\hat{A}\mathcal{H}-\mathcal{H}\hat{A}|\Psi(t)\rangle + \langle \Psi(t)|\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}|\Psi(t)\rangle$$

ἤ

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A},\mathcal{H}]\rangle + \left\langle\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right\rangle} \qquad (51)$$

Ἡ (51) εἶναι ἡ ἐξίσωσις κινήσεως τοῦ $\hat{A}$ καί παρατηροῦμε ὅτι ἐξαρτᾶται ἀπό τόν μεταθέτη $[\hat{A},\mathcal{H}]$. Ἐάν εἶναι ὁ τελεστής $\hat{A}$ εἶναι χρονικῶς ἀνεξάρτητος $\left\langle\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right\rangle=0$, ἄρα

$$\left.\begin{array}{l}\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A},\mathcal{H}]\rangle \\ \text{μέ } \hat{A} \text{ χρονικῶς ἀνεξάρτητο}\end{array}\right\} \qquad (51a)$$

Παρατηροῦμε τόν κεντρικό ρόλο τοῦ μεταθέτη $[\hat{A},\mathcal{H}]$: μέ τήν προϋπόθεση ὅτι $\hat{A}$ χρονικῶς ἀνεξάρτητος οἱ χρονικές ἐξελίξεις τῆς ποσότητος $\langle A\rangle$ ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς ἀπό τόν μεταθέτη $[\hat{A},\mathcal{H}]$. Πότε $\langle A\rangle$ σταθερά κινήσεως; Προφανῶς ἐάν $[\hat{A},\mathcal{H}]=0$. Μέ σύμβολα

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle=0 \Rightarrow \langle A\rangle = c = \text{σταθερά κινήσεως ἐάν}$$

$[\hat{A},\mathcal{H}]=0$, ὑπό τήν προϋπόθεση βέβαια ὅτι $\left\langle\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right\rangle=0$.

Παραδείγματα ἐφαρμογῆς τῆς (51) ἤ (51a).

(i) $\hat{A}=\mathcal{H}$, $\mathcal{H}$ χρονικῶς ἀνεξάρτητη Χαμιλτονιανή, ἄρα σύμφωνα μέ τήν (51a)

$$\frac{d}{dt}\langle\mathcal{H}\rangle = \langle[\mathcal{H},\mathcal{H}]\rangle/i\hbar = 0, \quad \text{ἄρα } \langle\mathcal{H}\rangle = E$$

όπου E η ολική ενέργεια του συστήματος. Άρα

$$\frac{d}{dt}\langle E\rangle = 0 \Rightarrow E = \text{σταθερή}.$$

Το γεγονός δηλ. ότι έχουμε "αμεταβλητότητα" ως προς χρόνο στην $\mathcal{H}$ (η οποία περιγράφει το σύστημα) η ολική ενέργεια E του συστήματος παραμένει σταθερή. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και από την κλασσική μηχανική.

(ii) Εξετάζουμε την εξίσωση κινήσεως της γραμμικής ορμής $\hat{p}_x$ σε πρόβλημα μιας διαστάσεως. Και πάλι από την (51α) παίρνουμε

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle = 1/i\hbar \langle[\hat{p}_x, \hat{\mathcal{H}}]\rangle \qquad (52)$$

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_x] = \left[-\hbar^2/2m \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right] = \frac{\hbar}{i}\left[V(x), \frac{d}{dx}\right]$$

$$= \hbar/i\left(V(x)\frac{d}{dx} - \frac{d}{dx}V(x)\right) = -\frac{\hbar}{i}\frac{dV}{dx} \qquad (53)$$

Στην κλασσική μηχανική έχουμε "συνήθεια" να καλούμε την ποσότητα $-\frac{dV}{dx}$ δύναμη $= F_x$, άρα η (53) γίνεται

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle = 1/i\hbar\left(+\frac{\hbar}{i}\left\langle\frac{dV}{dx}\right\rangle\right)$$

ή

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle = \left\langle -\frac{dV}{dx}\right\rangle = \langle F_x\rangle \qquad (54)$$

Η (54) μας λέει ότι αν η συνισταμένη $\langle F_x\rangle = 0$ τότε η αντίστοιχος γραμμική ορμή είναι σταθερά κινήσεως

$$\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle = 0 \Rightarrow p_x = \text{σταθερά κινήσεως}$$

"Ἀμεταβλητότητα" δηλ. τοῦ δυναμικοῦ ἐνεργείας $V(x)$ ὡς πρός τήν μετάθεση συνεπάγεται διατήρηση τῆς ὁρμῆς. Τό ἴδιο ἀποτέλεσμα βεβαίως ἰσχύει καί στήν κλασσική μηχανική.

