

Dlaczego elektrony nie spadają na jądra atomowe?

Czyli o związku fizyki kwantowej z analizą funkcjonalną

Bartłomiej BĄK, Norbert MOKRZAŃSKI

W mechanice kwantowej stan układu jest opisany funkcją falową $\psi = \psi(x, y, z)$ (w dalszej części będziemy pomijać zapis argumentów), która z definicji jest unormowaną funkcją całkowalną w kwadracie, tzn.:

$$(1) \quad \|\psi\|_2 = \left[\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 dx dy dz \right]^{1/2} = 1.$$

$L^p(\mathbb{R}^3)$ to oznaczenie na przestrzeni wszystkich funkcji, których moduł w potęgę p scałkowany po całej przestrzeni $\mathbb{R}^3$ daje skończony wynik. Ścisłej, chodzi o całkę w sensie Lebesgue'a i nie same funkcje, a klasy ich równoważności. Dwie funkcje należą do jednej klasy, jeżeli różnią się na zbiorze miary zero.

Funkcja ψ jest więc elementem przestrzeni $L^2(\mathbb{R}^3)$. Dzięki unormowaniu ψ funkcję $|\psi|^2$ możemy interpretować jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym obszarze. Czytelnik Obeznany powinien wiedzieć, że powyższa definicja normy w $L^2(\mathbb{R}^3)$ jest szczególnym przypadkiem normy $\|\psi\|_p$ przestrzeni $L^p(\mathbb{R}^3)$:

$$(2) \quad \|\psi\|_p = \left[\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^p dx dy dz \right]^{1/p},$$

które to normy dla różnych wartości parametru p będą się pojawiać i pełnić kluczową rolę w dalszej części tego artykułu. Przydatna będzie także norma $\|\psi\|_\infty$, która jest zdefiniowana jako najmniejsza stała C , dla której $|\psi| \leq C$ prawie wszędzie.

Prawie wszędzie oznacza wszędzie poza zbiorem miary zero. Chodzi oczywiście o miarę Lebesgue'a zbioru.

Wartościom możliwym do zmierzenia w rozpatrywanym układzie (*obserwabłom*) odpowiadają *operatory hermitowskie* na tej przestrzeni. Z powodu kwantowej natury świata będziemy mówić o *wartościach oczekiwanych* tych obserwabli w stanie ψ . Dla obserwabli A taka wartość oczekiwana jest zdefiniowana jako następująca całka:

Przestrzeń $L^2(\mathbb{R}^3)$ wyróżnia się spośród wszystkich przestrzeni $L^p(\mathbb{R}^3)$. W przestrzeni $L^2(\mathbb{R}^3)$ norma zadawana jest przez iloczyn skalarny dany wzorem:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\psi} \phi dx dy dz.$$

Operator hermitowski to taki, który dla dowolnych funkcji $\psi, \phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ spełnia:

$$\langle \psi | A\phi \rangle = \langle A\psi | \phi \rangle.$$

Laplasjan (operator Laplace'a) to operator różniczkowy:

$$\Delta \psi = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi.$$

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\psi} A \psi dx dy dz.$$

Hermitowskość operatora A gwarantuje, że powyższa wartość oczekiwana jest liczbą rzeczywistą. Wartość tę należy interpretować jako uśrednioną wartość wielu pomiarów tej samej wielkości w tym samym stanie układu. Szczególnie będzie nas interesowała wartość średnia energii, czemu odpowiada operator H zwany *hamiltonianem*. Najbardziej powszechną jego postać jest

$$(3) \quad H = -\Delta + V,$$

gdzie Δ oznacza laplasjan (reprezentujący energię kinetyczną), a V jest energią potencjalną. W przypadku atomu wodoru jest to potencjał Coulomba:

$$(4) \quad V = -\frac{\alpha}{r},$$

gdzie $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, zaś α to dodatnia stała liczbowa. Każdy, kto miał styczność z mechaniką kwantową, zauważy, że w powyższych wzorach brakuje stałych fizycznych, a co za tym idzie, właściwych jednostek. Każdy z nich został podzielony przez te stałe i zostały one „wchłonięte” przez występujące tam obiekty. w szczególności potencjał V to tak naprawdę fizyczny potencjał (mierzony w dżulach) podzielony przez $\frac{\hbar^2}{2M}$, gdzie $\hbar$ to zredukowana stała Plancka, zaś M to stała o charakterze masy, składająca się z masy elektronu i jądra. Wszystkie te wielkości zostały zintegrowane do pewnej dodatniej stałej liczbowej α . Zabieg ten ma na celu uproszczenie zapisu i dalszej analizy problemu.

