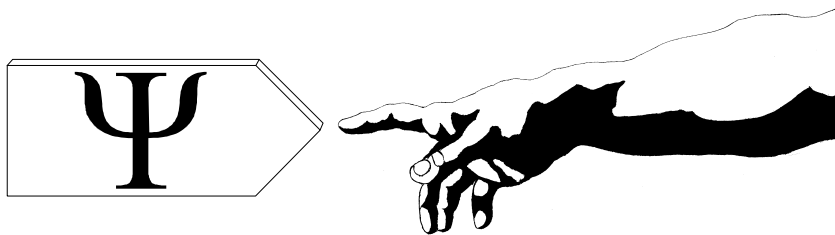


**Sławomir Brzezowski**

**WSTĘP  
DO MECHANIKI  
KWANTOWEJ**



Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego  
KRAKÓW 2006

INSTYTUT FIZYKI  
UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

SŁAWOMIR BRZEWOWSKI

**WSTĘP**  
**DO MECHANIKI KWANTOWEJ**



NAKŁADEM INSTYTUTU FIZYKI  
UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

RECENZENT

*Kacper Zalewski*

REDAKTOR

*Sławomir Brzezowski*

Wydanie III, poprawione i uzupełnione.

*Panu profesorowi Kacprowi Zalewskiemu dziękuję za dokładne przeczytanie rękopisu tej książki i wskazanie szeregu usterek.*

*Dziękuję też doktorowi Andrzejowi Burzyńskiemu i profesorowi Tomaszowi Dohnalikowi za ich cenne uwagi, a także studentom za wskazanie wielu błędów literowych (i nie tylko).*

## Spis treści

Wstęp.....	7
Rozdział 1: Fale de Broglie’a.....	9
Rozdział 2: Równanie Schrödingera.....	13
Rozdział 3: Notacja Diraca.....	35
Rozdział 4: Przestrzeń Hilberta.....	43
Rozdział 5: Reprezentacje położeń i pędów.....	49
Rozdział 6: Moment pędu.....	63
Rozdział 7: Ruch w polu o symetrii sferycznej; Atom wodoru.....	77
Rozdział 8: Spin elektronu.....	97
Rozdział 9: Wartości średnie operatorów.....	113
Rozdział 10: Atomy wieloelektronowe.....	117
Rozdział 11: Składanie momentów pędu.....	125
Rozdział 12: Zasada nieokreśloności.....	137
Rozdział 13: Ewolucja wektora stanu.....	143
Rozdział 14: Stany niezwiązane – rozpraszanie.....	155
Rozdział 15: Obroty i translacje.....	183
Rozdział 16: Symetrie – całki ruchu – degeneracja.....	193
Rozdział 17: Zaburzenia niezależne od czasu.....	199
Rozdział 18: Hamiltonian zależny od czasu.....	219
Skorowidz:.....	231



# Wstęp

Fizyki uczymy się od urodzenia. Bawiąc się grzechotką, czy ucząc chodzenia, musimy postępować zgodnie z jej prawami, chociaż świadomości istnienia tych praw nabywamy dopiero w szkole, gdzie zdobyta w codziennym obcowaniu z otoczeniem intuicja fizyczna zostaje uporządkowana i ujęta w formie systematycznego wykładu.

Kłopot z mechaniką kwantową polega na tym, że prawa nią rządzące zupełnie nie przystają do wspomnianej wyżej intuicji. Żyjemy i zdobywamy nasze doświadczenie w świecie, gdzie naturalną jednostką długości jest – powiedzmy – metr. Patrząc nocą w niebo obcujemy z odległościami niewspółmiernie większymi – ale już samo to doświadczenie pozwala nam jednak od biedy wyobrazić sobie Wszechświat. Nie ma jednak doświadczenia, które dawałoby nam bezpośredni kontakt zmysłowy z odległościami rzędu  $10^{-10}$  m (czyli porównywalnymi z rozmiarami atomów). Z przyczyn, których nie znamy, świat oglądany z takiej perspektywy okazuje się być jakościowo inny, niż ten, który widzimy na co dzień. I chodzi nie tylko o to, że prawa fizyki w tym świecie są inne: sam przedmiot tych praw jest inny – samo pojęcie materii ma zupełnie inny sens w świecie makroskopowym a inny, gdy zejdziemy do poziomu cząstki elementarnej. To jest najzupełniej inny świat.