(iii) Σκοπός θά ἐφαρμόσουμε τήν (51a) στήν περίπτωση τῆς στροφορμῆς L_z. Ἐξετάζουμε στήν περίπτωση ἑνός σωματιδίου τό ὁποῖο κινεῖται ἐντός δυναμικοῦ V

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

$$= \left[-\hbar^2/2m\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}^2(\theta,\varphi)\right) + V, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right].$$

Ἀλλά $\hat{\Lambda}^2(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$. Ἀπό τήν ἔκφραση τοῦ $\Lambda^2(\theta\varphi)$ εἶναι προφανές ὅτι $[\Lambda^2, \frac{\partial}{\partial\varphi}]=0$, ἄρα

$$[\hat{H}, L_z] = \left[V, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] = \frac{\hbar}{i}\left(V\frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{\partial}{\partial\varphi}V\right) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial\varphi}$$

ἤ $$[\hat{L}_z, \hat{H}] = +\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial\varphi} \qquad (55)$$

Λόγω τῆς (55) ἡ (51a) γράφεται

$$\frac{d}{dt}\langle L_z\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{L}_z, \hat{H}]\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right\rangle \quad \text{ἤ}$$

$$\frac{d}{dt}\langle L_z\rangle = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right\rangle \qquad (56)$$

Στήν περίπτωση σφαιρικοῦ δυναμικοῦ, $V=V(r)$ τό V εἶναι ἀνεξάρτητο τῆς φ, δηλ. $[\hat{L}_z, \hat{H}]=0$ καί ἡ συνιστῶσα τῆς στροφορμῆς $\langle L_z\rangle$ παραμένει σταθερή. Αὐτό βεβαίως συμβαίνει στήν περίπτωση τοῦ ὑδρογονοειδοῦς

ἀτόμου ὅπου V = δυναμικό Coulomb καί ὅπως εἴδαμε $\langle L_z \rangle = m\hbar$ = σταθερά. Ἀκριβῶς γιά τόν ἴδιο λόγο τό τετράγωνο τῆς ὁρμῆς τροχιακῆς στροφορμῆς $\hat{L}^2$ στήν περίπτωση τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου παραμένει σταθερό, $[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$
$\Rightarrow \langle L^2 \rangle = l(l+1)\hbar^2$ = σταθερά.

Ἀπό τήν σχέση (56) παρατηροῦμε ὅτι ἡ διατήρησις τῆς στροφορμῆς ὀφείλεται στήν "ἀνεξαρτησία" τοῦ δυναμικοῦ V ὡς πρός τήν περιστροφή ἤ τήν "ἰσοτροπία" τῆς $\hat{H}$. Ἐν γένει "ἀνεξαρτησία ὡς πρός" κάτι σημαίνει <u>συμμετρία</u>. Ἀπό τά προηγούμενα διαφαίνεται ὅτι ἡ διάφορη ἔννοια "διατηρήσεως" εἶναι ἀποτέλεσμα συμμετρίας.

<u>Ἀρχή ἀπροσδιοριστίας τοῦ Heisenberg.</u>
(ἤ ἀνισοτικές σχέσεις)

Ἔστω οἱ γραμμικοί Ἑρμιτιανοί τελεστές $\hat{A}$, $\hat{B}$ καί $\hat{C}$ οἱ ὁποῖοι ἀποδεχόμαστε ὅτι συνδέονται μέ τήν σχέση

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (\neq 0) \qquad (57)$$

ὁ παράγων $i = \sqrt{-1}$ διευκολύνει νά μείνη ἑρμιτιανός ὁ $\hat{C}$. Κατά τά γνωστά ἔχουμε

$$\langle A \rangle = \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle \text{ καί } \langle B \rangle = \langle \Phi | \hat{B} | \Phi \rangle, \quad \langle \Phi | \Phi \rangle = 1$$

