

## Podstawy mechaniki kwantowej

### Funkcja falowa

Klasyczny opis punktu materialnego - cząstki - polega na określeniu jej trajektorii - funkcji  $\mathbf{r}(t)$ ; opis kwantowy wymaga podania funkcji położenia i czasu o wartościach zespolonych tzw. funkcji falowej  $\psi(t, \mathbf{r})$ .

### Zasada superpozycji

Klasyczna cząstka może się poruszać zwykle w danym układzie po różnych trajektoriach  $\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \mathbf{r}_3(t), \dots$ , jednak faktyczny ruch odbywa się tylko po jednej z nich. Jeśli natomiast możliwe są różne stany kwantowe danej cząstki opisywane przez  $\psi_1(t, \mathbf{r}), \psi_2(t, \mathbf{r}), \psi_3(t, \mathbf{r}), \dots$ , to zgodnie z zasadą superpozycji możliwy jest również stan cząstki będący superpozycją tych stanów opisywany funkcją  $\psi(t, \mathbf{r}) = c_1\psi_1(t, \mathbf{r}) + c_2\psi_2(t, \mathbf{r}) + c_3\psi_3(t, \mathbf{r}) + \dots$ , gdzie  $c_1, c_2, c_3, \dots$  są współczynnikami liczbowymi.

Zasada superpozycji jest automatycznie spełniona poprzez postulat, że funkcje falowe (stany) danej cząstki tworzą przestrzeń wektorową nad ciałem liczb zespolonych zwaną przestrzenią stanów.

### Dygresja matematyczna - przestrzeń wektorowa

Przestrzeń wektorowa  $V$  nad ciałem liczbowym  $K$  to zbiór (jego elementy nazywa się wektorami), w którym określone jest dodawanie wektorów i mnożenie ich przez liczbę. Wektory tworzą grupę przemienną (abelową) ze względu na dodawanie tzn.

$$\forall \psi_1, \psi_2, \psi_3 \in V \quad (\psi_1 + \psi_2) + \psi_3 = \psi_1 + (\psi_2 + \psi_3) \text{ - łączność dodawania}$$

$$\exists 0 \in V \quad \forall \psi \in V \quad (\psi + 0) = \psi = (0 + \psi) \text{ - istnienie wektora zerowego}$$

$$\forall \psi \in V \quad \exists \psi' \in V \quad \psi + \psi' = \psi' + \psi = 0, \quad \psi' \equiv -\psi \text{ - istnienie wektora przeciwnego do danego}$$

$$\forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad \psi_1 + \psi_2 = \psi_2 + \psi_1 \text{ - przemienność dodawania}$$

Mnożenie wektora przez liczbę spełnia zaś warunki:

$$\forall a \in K \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad a(\psi_1 + \psi_2) = a\psi_1 + a\psi_2 \text{ - liniowość mnożenia}$$

$$\forall a, b \in K \quad \forall \psi \in V \quad (a + b)\psi = a\psi + b\psi$$

$$\forall a, b \in K \quad \forall \psi \in V \quad a(b\psi) = (ab)\psi$$

$$1 \in K \quad \forall \psi \in V \quad 1\psi = \psi$$

### Interpretacja Borna<sup>1</sup> funkcji falowej

Funkcja falowa nie ma bezpośredniej interpretacji, natomiast kwadrat modułu funkcji falowej  $|\psi(t, \mathbf{r})|^2$  ma interpretację gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie  $\mathbf{r}$  w momencie czasu  $t$ , czyli  $|\psi(t, \mathbf{r})|^2 d^3r$  jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w nieskończenie małej objętości  $d^3r$  wokół punktu  $\mathbf{r}$  w momencie czasu  $t$ .

Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności więc

$$\int d^3r |\psi(t, \mathbf{r})|^2 = 1$$

Funkcje falowe są unormowane do jedności.

### Iloczyn skalarny funkcji falowych

$$(\psi, \varphi) \equiv \int d^3r \psi^*(t, \mathbf{r}) \varphi(t, \mathbf{r})$$

$$(\psi, \psi) = \int d^3r \psi^*(t, \mathbf{r}) \psi(t, \mathbf{r}) = \int d^3r |\psi(t, \mathbf{r})|^2 - \text{kwadrat długość długości wektora } \psi$$

Jeśli  $(\psi, \varphi) = 0$ , to mówimy, że  $\psi$  i  $\varphi$  są do siebie ortogonalne.