Zachodzi więc pytanie, w jaki sposób my, makroskopowe istoty, możemy ten świat opisać, skoro cały (prawie cały) stworzony przez nas aparat pojęciowy odnoszący się do fizyki klasycznej staje się bezużyteczny.

Aby na nie odpowiedzieć, musimy najpierw uświadomić sobie, czym zajmuje się fizyka. W jednej ze swoich książek pan Stanisław Lem dał poglądowy wykład na temat relacji, jaka zachodzi między fizyką i matematyką<sup>1</sup>. Przyrównał matematyka do krawca, który perfekcyjnie szyje rozmaite ubrania, o różnej liczbie rękawów i nogawek. Pracę swoją na pozór wykonuje dla samej tylko satysfakcji, a nikomu niepotrzebne ubrania gromadzi w szafie. Ta szafa to oczywiście czysta matematyka, która obejmuje wszelkie teorie matematyczne, jakich się dorobiliśmy. Do tej szafy zagląda fizyk poszukujący "ubrania" pasującego na jakiegoś stworka, czyli na wycinek rzeczywistego świata, który fizykowi udało się zbadać i opisać. Fizyk zajmuje się więc dopasowywaniem właściwych kawałków matematyki do

---

<sup>1</sup>Stanisław Lem: "Summa technologiae", rozdział V.

fragmentów rzeczywistego świata, przy czym doświadczalnicy zajmują się raczej polowaniem na owe egzotyczne stworzenia a teoretycy znajdują satysfakcję w przeszukiwaniu tej szafy i korzystaniu z jej zasobów.

Bezpośredni kontakt zmysłowy, jaki mamy ze światem makroskopowym, nie skłania do analizy związku matematyki z przyrodą. W świetle codziennego doświadczenia, klasyczne prawa fizyki wydają się "oczywiste", czyli w tym wypadku wymyślony przez Lema potworek, "jaki jest, każdy widzi". Właściwie dopiero mechanika kwantowa pozwala nam uświadomić sobie doniosłość matematyki w badaniu przyrody. Jaki jest atom – tego nikt nie widzi. Potworka nie widać. Udało się tylko znaleźć ubranie (mechanikę kwantową właśnie), które wkładamy na niewidzialnego potworka i w którym ten ostatni wydaje się czuć wcale nieźle, chociaż mamy niejasne wrażenie, że niektóre elementy tego ubrania być może są niepotrzebne (stała faza wektora stanu). Nie umiemy ich jednak na razie usunąć tak, aby reszta dobrze potworkowi służyła.

Mamy więc kawałek matematyki, który zadowalająco przystaje do mikroświata i którym umiemy się posługiwać, wyliczając i przewidując rezultaty doświadczeń fizycznych, chociaż prawdziwa natura tego mikroświata (nasza intuicja – prawdopodobnie bez żadnych podstaw – domaga się istnienia takiej "natury") pozostaje dla nas zakryta, albo w ogóle nie da się określić.

Nie ma więc innej rady – czeka nas w zasadzie wykład pewnego fragmentu matematyki, pod który Przyroda zdecydowała się podłożyć treść fizyczną.



# 1

## FALE de BROGLIE'a

Fizycy teoretycy na ogół nie lubią eksperymentować. Znacznie bardziej od znużonego regulowania przyrządów wolą opowiadania o doświadczeniach. Opowiedzmy więc sobie o pewnym doświadczeniu, które moglibyśmy wykonać, ale na szczęście nie musimy. Wynik tego doświadczenia zapiera dech i od razu sygnalizuje, że w naszym makroskopowym pojmowaniu świata ukryte są podstawowe błędy pojęciowe.