Εἰσάγουμε τώρα τούς τελεστές

$$\left.\begin{aligned} \delta\hat{A} &= \hat{A} - \langle A \rangle \\ \delta\hat{B} &= \hat{B} - \langle B \rangle \end{aligned}\right\} \qquad (58)$$

Εἶναι προφανές ὅτι ὁ μετάθετης τῶν $\delta\hat{A}$, $\delta\hat{B}$ ἱκανοποιεῖ τήν ἐξ. (57) διότι $\langle A\rangle$ καί $\langle B\rangle$ σταθερές.
Ἀποδεικνύεται ὅτι

$$\langle(\delta A)^2\rangle\langle(\delta B)^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\langle C\rangle^2 \qquad (59)$$

Καί ἐάν ὁρίσουμε τίς "ἀπροσδιοριστίες" (ΔA) καί (ΔB) ὡς

$$\left.\begin{aligned}(\Delta A) &\equiv \left\{\langle(\delta A)^2\rangle\right\}^{1/2}\\ (\Delta B) &\equiv \left\{\langle(\delta B)^2\rangle\right\}^{1/2}\end{aligned}\right\} \qquad (60)$$

ἡ (59) γράφεται

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \tfrac{1}{4}\langle C\rangle^2 \quad \text{ἤ}$$

$$\underline{(\Delta A)(\Delta B) \geq \tfrac{1}{2}|\langle C\rangle|} \qquad (61)$$

Ἡ σχέσις (61) εἶναι ἡ γενική ἔκφρασις τοῦ "νόμου τῆς ἀπροσδιοριστίας". Ἡ πλέον γνωστή ἔκφρασις τοῦ νόμου αὐτοῦ (αὐτή ἡ ὁποία τόν ἔκανε διάσημο) εἶναι ἡ περίπτωσις ὅπου $\hat{A}=\hat{x}$ (θέσις), $\hat{B}=\hat{p}_x$ (γραμμική ὁρμή). Ὡς γνωστόν $[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar$ ἤ κατά τήν (57) $\hat{C}=\hbar$. Ἄρα ἡ (61) μᾶς δίνει τήν

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (62)$$

Ἡ (62) εἶναι καί ἡ ἀκριβής σχέσις, ἀκριβής ὄχι μόνον ὡς πρός τό $1/2\,\hbar$, ἀλλά καί ὡς πρός τό νόημα τῶν ποσοτήτων (Δx), (Δp_x) ἡ ὁποία συνδέει τίς "ἀπροσδιοριστίες" θέσεως-ὁρμῆς.
Εἶναι ἐνδιαφέρον νά ἐφαρμόσουμε τήν σχέση (62) στήν περίπτωση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου, μέ σκοπό νά βροῦμε

τήν χαμηλότερη (θεμελιώδη) ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου καί τήν ἀκτίνα του, δηλ. τήν "πιθανότερη" ἀπόσταση τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπό τόν πυρήνα. Ἀπό τήν (62) γράφουμε

$$r \cdot p \simeq \hbar \qquad (63)$$

καί

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \text{ ἤ λόγω τῆς (63)}$$

$$E(r) = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \qquad (64)$$

Θέλουμε βεβαίως νά ἐλαχιστοποιήσουμε τήν ἐνέργεια, ἄρα

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{r^3} + e^2\frac{1}{r^2} = 0 \rightarrow r = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

δηλ. $\underline{r = a_0}$ ἡ ἀκτίνα τοῦ Bohr!

