<u>Wykład III</u> Mechanika kwantowa

<u>Równanie Schrödingera</u>[1]

<u>Operator energii kinetycznej</u>

Ponieważ w mechanice klasycznej energia kinetyczna T wraża się przez pęd $\mathbf{p}$ jako $T \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$, operator energii kinetycznej definiujemy jako $\hat{T} \equiv \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$.

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right), \qquad \hat{T} \equiv \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

<u>Dygresja matematyczna - przemienność i nieprzemienność operatorów</u>

Mamy dwa operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$. Jeśli $\forall \psi \in V \quad \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi$, to mówimy, że operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ <u>komutują</u>, są <u>przemienne</u>. Jeśli natomiast $\exists \psi \in V \quad \hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi$, to mówimy, że operatory $\hat{A}$ i $\hat{B}$ <u>niekomutują</u>, są <u>nieprzemienne</u>.

<u>Komutatorem</u> operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ nazywamy taki operator $[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$, że $\forall \psi \in V \quad [\hat{A},\hat{B}]\psi = \hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi$. Gdy $\hat{A}$ i $\hat{B}$ komutują, to $[\hat{A},\hat{B}] = 0$.

<u>Twierdzenie:</u> Przemienne operatory mają ten sam zbiór wektorów własnych.

Operatory energii kinetycznej i pędu komutują więc mają te same funkcje własne, czyli fale płaskie. Poszukujemy wartości własnych $\hat{T}$.

$$\hat{T}\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}} = -\frac{1}{\sqrt{V}}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)e^{i\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{p_x^2}{\hbar^2}+\frac{p_y^2}{\hbar^2}+\frac{p_z^2}{\hbar^2}\right)e^{i\frac{p_x x+p_y y+p_z z}{\hbar}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}} = T\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

Czyli wartość własna operatora energii kinetycznej $\hat{T}$ odpowiadająca fali płaskiej $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ jest równa $T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$.

Ponieważ operator $\hat{\mathbf{p}}$ jest hermitowski, hermitowski też jest operator $\hat{T}$.

$$(\psi_1,\hat{T}\psi_2) = (\psi_1,\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi_2) = \frac{1}{2m}(\psi_1,\hat{\mathbf{p}}^2\psi_2) = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}\psi_1,\hat{\mathbf{p}}\psi_2) = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}^2\psi_1,\psi_2) = (\hat{T}\psi_1,\psi_2).$$

[1] Erwin Schrödinger 1887-1961

Wykład III cd. Mechanika kwantowa

Operator energii potencjalnej

Działanie operatora energii potencjalnej $\hat{V}$ definiujemy jako

$$\hat{V}\psi(t,\mathbf{r}) \equiv V(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r}),$$

gdzie $V(t,\mathbf{r})$ jest klasyczną energią potencjalną. Ponieważ klasyczna energia potencjalna jest rzeczywista, $\hat{V}$ jest hermitowski. Istotnie

$$(\psi_1,\hat{V}\psi_2) = \int d^3r\,\psi_1^*(t,\mathbf{r})V(t,\mathbf{r})\psi_2(t,\mathbf{r}) = \int d^3r\left(V(t,\mathbf{r})\psi_1(t,\mathbf{r})\right)^*\psi_2(t,\mathbf{r}) = (\hat{V}\psi_1,\psi_2).$$

Problem własny operatora $\hat{V}$, czyli równanie $V(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r}) = V\psi(t,\mathbf{r})$, gdzie V jest liczbą - wartością własną, jest zdegenerowany: nie ma rozwiązań, gdy klasyczna energia potencjalna $V(t,\mathbf{r})$ zależy od t lub $\mathbf{r}$ i ma trywialne rozwiązanie, gdy $V(t,\mathbf{r})$ nie zależy ani od t, ani od $\mathbf{r}$ - wtedy dowolne funkcje $\psi(t,\mathbf{r})$ są funkcjami własnymi.

Operator energii całkowitej - Hamiltona[2]

$$\boxed{\hat{H} \equiv \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})}$$

Ponieważ operatory energii kinetycznej i potencjalnej są hermitowskie, operator energii całkowitej - hamiltonian - też jest hermitowski.