Weźmy (w wyobraźni) jakikolwiek kryształ i skierujmy na niego wiązkę elektronów o ustalonym pędzie. Za kryształem ustawmy ekran pokryty czymś, co zasygnalizuje i zaznaczy uderzenia elektronów (np. kliszę). Elektrony oddziałują z atomami kryształu, rozpraszają się na nich, i na kliszy wokół centralnej plamy powstałej w miejscu, gdzie trafiają elektrony nierozproszone (większość elektronów wiązki), pojawiają się punkty po uderzeniach pojedynczych rozproszonych elektronów. Jeżeli poczekamy odpowiednio długo, tak, aby tych punktów zebrało się więcej, to zauważymy, że z poszczególnych punktów zaczyna się wyłaniać struktura przypominająca obraz interferencyjny – w niektóre rejony kliszy elektrony uderzają częściej, niż w inne. Eksperyment ten będzie nieco przypominał znane ze szkoły doświadczenie z interferencją światła przepuszczonego przez siatkę dyfrakcyjną. Trzeba by je tylko jakoś zmodyfikować tak, aby rozpraszanie następowało na punktach regularnie rozmieszczonych w przestrzeni trójwymiarowej (zwykła siatka dyfrakcyjna jest w tym sensie jednowymiarowa).

W naszym eksperymencie zauważymy, że im mniejsza będzie "stała siatki" (możemy wyobrazić sobie nieistniejący w rzeczywistości kryształ o regulowanej odległości atomów), tym bardziej rozsuna się na ekranie elementy struktury, którą zaobserwowaliśmy – zupełnie tak, jak w optycznym doświadczeniu z siatką dyfrakcyjną: im bliżej siebie są szczeliny, tym bardziej rozsunięte są prążki na ekranie. (Warto w tym miejscu przypomnieć sobie, dlaczego tak się dzieje – dla naszych celów wystarczy "siatka" złożona z dwóch szczelin).

Nasz eksperyment z elektronami oderwał się nieco od rzeczywistości (kryształ z regulowaną odległością atomów). Idąc za ciosem wyobraźmy sobie jeszcze, że na drodze wiązki elektronów zamiast kryształu stoi przesłona z dwoma szczelinami, czyli tak, jak w szkolnym doświadczeniu, tylko zamiast światła jest wiązka elektronów. Na ekranie powstaną prążki złożone z kropek – śladów po uderzeniach elektronów.

Nie pozostaje nam nic innego, jak pogodzić się z myślą, że strumień padających elektronów zachowuje się jak **fala płaska**.

A teraz, uwaga! Zmniejszamy gęstość strumienia elektronów. Coraz dłużej musimy zbierać punkty na kliszy, aby zobaczyć prążki. W końcu powtarzamy do-

świadczanie ze strumieniem elektronów tak słabym, że elektrony lecą pojedynczo, jeden na jakiś czas. Powstaje dokładnie taki sam obraz interferencyjny!!

Do tej chwili mogliśmy sobie wyobrazić, że elektrony przelatujące przez jedną ze szczelin "jakoś" współpracują z elektronami, które wpadły do drugiej szczeliny, co w sumie daje obraz interferencyjny na ekranie. Ale jak zrozumieć przypadek, gdy elektrony lecą pojedynczo? Jeżeli wyobrazić sobie elektron przelatujący przez jedną ze szczelin, to drugą szczelinę wypada wyobrazić sobie jako pustą (mogło by jej w ogóle w danej chwili nie być!).

Musimy więc porzucić wyobrażenie cząstki elementarnej jako "małego obiektu obciążonego masą, ładunkiem itd." a w każdym razie musimy pogodzić się z faktem, że są takie sytuacje fizyczne, jak wyżej opisana, w których to wyobrażenie całkowicie zawodzi.

Wróćmy do naszego eksperymentu. Analizując obraz na ekranie dowiadujemy się, że strumieniowi elektronów o ustalonym pędzie wypada przypisać (przed rozpraszaczem) falę płaską o powierzchniach stałej fazy prostopadłych do kierunku pędu elektronów, zwaną **falą de Broglie'a**<sup>1</sup>. Nie wiemy co tu "faluje" i prawdopodobnie pytanie o nośnik tej fali jest pozbawione sensu. Na tym etapie mamy podstawy do podejrzeń, że w przestrzeni trójwymiarowej określona jest funkcja położenia (i – czego nie sposób wykluczyć – czasu), której wartość w danym punkcie  $\vec{x}$  i w danej chwili  $t$  (dokładniej – moduł tej wartości) odpowiedzialna jest za **gęstość prawdopodobieństwa** znalezienia cząstki, do opisu której falę tę powołano. Okazuje się, że moduł wartości funkcji falowej podniesiony do kwadratu, jest równy tej gęstości prawdopodobieństwa.