Διά $r = \frac{\hbar^2}{me^2}$ ἀπό τήν (64) παίρνουμε

$$\underline{E = -\frac{e^2}{2a_0}} \quad (= -13.606\,\text{eV})$$

ἡ σωστή τιμή τῆς ἐνεργείας ἰονισμοῦ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου! Οἱ ἀκριβεῖς τιμές στήν ἐνέργεια καί τήν ἀκτίνα προέρχονται βεβαίως ἀπό τήν ἐπιλογή πού κάναμε στήν σχέση (63). Ἐάν π.χ. θέταμε $r \cdot p \simeq h$ ἀντί $\hbar$ τά ἀποτελέσματα θά ἦταν διάφορα τῶν προηγουμένων. Ἀνεξαρτήτως ὅμως ἀπό τήν ἐπιλογή αὐτή ὁ ρόλος τῶν σχέσεων τοῦ τύπου (62), οἱ ὁποῖες ὀφείλονται στήν μή μετάθεση τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν φαίνεται ὅτι εἶναι θεμελιώδης. Στό προηγούμενο παράδειγμα σημασία δέν ἔχει ἄν βρίσκουμε ἤ ὄχι τίς σωστές τιμές, ἀλλά ὅτι ἡ σχέσις (63) σταματάει τήν "κατάρρευση" τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου.

Ἄς σχολιάσουμε λίγο τήν σχέση (61). Ἐάν κατ' ἀρχάς οἱ τελεστές $\hat{A}$ καί $\hat{B}$ μετατίθενται εἶναι προφανές ὅτι δέν ὑπάρχουν κατώτερα ὅρια ὡς πρός τίς ποσότητες ΔA καί ΔB ἐκτός ἀπό τό ὅτι τό γινόμενο $(\Delta A)(\Delta B)=0$. Αὐτό σημαίνει ὅτι δέν ὑπάρχει ἀσυνέπεια (ἀντίφασις) ἐάν καί οἱ δύο ποσότητες (ΔA) καί (ΔB) εἶναι μηδέν. Τώρα ἐάν $[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$ οἱ τιμές τῶν (ΔA), (ΔB) συνδέονται μεταξύ τους μέ τήν σχέση (61). Ἐπί παραδείγματι ἐνῶ εἶναι δυνατόν νά προετοιμάσουμε («φτιάξουμε») κάποιο σύστημα σέ μιά ὡρισμένη κατάσταση οὕτως ὥστε $(\Delta A)=0$ ἡ σχέσις (61) μᾶς λέει ὅτι ἡ τιμή τῆς $(\Delta B)\to\infty$ ὥστε τό γινόμενο $(\Delta A)(\Delta B)$ νά μήν εἶναι μικρότερο τῆς ποσότητος $1/2|\langle C\rangle|$.

Ἐκτός τῆς πολύ γνωστῆς σχέσεως $\Delta x\Delta p_x \geq \hbar$ μία ἄλλη πολύ γνωστή σχέσις ἡ ὁποία καί αὐτή ἀναφέρεται ὡς σχέσις "ἀπροσδιοριστίας τοῦ Heisenberg" εἶναι ἡ $\Delta E\Delta t\geq\hbar$, ὅπου τά σύμβολα E καί t εἶναι ἐνέργεια καί χρόνος ἀντιστοίχως. Ἄς δοῦμε τό φυσικό περιεχόμενο καί τήν προέλευση αὐτῆς τῆς σχέσεως. Σύμφωνα μέ τήν ἐξ. (57) ἡ <u>χρονική μεταβολή</u> τελεστοῦ $\hat{T}$ δίνεται ἀπό

$$\frac{d}{dt}\langle T\rangle = 1/i\hbar\left\langle[\hat{T},\hat{H}]\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{T}}{\partial t}\right\rangle \qquad (57)$$

Εἶναι εὔκολο νά βρίσουμε τήν διασπορά ἐνεργείας (ΔE) μέσω τοῦ ἐνεργειακοῦ τελεστοῦ $\hat{H}$, δέν μποροῦμε ὅμως νά κάνουμε τό ἴδιο μέ τήν "διασπορά" (Δt), διότι δέν ὑπάρχει ἀντίστοιχος τελεστής χρόνου. Ὁ χρόνος θεωρεῖται ὡς ἀριθμητική παράμετρος ἡ ὁποία περιγράφει τήν ἐξέλιξη τοῦ συστήματος. Ἀρχίζουμε ἀπό τήν σχέση (61) θέτοντες ὅπου $\hat{A}=\hat{H}$ καί ὅπου $\hat{B}=\hat{T}$. Ἄρα

$$(\Delta \mathcal{H})^2 = \left\langle \left(\hat{\mathcal{H}} - \langle \mathcal{H} \rangle \right)^2 \right\rangle = (\Delta E)^2 \qquad (65)$$