Czytelnik Dociekliwy może również spytać, na jakiej przestrzeni działa operator H . Zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej powinien on działać na przestrzeni

Znalezienie dokładnej wartości infimum energii to już zupełnie inny problem, który nie będzie eksploatowany w tym artykule, a który stanowi bardzo ważne miejsce we współczesnej analizie funkcjonalnej. Trudność w znalezieniu kresów zbioru wartości hamiltonianu bierze się między innymi stąd, że operator ten jest określony tylko na pewnej dziedzinie, w tym wypadku funkcji dwukrotnie różniczkowalnych. Jednak ciąg takich funkcji może w przestrzeni $L^2(\mathbb{R}^3)$ dążyć do funkcji nieróżniczkowalnej wartość oczekiwaną H na takim ciągu może potencjalnie dążyć do nieskończoności (dodatniej lub ujemnej).

funkcji całkowalnych w kwadracie $L^2(\mathbb{R}^3)$. Aczkolwiek, działanie hamiltonianu na taką funkcję wcale nie musi należeć do $L^2(\mathbb{R}^3)$, ba, może być nawet nieokreślone! Dzieje się tak dlatego, że funkcje z przestrzeni $L^2(\mathbb{R}^3)$ nie muszą być różniczkowalne, ani nawet ciągle. Niestety H zawiera laplasjan, a więc różniczkowanie. Mówi się więc, że operator H jest *nieciągły*, albo *nieograniczony* a jego dziedziną jest pewna podprzestrzeń całej przestrzeni $L^2(\mathbb{R}^3)$. Na potrzeby tej pracy przyjmujemy, że dziedziną H będzie przestrzeń $C_c^2(\mathbb{R}^3)$, tzn. przestrzeń funkcji dwukrotnie różniczkowalnych o zwartym nośniku (zachęcamy Czytelnika do sprawdzenia, że hamiltonian H dla potencjału Coulomba (4) faktycznie jest dobrze określony na tej przestrzeni).

Możemy teraz sprecyzować problem stabilności materii: pytamy, czy energia, zdefiniowana jako wartość oczekiwana hamiltonianu jest ograniczona z dołu – posiada skończone *infimum*, zwane też *kresem dolnym*:

$$(5) \quad E_0 = \inf_{\|\psi\|_2=1} \langle H \rangle_\psi > -\infty.$$

Okazuje się, że odpowiedź na to pytanie, a nawet na nieco ogólniejsze (tzn. dla szerszej klasy potencjałów niż potencjał Coulomba (4)) jest twierdząca i da się to wykazać już przy pomocy kilku nierówności prezentowanych podczas niektórych kursów z analizy matematycznej, co autorzy postarają się zaprezentować poniżej.

Zacniemy od przekształcenia wzoru na E_0 wstawiając jawną postać hamiltonianu (3), a następnie całkując przez części i pamiętając, że funkcja falowa ψ posiada zwarty nośnik (czyli znika poza pewnym ograniczonym obszarem). Dostajemy stąd:

$$(6) \quad E_0 = \inf_{\|\psi\|_2=1} \int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \psi|^2 + V|\psi|^2) \, dx dy dz,$$

gdzie $\nabla \psi$ oznacza gradient funkcji ψ . Czytelnik Uważny dostrzeże, że to wyrażenie jest określone już nie tylko dla funkcji klasy $C_c^2(\mathbb{R}^3)$, lecz także funkcji klasy $C_c^1(\mathbb{R}^3)$, Czytelnik Wtajemniczony zauważy nawet, że jest ono określone dla funkcji z przestrzeni Sobolewa $H^1(\mathbb{R}^3)$.