Otrzymany na ekranie obraz prążków (czy układ plamek, jeżeli używamy kryształu) obrazuje przekrój przez funkcję falową (jak się okaże, zależność funkcji falowej od czasu jest w rozważanym przypadku takiej natury, że nie powoduje to zmieniania się w czasie przestrzennego rozkładu prawdopodobieństwa – dlatego właśnie mogliśmy kliszę naświetlać długo i czekać na ujawnienie się stacjonarnego rozkładu prawdopodobieństwa).

**Funkcja falowa**, którą musimy tu powołać do życia, jest zespolona. Nawet zwykłą falę (falę akustyczną na przykład) da się opisać funkcją zespoloną, chociaż w takim przypadku wystarczy funkcja rzeczywista. Mechanika kwantowa wymaga jednak – jak się okazuje – sięgnięcia do funkcji zespolonych. Dla fali płaskiej napiszemy więc

$$\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}.$$

Przypomnijmy, że **wektor falowy**  $\vec{k}$  i parametr  $\omega$  wiążą się – odpowiednio – z **długością fali**  $\lambda$  i **częstotliwością**  $\nu$  "drgań" w ustalonym punkcie przestrzeni wzorami

---

<sup>1</sup> Louis de Broglie, 1924.

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu.$$

Analizując wyniki wspomnianych wyżej szkolnych doświadczeń dowiedzieliśmy się, że o rozkładzie interferencyjnych maksimów i minimów decyduje układ szczelin (tu – struktura kryształu) i długość fali padającej. Dowiedzieliśmy się wtedy też, że prędkość fazowa  $v_f$  fali nie ma związku z tym rozkładem. Skoro więc –

jak pamiętamy –  $v_f = \frac{\omega}{|\vec{k}|}$ , to doświadczenie z elektronami, o którym mówimy, nie wyznaczy częstości kołowej  $\omega$ .

Wróćmy do wektora falowego  $\vec{k}$ , którego wartość bezwzględną  $|\vec{k}|$  właśnie zmierzaliśmy. Powtarzając doświadczenie z użyciem wiązek elektronów o różnych znanych pędach  $\vec{p}$  zorientujemy się, że zachodzi związek  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , gdzie  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$ . Symbolem  $\hbar$  oznaczono podzieloną przez  $2\pi$  stałą Plancka  $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$ .

Pozostała do wyznaczenia wartość **częstości kołowej**  $\omega$ . Możemy tu przywołać inne doświadczenie, polegające na wybijaniu elektronów z powłok atomowych przez fotony – tzw. **efekt fotoelektryczny**. Wyniki zgodne z tym doświadczeniem uzyskuje się, jeżeli bilans energii, w którym uwzględniamy energię fotonu, energię potrzebną na wyrwanie elektronu z atomu i energię wybitego elektronu, przeprowadzony jest przy założeniu, że foton odpowiadający częstości  $\nu$  niesie energię

$$E = h\nu.$$

(Opisując efekt fotoelektryczny wykonujemy krok – w pewnym sensie – przeciwny do tego, który wyżej wykonaliśmy w stosunku do elektronu. Obiekt, o którym byliśmy wcześniej przekonani, że jest falą, jawi się w tym doświadczeniu jako cząstka – foton właśnie.) Spróbujmy przenieść odnoszący się do fotonu związek  $E = h\nu$  na funkcję falową elektronu – na tym etapie nic oprócz intuicji nie uzasadnia takiego kroku. Mamy więc falę:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)}$$

odpowiadającą **swobodnym elektronom** o pędzie  $\vec{p}$  i energii  $E$ .

## ZADANIE

Obliczyć, jakiego rzędu są odległości atomów w kryształach, na przykład w kryształach NaCl. Jony są tam rozmieszczone w siatce sześcienną i występują w jej narożach na przemian.

Jaka powinna być prędkość elektronów, aby długość fali płaskiej odpowiadająca strumieniowi elektronów była tego samego rzędu, co odległości atomów w kryształach?

Gęstość NaCl:  $2,17 \text{ g / cm}^3$

Masy atomowe:

sodu: 23

chloru: 35

**Masa elektronu** wynosi  $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

**Liczba Avogadro** wynosi  $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Rozwiązując zadanie dowiemy się, że elektrony, które tu opisujemy, są nie-relatywistyczne.