Η ποσότης $\hat{C}$ σύμφωνα μέ τήν (57) δίνεται ἀπό τήν

$$\hat{C} = 1/i \left(\hat{T}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{T} \right),$$ ἄρα σύμφωνα μέ τήν (61)

$$(\Delta \mathcal{H})(\Delta T) \geq 1/2 \left| \left\langle \left(\hat{T}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{T} \right) \right\rangle \right| \qquad (66)$$

Μέ τήν προϋπόθεση ὅτι ὁ τελεστής $\hat{T}$ εἶναι χρονικῶς ἀνεξάρτητος $\left\langle \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} \right\rangle = 0$, ἀπό τήν (51) ἔχουμε μέ τόν μετάθέτη $[T, \mathcal{H}]$ ὅτι

$$1/i \left\langle \left(\hat{T}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{T} \right) \right\rangle = \hbar \frac{d}{dt} \langle T \rangle$$

ἤ

$$\left| \left\langle \left(\hat{T}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{T} \right) \right\rangle \right| = \hbar \frac{d}{dt} \left| \langle T \rangle \right|$$

Ἀντικαθιστῶντας τήν τελευταία στήν (66) παίρνουμε:

$$(\Delta \mathcal{H})(\Delta T) \geq 1/2 \, \hbar \frac{d}{dt} \left| \langle T \rangle \right| \qquad (67)$$

Εἶναι καί $(\Delta E) = \left\{ (\Delta \mathcal{H})^2 \right\}^{1/2}$,
ὁρίζουμε δέ ὡς

$$(\Delta t) \text{ τήν ποσότητα } \frac{(\Delta T)}{\frac{d}{dt} \left| \langle T \rangle \right|} . \qquad (68)$$

Ἄρα ἡ (67) γράφεται

$$(\Delta E) \frac{(\Delta T)}{\frac{d}{dt} \left| \langle T \rangle \right|} \geq 1/2 \, \hbar,$$ ἤ λόγω τῆς (68)

$$\boxed{(\Delta E)(\Delta t) \geq 1/2 \, \hbar} \qquad (69)$$

Ἀπό τήν προηγούμενη ἀνάλυση, ἤ μᾶλλον ἀπό τόν τρόπο παραγωγῆς τῆς σχέσεως (69), εἶναι προφανές ὅτι ἡ ποσότης (Δt) διαφέρει ἀπό τίς διασπορές πού μέχρι τώρα ὁρίσαμε. Σύμφωνα μέ τήν (68) μποροῦμε νά ποῦμε ὅτι "(Δt) εἶναι ὁ χρόνος τόν ὁποῖο χρειάζεται ἡ ἀναμενόμενη τιμή $\langle T\rangle$ δυναμικῆς μεταβλητῆς $\hat{T}$, νά μεταβληθῆ κατά ποσόν συγκρίσιμο τῆς διασπορᾶς (ΔT)".