### Dygresja matematyczna - iloczyn skalarny

Iloczyn skalarny do odwzorowanie  $V \times V \rightarrow K$  spełniające własności

$$1) \quad \forall \psi_1, \psi_2, \psi_3 \in V \quad (\psi_1, \psi_2 + \psi_3) = (\psi_1, \psi_2) + (\psi_1, \psi_3),$$

$$2) \quad \forall a \in K \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad (\psi_1, a\psi_2) = a(\psi_1, \psi_2),$$

$$3) \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad (\psi_1, \psi_2) = (\psi_2, \psi_1)^*,$$

$$4) \quad \forall \psi \in V \quad (\psi, \psi) \geq 0 \quad \wedge \quad (\psi, \psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0.$$

$$1) + 2) + 3) \quad \forall \psi_1, \psi_2, \psi_3 \in V \quad \forall a, b \in K \quad (a\psi_1 + b\psi_2, \psi_3) = a^*(\psi_1, \psi_3) + b^*(\psi_2, \psi_3)$$

$$3) \quad \forall \psi \in V \quad (\psi, \psi) = (\psi, \psi)^* \in R$$

### Observable

Mierzalnym wielkościom fizycznym - obserwabdom - odpowiadają hermitowskie operatory liniowe działające w przestrzeni stanów.

### Dygresja matematyczna - hermitowski operator liniowy

Operator  $\hat{A}$  jest liniowy, jeśli

$$\forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad \hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2,$$

$$\forall \psi \in V \quad \forall c \in K \quad \hat{A}(c\psi) = c\hat{A}\psi.$$

Operator  $\hat{A}$  jest hermitowski, jeśli  $\forall \psi_1, \psi_2 \in V \quad (\psi_1, \hat{A}\psi_2) = (\hat{A}\psi_1, \psi_2)$ .

---

<sup>1</sup> Max Born 1882-1970

## Wykład II cd.

## Mechanika kwantowa

### Dygresja matematyczna - wektory własne i wartości własne operatora

Jeśli  $\exists \psi \in V \ \psi \neq 0 \ \exists a \in K$

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

to  $\psi$  nazywamy wektorem własnym operatora  $\hat{A}$ , a  $a$  wartością własną operatora  $\hat{A}$ .

### Dygresja matematyczna - wektory i wartości własne operatora hermitowskiego

1) Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste

Dowód Niech  $\psi$  będzie wektorem własnym operatora hermitowskiego  $\hat{A}$ , wtedy

$$1) (\psi, A\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi, \psi),$$

$$2) (\psi, A\psi) = (A\psi, \psi) = (a\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi) \text{ - korzystam z faktu, że } \hat{A} \text{ jest hermitowski}$$

$$1) + 2) \ a = a^* \Rightarrow a \in R.$$

2) Wektory własne operatora hermitowskiego odpowiadające różnym wartościom własnym są wzajemnie ortogonalne.

Dowód Niech  $\psi_1, \psi_2$  będą wektorami własnymi operatora hermitowskiego

$\hat{A}$  odpowiadającymi wartościami własnymi  $a_1, a_2$  przy czym  $a_1 \neq a_2$ . Wtedy

$$1) (\psi_1, \hat{A}\psi_2) = (\psi_1, a_2\psi_2) = a_2(\psi_1, \psi_2)$$

$$2) (\psi_1, \hat{A}\psi_2) = (\hat{A}\psi_1, \psi_2) = (a_1\psi_1, \psi_2) = a_1(\psi_1, \psi_2)$$

$$1) + 2) \ a_2(\psi_1, \psi_2) = a_1(\psi_1, \psi_2) \Rightarrow (\psi_1, \psi_2) = 0.$$

3) Wektory własne operatora hermitowskiego tworzą bazę ortogonalną przestrzeni wektorowej.

### Dygresja matematyczna - baza i baza ortogonalna, liniowa niezależność wektorów

Baza przestrzeni wektorowej nazywamy maksymalnie liczny zbiór wektorów liniowo niezależnych  $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots\}$ , który rozpina całą przestrzeń tzn. każdy wektor  $\psi$  należący do tej przestrzeni może być zapisany jako kombinacja liniowa wektorów bazowych czyli  $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots$ , gdzie  $c_1, c_2, c_3, \dots$  są współczynnikami liczbowymi.

Wektory należące do danego zbioru  $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$  nazywamy liniowo niezależnymi, jeśli żadnego z nich nie da się przedstawić jako kombinacja liniowa pozostałych.

Bazę  $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots\}$  nazywamy ortogonalną, jeśli  $(\varphi_i, \varphi_j) = 0$  dla  $i \neq j$ .

Bazę  $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots\}$  nazywamy ortonormalną, jeśli  $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta^{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$ , czyli wektory

bazy są wzajemnie ortogonalne i mają jednostkową długość  $(\varphi_i, \varphi_i) = 1$ .