Przy okazji: intuicja podpowiada, że prędkość elektronów opisanych falą płaską powinna być równa **prędkości fazowej** tej fali. Prosty rachunek pokaże, że w tym miejscu intuicja nas zawodzi.

# 2

## RÓWNANIE SCHRÖDINGERA

Cząstka swobodna nie jest ciekawym obiektem fizycznym. Chcielibyśmy umieć wypisywać funkcje falowe podobne do tej opisanej w poprzednim rozdziale, ale odpowiadające elektronom innym, niż swobodne, np. "krążącym po orbitach" w atomie (konieczność użycia cudzysłowu stanie się jasna niżej). Oczekujemy, że narzędzie służące do obliczania takich funkcji będzie miało postać równania, którego kształt będzie zależał od warunków fizycznych, w których cząstka opisana poszukiwaną funkcją falową ma przebywać, czyli od zadanego pola sił.

Wcześniejsza dyskusja pozwoliła się zorientować, że funkcja falowa jest ważnym pojęciem – eksperyment z rozpraszaniem elektronów sugeruje, że to nie cząstki, ale kryjąca się za nimi „w cieniu” funkcja falowa jest tym obiektem, który podlega dynamice, a cząstkom pozostaje tylko być tej funkcji posłusznymi. Spodziewamy się więc, że równanie, które ma odpowiadać za dynamikę funkcji falowej, i którego właśnie szukamy, powinno być formułą tej rangi, co zasady dynamiki Newtona w mechanice klasycznej.

Dysponujemy na razie tylko jednym szczególnym rozwiązaniem tego (nieznanego na razie) równania i to na dodatek tej jego najprostszej wersji, która odpowiada przypadkowi **cząstki swobodnej**.

Jak zwykle, kiedy ze szczegółu próbujemy odtworzyć całość, jest wiele możliwości. Moglibyśmy na przykład napisać zwykłe **równanie falowe**:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0,$$

spełniane wszak przez funkcję  $\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$ , gdzie  $v = \frac{\omega}{|\vec{k}|}$  jest – jak

wiemy – prędkością fazową fali. Równanie takie zasługuje na miano równania podstawowego wtedy, gdy opisuje ruch fal w danym ośrodku. Prędkość propagacji fal jest wtedy ustalona, związana z własnościami ośrodka i wbudowana na stałe do równania. Jak się jednak przekonaliśmy, w naszym przypadku jest inaczej: nie ma żadnego nośnika fali (żadnego ośrodka) a prędkość fali zależy od prędkości elektronu (por. z uwagą na końcu ostatniego zadania), czyli nie wynika z jakichś ustalonych warunków zewnętrznych. Wniosek: równanie falowe nie nadaje się na fundamentalne równanie wyznaczające dynamikę funkcji falowej nierelatywistycznego elektronu.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Ciągle mówimy o elektronach. Jest to uwarunkowane historycznie. Mechanika kwantowa powstała bowiem dla opisu zachowania się elektronów w atomach. W

Należy więc szukać dalej. Musimy napisać równanie, które będzie uniwersalne, ważne dla wszelkich elektronów swobodnych, niezależnie od ich pędu. Może to być równanie będące zapisem uniwersalnego związku między pędem i energią nierelatywistycznej cząstki swobodnej  $\frac{\vec{p}^2}{2m} = E$ . Równanie to łatwo napisać

$$\frac{1}{2m}(-i\hbar)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{x}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t),$$

czyli

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t).$$

Ostatni wzór jest właśnie szukanym równaniem. Jest to zupełnie fundamentalne dla mechaniki kwantowej **równanie Schrödingera** (tu mamy oczywiście jego wersję obowiązującą dla cząstek swobodnych).