Παράδειγμα. Σύστημα εὑρισκόμενο ἀρχικῶς σέ στάσιμο κατάσταση γίνεται ν' ἀλληλεπιδράση μέ τό περιβάλλον του (δηλ. προστίθεται ὅρος διαταράξεως). Τό σύστημα βεβαίως παύει νά βρίσκεται σέ στάσιμο κατάσταση καί θά ὑπάρξη διασπορά, "ἀβεβαιότης", $(\Delta E)\neq 0$. Ἡ καινούργια κατάστασις (μετά τήν ἀλληλεπίδραση) θ' ἀρχίση νά ἐξελίσσεται χρονικῶς καί ἡ μεταβολή τῆς ἀναμενόμενης τιμῆς $\langle T\rangle$ διαδήποτε ποσότητος $\hat{T}$ θά εἶναι ἀνιχνεύσιμος (δηλ. συγκρίσιμη μέ τήν ἀντίστοιχη (ΔT)) ἀφοῦ ἔχει διέλθει χρονικόν διάστημα ὄχι μικρότερο ἀπό $\hbar/2(\Delta E)$. Εἶναι φανερό ὅτι ὁ χρόνος ζωῆς καταστάσεως τῆς ὁποίας ἡ ἐνέργεια εἶναι γνωστή ἀκριβῶς, δηλ. $(\Delta E)=0$ εἶναι ἄπειρος. Αὐτό προφανῶς συμβαίνει μέ τίς στάσιμες καταστάσεις. Ἡ σχέσις (69) (καθώς καί ἡ (69)) ἔχει ἰσχύ πέραν τῶν ἀτομικῶν καί μοριακῶν φαινομένων καί φθάνει στήν "καρδιά" τῆς ὕλης. Π.χ. ἡ ἰσχυρή ἀλληλεπίδρασις θεωρεῖται ὑπεύθυνη γιά τήν δυναμική μεταξύ τῶν "ἀδρονίων". Ἡ χαρακτηριστική χρονική κλίμακα (Δt) τῆς ἀδρονικῆς δυναμικῆς μπορεῖ νά ἐκτιμηθῆ ἀπό τήν πρώτη διηγερμένη κατάσταση τοῦ νουκλεονίου (N) ἡ ὁποία εἶναι ἡ Δ: $(\Delta E) = E_\Delta - E_N \simeq 300$ MeV. Σύμφωνα μέ τήν (69) $(\Delta t) \propto (\Delta E)^{-1} \simeq 10^{-23}$ s. Σέ σύγκριση μέ τόν χαρακτηριστικό αὐτό χρόνο τῆς ἀδρονικῆς ὕλης ὁ χαρακτηριστικός χρόνος τῶν ἀτομικῶν μοριακῶν φαινομένων $(\Delta t) \simeq 10^{-13}$ s εἶναι τεράστιος.

Στό κεφάλαιο περί τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου ἀποδείξαμε ὅτι γιά τήν θεμελιώδη κατάσταση ἡ πιθανότερη ἀπόσταση τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπό τόν πυρῆνα εἶναι $r = a/Z$ (6.85, ἐξ (28)). Διά $Z=1$, $r = a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ ($=0.529\,\text{Å}$. $a=a_0$ ἐάν $\mu = m$ ἡ μάζα τοῦ ἠλεκτρονίου). Ρωτᾶμε τώρα, ποιά εἶναι ἡ ἀναμενόμενη τιμή $\langle r \rangle$ τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου; Ἐάν ἡ κατάστασις ἡ ὁποία περιγράφει τήν ἠλεκτρονιακή κατανομή εἶναι ἡ $|nlm_l\rangle$ τότε σύμφωνα μέ τήν ἐξ (11) θά ἔχουμε

$$\langle r \rangle_{nlm_l} = \langle nlm_l | \hat{r} | nlm_l \rangle$$

$$= \int_r \int_\theta \int_\varphi r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \, \psi^*_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) \, \hat{r} \, \psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi).$$

Ἀποδεικνύεται ὅτι

$$\langle r \rangle_{nlm_l} = \frac{n^2 a}{Z} \left\{ 1 + \tfrac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} \qquad (70)$$

Γιά τήν θεμελιώδη $|100\rangle$ ἡ προηγούμενη σχέσις δίνει

$$\langle r \rangle_{100} = \frac{a}{Z} \times \tfrac{3}{2}$$

Παρατηροῦμε δηλ. ὅτι ἡ ἀναμενόμενη τιμή τῆς r δέν συμπίπτει μέ τήν πλέον πιθανή. Ἐπίσης ἀπό τήν γενική σχέση $\langle r \rangle_{nlm_l}$ εἶναι φανερό ὅτι τό "μέγεθος" τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου αὐξάνει περίπου μέ τό τετράγωνο τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ n· στίς περιπτώσεις δέ ὅπου ἡ στροφορμή τοῦ συστήματος εἶναι μηδέν ($l=0$) ἡ μέση τιμή $\langle r \rangle_{n00}$ εἶναι ἀνάλογος τοῦ n^2. Ἄλλες χρήσιμες ἀναμενόμενες τιμές τῆς ποσότητος r δίνονται ἀπό τίς σχέσεις:

$$\langle r^2\rangle_{nlm_l}=\frac{a_0^2 n^4}{Z^2}\left\{1+3/2\left[1-\frac{l(l+1)-1/3}{n^2}\right]\right\}$$

$$\langle 1/r\rangle_{nlm_l}=\frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\langle 1/r^2\rangle_{nlm_l}=\frac{Z^2}{a_0^2 n^3(l+1/2)}$$

$$\langle 1/r^3\rangle_{nlm_l}=\frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\langle 1/r^4\rangle_{nlm_l}=\frac{3/2\,Z^4\left[1-\frac{l(l+1)}{3n^2}\right]}{a_0^4 n^3(l+3/2)(l+1)(l+1/2)l(l-1/2)}\qquad \dagger$$