W tym momencie warto na chwilę się zatrzymać i zastanowić jakie wartości przyjmują powyższe składniki. Od razu widać, że energia kinetyczna (związana z gradientem $\nabla \psi$) jest nieujemna, co oznacza, że zasadnicza część problemu dotyczy energii potencjalnej. Każdy potencjał możemy rozdzielić na część dodatnią V_+ i ujemną V_- w następujący sposób:

$$(7) \quad V = V_+ + (-V_-),$$

gdzie V_+ i V_- są funkcjami nieujemnymi. Wydawałoby się, że taki zapis tylko mąci obraz, a jednak okaże się on bardzo użyteczny. Łatwo zaobserwować, że energia potencjalna pochodząca od V_+ jest nieujemna, przez co

$$(8) \quad E_0 \geq \inf_{\|\psi\|_2=1} \int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \psi|^2 - V_- |\psi|^2) \, dx dy dz.$$

Tym samym zredukowaliśmy problem do analizy tylko części ujemnej potencjału. Można by się pokusić, by w ten sam sposób „potraktować” energię kinetyczną, jednakże zachowanie tego członu będzie miało kluczowy wpływ na dalszą część wywodu. Warto też zauważyć, że skoro rozpatrujemy problem w dosyć szerokiej ogólności, to możemy napotkać potencjały składające się wyłącznie z części ujemnej (jak na przykład potencjał Coulomba), przez co nie powinniśmy zbytnio opierać się na własnościach części dodatniej. Co więcej, gdybyśmy napotkali potencjał składający się wyłącznie z części dodatniej, to problem stabilności stałby się trywialny, jako że prawa strona (6) byłaby ograniczona przez zero.

Kolejnymi ważnymi składnikami będą dwie nierówności: Sobolewa i Höldera. Pierwsza z nich głosi, że dla funkcji f należącej do przestrzeni $C_c^1(\mathbb{R}^3)$ zachodzi:

$$(9) \quad \|\nabla f\|_2 \geq c \|f\|_6$$

W ramach ciekawostki: optymalną (największą możliwą) stałą c w nierówności (9) jest $c = \frac{\sqrt{3}}{2}(2\pi^2)^{1/3}$.

dla pewnej stałej c niezależnej od f . Natomiast druga z nich zadaje relację pomiędzy różnymi typami norm dwóch funkcji f i g :

$$(10) \quad \|fg\|_1 \leq \|f\|_p \|g\|_q, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1.$$

Z całą tą zgromadzoną wiedzą wreszcie jesteśmy gotowi podjąć się udowodnienia głównego zagadnienia (5).

Z nierówności Sobolewa możemy oszacować energię kinetyczną:

$$(11) \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 dx dy dz = \|\nabla \psi\|_2^2 \geq c^2 \|\psi\|_6^2.$$

Co do części potencjalnej, żeby uzyskać oszacowanie z tą samą normą ψ jak dla energii kinetycznej z nierówności powyżej, przyjmijmy założenie, że funkcja V_- należy do przestrzeni $L^{3/2}(\mathbb{R}^3)$ i spróbujmy skorzystać z nierówności Höldera dla $p = \frac{3}{2}$ i $q = 3$. Dostaniemy wówczas

$$-\int_{\mathbb{R}^3} V_- |\psi|^2 dx dy dz \geq -\|V_-\|_{3/2} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^6 dx dy dz \right)^{1/3} = -\|V_-\|_{3/2} \|\psi\|_6^2,$$

skąd wynika

$$\int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \psi|^2 - V_- |\psi|^2) dx dy dz \geq (c^2 - \|V_-\|_{3/2}) \|\psi\|_6^2.$$

Pojawia się tu pewien problem – mimo że dla dowolnej funkcji ψ z wybranej wcześniej dziedziny hamiltonianu norma $\|\psi\|_6$ jest skończona, to może być ona dowolnie duża (nawet z przyjętym wcześniej ogólnym założeniem $\|\psi\|_2 = 1$). Jeśli więc $\|V_-\|_{3/2} > c^2$, to prawa strona powyższej nierówności jest nieograniczona z dołu. Co gorsza, wspomniany przez nas potencjał Coulomba (4) nie należy do $L^{3/2}(\mathbb{R}^3)$, więc powyższe rozważania nie pozwalają wytłumaczyć stabilności nawet atomu wodoru. Musimy więc działać sprytniej.