Warto zwrócić uwagę na widoczny tu związek między składowymi pędu i odpowiednimi operatorami działającymi na funkcję falową (**operatorami pędu**):

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar(\partial_x, \partial_y, \partial_z) \equiv -i\hbar\vec{\nabla}.$$

Związek ten jest nieprzypadkowy: w mechanice kwantowej – jak się okaże – **wielkościom fizycznym** odpowiadają **operatory**, a zauważona wyżej pierwsza z tych relacji (jak i wszystkie inne, które poznamy dalej) jest uniwersalna, czyli nie ogranicza się do przypadku cząstki swobodnej. Do naszej kolekcji operatorów, którą właśnie zaczęliśmy gromadzić, możemy jeszcze dołączyć **operator energii kinetycznej**, którego użyliśmy przed chwilą:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

Intuicja podpowiada w tym miejscu podobne przyporządkowanie dla energii:  $E \rightarrow i\hbar\partial_t$ . Jednak w tradycyjnym podejściu do mechaniki kwantowej status czasu jest inny, niż status zmiennych przestrzennych: położenie jest wielkością fizyczną (ma swój operator, a jakże), podczas gdy czas jest tylko parametrem ewolu-

---

rzeczywistości jednak nierelatywistyczna mechanika kwantowa opisuje dynamikę funkcji falowych wszelkich cząstek stabilnych (tj. nie rozpadających się na inne cząstki).

cji. Jest to przyczyna, dla której nazywanie operacji  $i\hbar\partial_t$  operatorem energii jest niewłaściwe. Do zagadnienia ewolucji czasowej wrócimy w dalszej części wykładu.

Zwróćmy uwagę na to, że równanie Schrödingera (podobnie, jak równanie falowe) jest jednorodne, co ma skutek taki, że nie wyznacza ono **amplitudy** funkcji falowej  $\Psi$  oraz – co ważniejsze – suma różnych rozwiązań tego równania też jest jego rozwiązaniem: **superpozycja** kilku "fal"

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_i c_i \Psi_i(\vec{x}, t),$$

z których każda spełnia równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(\vec{x}, t) \quad \forall i,$$

też jest rozwiązaniem równania Schrödingera, co można łatwo pokazać korzystając z liniowości operatorów występujących w równaniu.

Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej odgadliśmy jako zapis związku między pędem i energią odniesiony do funkcji falowej. Daje to wskazówkę, jak postąpić w przypadku, gdy cząstka nie jest swobodna, tylko porusza się w polu sił o potencjale  $V(\vec{x})$ . Związek między pędem i energią ma wtedy znaną postać

$\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) = E$ , a więc spróbujmy tak:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \Psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t).$$

Jest to ogólna postać **równania Schrödingera**. Jego rozwiązaniami są funkcje falowe odpowiadające nierelatywistycznym cząstkom przebywającym w polu sił opisanym potencjałem  $V(\vec{x})$ .

Od fal de Broglie'a do równania Schrödingera doszliśmy w ciągu kilku godzin wykładu. W rzeczywistości droga do tego równania była bardziej pokrętna od tej, którą zaprezentowaliśmy i zajęła fizykom wiele lat. Powiększanie naszej wiedzy (w dziedzinie, która nas tu interesuje) odbywa się w zasadzie "z opaską na oczach" i śledzenie kolejnych etapów tej pracy jest być może pasjonujące dla historyka nauki ale niekoniecznie ciekawe dla kogoś, kto dziś chce się dowiedzieć, na jakich zasadach funkcjonuje Przyroda. Z tego właśnie powodu opowiedzieliśmy tu nieco zmyśloną historię sformułowania równania Schrödingera, która mogłaby jednak właśnie tak wyglądać, gdyby jego odkrywcy mieli nieco więcej szczęścia.

Równanie Schrödingera prawidłowo opisuje ruch cząstki w polu zewnętrznym, na przykład ruch elektronu w polu jądra atomowego a dokładniej – prawidłowo przewiduje kształt funkcji falowej. W mechanice kwantowej musimy się bowiem pożegnać z wizerunkiem cząstki podążającej wzdłuż trajektorii, który to

ruch wyliczamy z zasad dynamiki: tego w mechanice kwantowej nie ma – potrafimy tylko wyliczyć funkcję falową, której moduł rządzi przestrzennym rozkładem prawdopodobieństwa (znalezienia cząstki).