Równanie Schrödingera (1926)

Funkcje falowe są rozwiązaniami równania Schrödingera

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r})}$$

Separacja zależności czasowej i przestrzennej w równaniu Schrödingera

Poszukujemy rozwiązań równania Schrödingera w postaci $\psi(t,\mathbf{r}) = f(t)\varphi(\mathbf{r})$, zakładając, że $V(t,\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$ tzn. energia potencjalna nie zależy od czasu. Ponieważ $i\hbar\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t}\varphi(\mathbf{r})$ oraz

$$\hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(\mathbf{r})\right)f(t)\varphi(\mathbf{r}) = f(t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\right)$$ mamy

$$i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t}\varphi(\mathbf{r}) = f(t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\right)$$

Dzieląc stronami równanie przez $\psi(t,\mathbf{r}) = f(t)\varphi(\mathbf{r})$ dostajemy

[2] William Rowan Hamilton 1805-1865

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t}=\frac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\right)=E$$

Lewa strona zależy tylko od t, a prawa tylko od $\mathbf{r}$, żeby więc były sobie równe, lewa i prawa strona muszą być równe stałej, którą oznaczamy E.
Otrzymujemy dwa równania

$$\begin{cases}\dfrac{i\hbar}{f(t)}\dfrac{\partial f(t)}{\partial t}=E \quad\Rightarrow\quad \dfrac{\partial f(t)}{\partial t}=-i\dfrac{E}{\hbar}f(t) \quad\Rightarrow\quad f(t)\sim e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \\ \\ \dfrac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\right)=E \quad\Rightarrow\quad \hat{H}\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r})\end{cases}$$

Jeśli energia potencjalna nie zależy od czasu, rozwiązanie równania Schrödingera można przedstawić w postaci

$$\boxed{\psi(t,\mathbf{r})=e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\varphi(\mathbf{r})}$$

gdzie $\varphi(\mathbf{r})$ spełnia tzw. rozwiązanie równania Schrödingera bez czasu

$$\boxed{\hat{H}\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r})}$$

czyli jest funkcją własną operatora energii $\hat{H}$ z wartością własną E.

<u>Rozwiązania stacjonarne równania Schrödingera</u>

Jeśli obliczymy kwadrat modułu funkcji falowej

$\psi(t,\mathbf{r})=e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\varphi(\mathbf{r})$, to $|\psi(t,\mathbf{r})|^2=\psi^*(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r})=e^{i\frac{Et}{\hbar}}\varphi^*(\mathbf{r})e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\varphi(\mathbf{r})=|\varphi(\mathbf{r})|^2$.

Jakkolwiek funkcja falowa zależy od czasu, kwadrat modułu funkcji falowej jest niezależny od czasu, jest stacjonarny i w tym sensie rozwiązanie $\psi(t,\mathbf{r})=e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\varphi(\mathbf{r})$ jest <u>stacjonarne</u>.

<u>Kombinacja liniowa rozwiązań stacjonarnych</u>

Jeśli $\psi_1(t,\mathbf{r})$ i $\psi_2(t,\mathbf{r})$ są rozwiązaniami stacjonarnymi równania Schrödingera, to kombinacja liniowa tych rozwiązań, czyli $\psi(t,\mathbf{r})=c_1\psi_1(t,\mathbf{r})+c_2\psi_2(t,\mathbf{r})$, gdzie c_1,c_2 są liczbami, też jest rozwiązaniem równania Schrödingera, co wynika z liniowości tego równania. Jednak kombinacja liniowa rozwiązań stacjonarnych <u>nie jest stacjonarna</u>. Aby to wykazać, przyjmujemy, że $\psi_1(t,\mathbf{r})=e^{-i\frac{E_1t}{\hbar}}\varphi_1(\mathbf{r})$ oraz $\psi_2(t,\mathbf{r})=e^{-i\frac{E_2t}{\hbar}}\varphi_2(\mathbf{r})$ i obliczamy $|\psi(t,\mathbf{r})|^2$:

$$|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = \psi^*(t,\mathbf{r})\,\psi(t,\mathbf{r}) = \left(c_1\psi_1(t,\mathbf{r}) + c_2\psi_2(t,\mathbf{r})\right)\left(c_1^*\psi_1^*(t,\mathbf{r}) + c_2^*\psi_2^*(t,\mathbf{r})\right) =$$

$$\left(c_1\, e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}\,\varphi_1(\mathbf{r}) + c_2\, e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}\,\varphi_2(\mathbf{r})\right)\left(c_1^*\, e^{i\frac{E_1 t}{\hbar}}\,\varphi_1^*(\mathbf{r}) + c_2^*\, e^{i\frac{E_2 t}{\hbar}}\,\varphi_2^*(\mathbf{r})\right) =$$

$$|c_1\,\varphi_1(\mathbf{r})|^2 + |c_1\,\varphi_1(\mathbf{r})|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left(c_1 c_2^*\, e^{-i\frac{(E_1-E_2)t}{\hbar}}\,\varphi_1(\mathbf{r})\,\varphi_2^*(\mathbf{r})\right)$$

Jaki widać, $|\psi(t,\mathbf{r})|^2$ zależy od czasu.