Ἄς δοῦμε τώρα ποιά εἶναι ἡ ἀναμενόμενη τιμή τοῦ δυναμικοῦ ἐνεργείας $\mathcal{V}=-\frac{Ze^2}{r}$ στό ὑδρογονοειδές σύστημα. Καί πάλι σύμφωνα μέ τήν ἐξ. (11) καί χρησιμοποιώντας τήν δεύτερη ἀπό τίς ἀνώτερω σχέσεις, τήν $\langle 1/r\rangle_{nlm_l}$ παίρνουμε

$$\langle \mathcal{V}\rangle_{nlm_l}=\int_r\int_\theta\int_\varphi r^2dr\sin\theta d\theta d\varphi\,\psi^*_{nlm_l}\left(-\frac{Ze^2}{r}\right)\psi_{nlm_l}$$

$$=-Ze^2\langle 1/r\rangle_{nlm_l}=-\frac{Z^2e^2}{a_0 n^2}\qquad (71)$$

Ἔχουμε καί

$$E_n=\langle T\rangle+\langle \mathcal{V}\rangle=-\frac{Z^2e^2}{2a_0 n^2}\qquad (72)$$

Συνδυασμός τῶν (71) καί (72) μᾶς δίνει

$$\left.\begin{aligned}&E_n=1/2\,\langle \mathcal{V}\rangle_{nlm_l}\\ \text{καί}\quad&\langle T\rangle_{nlm_l}=-E_n=-1/2\,\langle \mathcal{V}\rangle_{nlm_l}\end{aligned}\right\}\qquad (73)$$

Ἡ σχέση (73) ἤ ὅτι $\langle T\rangle=-1/2\langle \mathcal{V}\rangle$

εἶναι πολύ γενικότερη, ἰσχύει δηλ. γιά κάθε δέσμιο σύστημα ἀτομικό ἤ μοριακό⁺ καί ὄχι μόνον γιά τό ὑδρογονοειδές ἄτομο, ὀνομάζεται δέ <u>θεώρημα Virial</u> (τό θεώρημα Virial μέ "χρονικούς" μέσους ὅρους ἰσχύει καί στήν κλασσική μηχανική)

Καί μία τελευταία ἐφαρμογή των ἀναφερομένων τύπων. Ἔχουμε ὅτι

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\langle \hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2\rangle \Rightarrow \langle p^2\rangle = 2m\langle T\rangle$$

Στό ὑδρογονοειδές καί πάλι σύστημα λόγω των σχέσεων (73) ἡ προηγουμένη ἐξ. γράφεται

$$\langle p^2\rangle_{nlm_l} = \left(\frac{Zme^2}{n\hbar}\right)^2 \quad \text{ἤ}$$

$$\left[\langle v^2\rangle_{nlm_l}\right]^{1/2} = \frac{Ze^2}{n\hbar} \qquad (74)$$

Ὁ συνδυασμός των σταθερών $e^2/\hbar c$ ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός εἶναι <u>ἀδιάστατος</u> ἔχει θεμελιώδη σημασία στήν κβαντική μηχανική,

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}\ \left(=\frac{1}{137.03604}\right)^{\ddagger} \qquad (75)$$

ὀνομάζεται δέ, "σταθερά λεπτής υφής". Ἄρα συναρτήσει της α ἡ (74) γράφεται

$$\left[\langle v^2\rangle_{nlm_l}\right]^{1/2} = \frac{Z}{n}\alpha c \qquad (76)$$

Στήν περίπτωση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ($Z=1$) καί γιά $n=1$, ἡ τελευταία σχέσις μας λέει ὅτι τό ἠλεκτρόνιο στήν κατάσταση $|100\rangle$ κινεῖται γύρω ἀπό τόν πυρήνα μέ ταχύτητα $\simeq \frac{c}{137}$.