W równaniu Schrödingera (i w innych pokrewnych równaniach, które poznamy później) ukryta jest jeszcze jedna niesłychanie ważna informacja o mikroświecie: okaże się mianowicie, że z samej konstrukcji tego świata wyniknie, iż wielkości fizyczne na ogół nie mogą przyjmować dowolnych wartości, jak to jest w świecie makroskopowym. Dozwolone są tylko pewne wartości, inne są nie-dozwolone (niemożliwe do zrealizowania w układach fizycznych). Na przykład równanie Schrödingera wypowiada się na temat dopuszczalnych wartości energii, jakie układ może posiadać. Poniżej rozwiążemy równanie Schrödingera dla kilku potencjałów  $V(\vec{x})$  i pokażemy, w jaki sposób równanie wymusza wybór określonych wartości energii (w żargonie: widma energii).

Zanim jednak zajmiemy się konkretnymi polami sił, wykonamy kilka uniwersalnych kroków w kierunku rozwiązania równania Schrödingera, stosowanych dla każdego potencjału  $V(\vec{x})$ .

Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym cząstkowym dla funkcji czterech zmiennych  $\Psi(\vec{x}, t)$ . Nie znając kształtu potencjału  $V(\vec{x})$ , nie możemy podać jego rozwiązania – możemy jednak już teraz powiedzieć coś na temat zależności rozwiązań  $\Psi(\vec{x}, t)$  od czasu. Udaje się to zrobić wtedy, gdy potencjał  $V$  nie zależy od czasu, co wyżej założyliśmy pisząc  $V(\vec{x})$  a nie  $V(\vec{x}, t)$ . Okazuje się mianowicie, że w takiej sytuacji równanie Schrödingera "nie protestuje", jeżeli zaproponujemy rozwiązanie  $\Psi(\vec{x}, t)$  w postaci

$$\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})\phi(t).$$

Spróbujmy bowiem podstawić:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x})\phi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi(\vec{x})\phi(t)].$$

Po banalnym przekształceniu mamy

$$\frac{1}{\psi(\vec{x})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t).$$

Przypomnijmy, że wyrażenie  $\psi(\vec{x})\phi(t)$  jest kandydatem na rozwiązanie równania. Oznacza to, że po jego podstawieniu do tego równania powinniśmy otrzymać tożsamość, czyli formułę prawdziwą dla każdego  $\vec{x}$  i każdego  $t$ . Zauważmy, że dzięki niezależności potencjału od czasu, obydwie strony powyższego



wzoru zależą od innych zmiennych. Jeżeli więc ma to być tożsamość, to obydwie strony muszą być stałe (lewa niezależna od  $\vec{x}$ , prawa niezależna od  $t$ .) Łatwo to zrozumieć ustalając – na przykład – wartość zmiennej  $t$ . Prawa strona jest wtedy pewną liczbą  $E$ . Możemy teraz dowolnie zmieniać wektor  $\vec{x}$ : lewa strona musi być ciągle równa  $E$ . Do podobnego wniosku dla strony prawej dojdziemy ustalając  $\vec{x}$ .

Cała operacja zakończy się więc powodzeniem, jeżeli zdołamy rozwiązać dwa równania

$$\frac{1}{\psi(\vec{x})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E \quad \text{oraz} \quad \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E,$$

czyli

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}) \quad \text{oraz} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E \phi(t).$$

Drugie z tych równań możemy rozwiązać od razu:  $\phi(t) = \phi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ , gdzie  $\phi_0$  jest dowolną stałą zespoloną. Pierwsze równanie staje się określone i może być rozwiązane dopiero po wybraniu potencjału  $V(\vec{x})$ . Nosi ono nazwę **równania Schrödingera niezależnego od czasu**.

Przedstawioną tu procedurę, tzw. **separację zmiennych** (tu: zmiennej czasowej od zmiennych przestrzennych), spotkamy jeszcze w dalszej części wykładu.

Równanie przestrzenne ma postać **równania własnego**: operator liniowy  $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x})$  (**operator energii**) działa na obiekt  $\psi(\vec{x})$  (**funkcję własną operatora energii**), co ma być równoważne pomnożeniu tego obiektu przez liczbę  $E$  (**wartość własną energii**). Z podobnymi zagadnieniami spotkaliśmy się już na zajęciach z algebry. Obiektami były tam wektory, na które działały operatory liniowe. Pokrewieństwo między tamtymi zagadnieniami a równaniem własnym operatora działającego na funkcję okaże się głębsze, niż na to w tej chwili wygląda: cała mechanika kwantowa pełna jest równań własnych a funkcji  $\psi(\vec{x})$  przypiszemy w przyszłości wektor. (Równanie czasowe też jest w zasadzie równaniem własnym operacji  $i\hbar \partial_t$ , jednak z powodów, które już częściowo omawialiśmy, nie będziemy tego podkreślać. Teraz jest trochę za wcześnie na to, aby przyczyna tej "dyskryminacji" mogła być przystępnie wyjaśniona.)