<u>Rozwiązania swobodnego równania Schrödingera</u>

W przypadku cząstki nieoddziałującej - swobodnej - operator Hamiltona ma postać operatora energii kinetycznej $\hat{H} = \hat{T}$. Funkcjami własnymi $\hat{T}$ są fale płaskie $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ z wartościami $T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E$. Rozwiązanie swobodnego równania Schrödingera ma więc postać

$$\boxed{\psi(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{-i\frac{Et-\mathbf{pr}}{\hbar}}}$$

<u>Zgodność warunku unormowania z równaniem Schrödingera</u>

Rozwiązania równania Schrödingera mają być unormowane tzn. mają spełniać warunek $\int d^3r\,|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = 1$. Rozwiązanie równania swobodnego spełniają ten warunek, zachodzi pytanie czy w ogólności warunek unormowania jest zgodny z równaniem Schrödingera. Problem sprowadź się do pytania, czy całka $\int d^3r\,|\psi(t,\mathbf{r})|^2$ jest rzeczywiście niezależna od czasu. Rozważmy w tym celu

$$\frac{d}{dt}\int d^3r\,|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = \frac{d}{dt}\int d^3r\,\psi^*(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r}) = \int d^3r\left[\frac{\partial\psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t}\psi(t,\mathbf{r}) + \psi^*(t,\mathbf{r})\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r})}{\partial t}\right].$$

Równanie Schrödingera daje nam

$$\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r}) \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial\psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\psi^*(t,\mathbf{r}) \quad \text{więc}$$

$$\frac{d}{dt}\int d^3r\,|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = \frac{i}{\hbar}\int d^3r\left[(\hat{H}\psi^*(t,\mathbf{r}))\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r})\right] = \frac{i}{\hbar}[(\hat{H}\psi,\psi) - (\psi,\hat{H}\psi)] = 0\,.$$

Ostatnia równość zachodzi ze względu na hermitowskość halmitonianu. Widzimy, że całka $\int d^3r\,|\psi(t,\mathbf{r})|^2$ nie zależy od czasu, więc <u>rozwiązanie równania Schrödingera zawsze można unormować</u>.

<u>Wykład III cd.</u> Mechanika kwantowa

<u>Równanie ciągłości i prąd prawdopodobieństwa</u>

Obliczamy

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = \frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^*(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r})\right) = \frac{\partial \psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t}\psi(t,\mathbf{r}) + \psi^*(t,\mathbf{r})\frac{\partial \psi(t,\mathbf{r})}{\partial t}.$$

Zakładamy, że funkcja falowa $\psi(t,\mathbf{r})$ spełnia równanie Schrödingera, co daje

$$\frac{\partial \psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}),$$

$$\frac{\partial \psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\psi^*(t,\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi^*(t,\mathbf{r}),$$

gdzie przyjęto, że $V(t,\mathbf{r}) \in R$. A zatem

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t,\mathbf{r})|^2 = \frac{i}{\hbar}\left(\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar}\psi^*(t,\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r})$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m}\left[\left(\Delta\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\Delta\psi(t,\mathbf{r})\right] = -\frac{i\hbar}{2m}\nabla\left[\left(\nabla\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla\psi(t,\mathbf{r})\right]$$

Otrzymane równanie można zapisać w postaci

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}P(t,\mathbf{r}) + \nabla\mathbf{S}(t,\mathbf{r}) = 0}$$

$P(t,\mathbf{r}) \equiv |\psi(t,\mathbf{r})|^2$ - gęstość prawdopodobieństwa

$\mathbf{S}(t,\mathbf{r}) \equiv \frac{i\hbar}{2m}\left[\left(\nabla\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla\psi(t,\mathbf{r})\right]$ - prąd prawdopodobieństwa