Remedium na tę bolączkę okazuje się być następująca sztuczka, która, co ciekawe, pozwoli nawet bardziej zredukować założenie o funkcji V_- . Załóżmy mianowicie, że funkcja V_- należy do przestrzeni $L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, to znaczy możemy tę funkcję przedstawić jako sumę:

$$(12) \quad V_- = V_1 + V_2,$$

gdzie $V_1 \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3)$ i $V_2 \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$. Warto nadmienić, że potencjał Coulomba (4) daje się przedstawić w powyższej postaci. O takim rozkładzie możemy założyć nawet więcej, a konkretnie możemy życzyć sobie, żeby norma funkcji V_1 była tak mała jak tylko chcemy (oczywiście odbywa się to kosztem normy funkcji V_2). W kontekście naszego problemu chcemy, żeby ta norma była mniejsza niż c^2 . Aby uzasadnić, że taki rozkład jest możliwy, zauważmy, że możemy dalej rozpisać

$$V_1 = V_1 \chi_{\{|V_1| > \lambda\}} + V_1 \chi_{\{|V_1| \leq \lambda\}},$$

gdzie χ oznacza funkcję charakterystyczną zbioru, a $\lambda > 0$ jest (na ten moment dowolnym) parametrem. Druga z powyższych funkcji jest oczywiście ograniczona przez λ . Co do pierwszej z nich, na mocy twierdzenia o zbieżności zmajoryzowanej, norma tej funkcji zbiega do zera przy $\lambda \rightarrow \infty$. Oznacza to, że dla dostatecznie dużego λ rozkład

$$(13) \quad V_- = \underbrace{V_1 \chi_{\{|V_1| > \lambda\}}}_{\tilde{V}_1 \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3)} + \underbrace{(V_1 \chi_{\{|V_1| \leq \lambda\}} + V_2)}_{\tilde{V}_2 \in L^\infty(\mathbb{R}^3)}$$

ma poszukiwaną własność. Żeby nie komplikować zapisu, pozostaniemy przy notacji (12), pamiętając jednak, że $\|V_1\|_{3/2} < c^2$. Zauważmy również, że skoro $\|\psi\|_2 = 1$, to

$$\int_{\mathbb{R}^3} V_2 |\psi|^2 dx dy dz \leq \int_{\mathbb{R}^3} \|V_2\|_\infty |\psi|^2 dx dy dz = \|V_2\|_\infty.$$

Powyższa sztuczka pozwala na następujące oszacowanie:

$$\int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla \psi|^2 - V_- |\psi|^2) dx dy dz \geq (c^2 - \|V_1\|_{3/2}) \|\psi\|_6^6 - \|V_2\|_\infty.$$

Jako że wyrażenie w nawiasie jest nieujemne, pierwszy składnik możemy oszacować z dołu przez zero. Koniec końców, przypominając sobie nierówność (8) wykazaliśmy, że

$$E_0 \geq -\|V_2\|_\infty > -\infty,$$

a więc dokładnie to, co chcieliśmy.

Warto nadmienić, że z matematycznego punktu widzenia istnienie infimum E_0 wcale nie implikuje istnienia konkretnej funkcji falowej związanej z tą energią! Może okazać się, że jest cała rodzina rozwiązań, dla których występuje ta sama energia (stan zdegenerowany), lub, że takie rozwiązanie w ogóle nie istnieje, a znalezione infimum pełni rolę wartości granicznej.

Powyższe rachunki dotyczyły się dość prostych modeli materii, jak choćby atom wodoru. Pozostaje pytanie czy można procedurę badania stabilności materii uogólnić do bardziej skomplikowanych układów jak atomy inne niż wodór (gdzie trzeba uwzględnić odpychanie się elektronów), kryształy (gdzie pojawia się więcej jąder atomowych), a nawet materii relatywistycznej (gdzie energia ma bardziej skomplikowaną formułę). Okazuje się, że jest to możliwe, niemniej potrzeba wprowadzić bardziej egzotyczne przestrzenie Sobolewa i bardziej zawiłe nierówności, o czym autorzy mają nadzieję opowiedzieć w niedalekiej przyszłości.