## Wykład II cd.

## Mechanika kwantowa

### Operator pędu

$\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ ; operator pędu jest hermitowski

### Dowód

$$(\psi_1, \hat{p}_x \psi_2) = \int d^3r \psi_1^*(t, \mathbf{r}) \hat{p}_x \psi_2(t, \mathbf{r}) = -i\hbar \int dx dy dz \psi_1^*(t, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \psi_2(t, \mathbf{r})$$

całkując przez części mamy

$$\begin{aligned} -i\hbar \int dx dy dz \psi_1^*(t, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \psi_2(t, \mathbf{r}) &= -i\hbar \underbrace{\int dy dz \psi_1^*(t, \mathbf{r}) \psi_2(t, \mathbf{r}) \Big|_{x=-\infty}^{x=\infty}}_{=0} + i\hbar \int dx dy dz \left( \frac{\partial}{\partial x} \psi_1^*(t, \mathbf{r}) \right) \psi_2(t, \mathbf{r}) \\ &= \int dx dy dz \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_1(t, \mathbf{r}) \right)^* \psi_2(t, \mathbf{r}) = (\hat{p}_x \psi_1, \psi_2) \end{aligned}$$

Czyli  $(\psi_1, \hat{p}_x \psi_2) = (\hat{p}_x \psi_1, \psi_2)$ . Wyraz brzegowy znika, gdyż zakładamy, że funkcja falowa znika w nieskończoności, czego wymaga warunek unormowania funkcji falowej.

### Funkcje własne operatora pędu

$$\hat{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow -i\hbar\nabla\varphi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\varphi(\mathbf{r})$$

$$\begin{cases} -i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial x} = p_x \varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \varphi(\mathbf{r}) \sim e^{\frac{i p_x x}{\hbar}} \\ -i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial y} = p_y \varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \varphi(\mathbf{r}) \sim e^{\frac{i p_y y}{\hbar}} \\ -i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial z} = p_z \varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \varphi(\mathbf{r}) \sim e^{\frac{i p_z z}{\hbar}} \end{cases}$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = A e^{\frac{i p_x x}{\hbar}} e^{\frac{i p_y y}{\hbar}} e^{\frac{i p_z z}{\hbar}} = A e^{\frac{i p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}} = A e^{\frac{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \quad \text{- fala płaska}$$

A - stała normalizacyjna

### Widmo operatora

Widmem operatora nazywamy zbiór jego wartości własnych. Widmo może być dyskretne, gdy wartości własne numerowane są liczbami naturalnymi, lub ciągłe, gdy wartości własne numerowane są liczbami rzeczywistymi.

Równanie na wektory i wartości własne operatora pędu ma postać  $\hat{\mathbf{p}}\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ , gdzie wartość własna  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  należy do  $R^3$  i w sposób ciągły przebiega ten zbiór. Jest więc to przypadek widma ciągłego.

### Normalizacja fal płaskich

$$\begin{cases} \varphi(\mathbf{r}) = A e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \\ \varphi^*(\mathbf{r}) = A^* e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \end{cases} \Rightarrow |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \varphi(\mathbf{r})\varphi^*(\mathbf{r}) = |A|^2$$

$$\int d^3r |\varphi(t, \mathbf{r})|^2 = \int d^3r |A|^2 = |A|^2 \int d^3r = |A|^2 V = 1$$

$V$  - objętość makroskopowego „pudełka”, w którym normalizujemy funkcję falową. Zakładając, że  $A \in \mathbb{R}$  mamy  $A = \frac{1}{\sqrt{V}}$  i ostatecznie falę płaską zapisujemy jako

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}$$

### Cząstka falą

Rozważmy  $\mathbf{p} = (p_x, 0, 0)$ , wtedy fala płaska ma postać

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\frac{p_x x}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \left( \cos\left(\frac{p_x x}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{p_x x}{\hbar}\right) \right).$$

Fala płaska jako funkcja  $x$  jest okresowa z okresem odpowiadającym długości fali  $\lambda$ , którą znajdujemy z warunku  $\frac{p_x \lambda}{\hbar} = 2\pi$ . Stąd  $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p_x} = \frac{h}{p_x}$ , co zgadza się z hipotezą de Broglie'a.

### Lokalizacja w przestrzeni i pędzie - zasada nieoznaczoności

Fali płaskiej  $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  odpowiada ściśle określony pęd  $\mathbf{p}$ , więc cząstka jest doskonale zlokalizowana w przestrzeni pędu. Natomiast gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym punkcie  $\mathbf{r}$  wynosi  $|\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{V}$ , więc cząstka może z tym samym prawdopodobieństwem znajdować w dowolnym miejscu - jest całkowicie zdelokalizowana. Taka sytuacja jest konsekwencją zasady nieoznaczoności wymagającą, aby  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ . Ponieważ  $\Delta p_x = 0$  więc  $\Delta x = \infty$ .