O inne przykłady równania własnego otarliśmy się już, gdy mówiliśmy o operatorze pędu i fali płaskiej. Funkcjami własnymi trójki operatorów odpowiadających składowym pędu  $-i\hbar \vec{\nabla}$  są fale płaskie:

$$-i\hbar\vec{\nabla}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} = \vec{p}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}$$

(mamy tu oczywiście trzy równania, dla każdej składowej osobne).

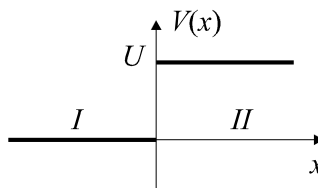
Podobnie jest dla wszystkich innych wielkości fizycznych: w formalizmie mechaniki kwantowej odpowiadają im operatory liniowe (o pewnych dodatkowych własnościach, o których będzie jeszcze mowa) a funkcje falowe, będące funkcjami własnymi tych operatorów do określonych wartości własnych, służą do opisu stanów fizycznych, w których wspomniane wyżej wielkości fizyczne mają określone wartości (w sensie wyników pomiaru tych wielkości fizycznych) równe tym wartościom własnym. To nieco przydługie zdanie jest bardzo ważne – w dalszym ciągu wykładu znajdziemy wiele przykładów, które tę regułę zilustrują, a także dowiemy się, na jakiej zasadzie wielkość fizyczna może *n i e m i e ć* określonej wartości w stanie fizycznym (takiej sytuacji w fizyce klasycznej nie spotykamy).<sup>2</sup>

Wróćmy do rozwiązywania równania Schrödingera. Zaczniemy od najprostszyc przykładów.

### PRZYKŁAD 1

Zredukujmy świat do jednego wymiaru przestrzennego. W tym świecie na cząstkę niech działa pole sił o potencjale opisanym funkcją

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \leq 0, \\ U & \text{dla } x > 0, \text{ gdzie } U > 0. \end{cases}$$



Jaki jest kształt tego pola sił<sup>3</sup>?

Załóżmy, że na osi  $x$ , gdzieś daleko w kierunku ujemnym tej osi, umieszczono generator cząstek produkujący cząstki lecące w kierunku dodatnim osi  $x$ . Jakie rozwiązanie odpowiedniego równania Schrödingera zostanie zrealizowane w tych warunkach?

Pole sił jest osobliwe: cząstka jest swobodna wszędzie, za wyjątkiem punktu  $x = 0$ , gdzie działa skierowana w lewo nieskończenie wielka siła, tak, aby praca przy przeniesieniu cząstki przez ten punkt wynosiła  $U$  lub  $-U$ . Wybrany przez

<sup>2</sup>Przyjęliśmy metodę wykładu daleką od systematyczności. Dowiadujemy się o szczegółach a zmierzamy do syntezy – wydaje się, że taki sposób poznawania rzeczywistości daje więcej satysfakcji, niż uczenie się ogólnych, abstrakcyjnych reguł, z których dopiero wyprowadzamy wnioski dotyczące szczegółów.

<sup>3</sup>W tym i następnyc przykładach przywołamy potencjały opisane funkcjami osobliwymi (np. nieciągłymi). Wbrew oczekiwaniom pozwala to jednak na łatwe rozwiązywanie odpowiedniego równania różniczkowego – dlatego od takich właśnie przykładów zaczynamy.

nas model nosi nazwę prostokątnego **progu potencjału** i można go na przykład kojarzyć z opisem warunków panujących przy pokonywaniu przez cząstkę granicy dwóch różnych ośrodków (praca wyjścia).

Z uwagi na osobliwość funkcji potencjału, podzielimy oś  $x$  na dwie części i dla każdej z nich wypiszemy równanie Schrödingera. (Oczywiście w bardziej realistycznym przykładzie należałoby rozważyć potencjał opisany funkcją ciągłą. Nie byłoby wówczas podstaw do dzielenia osi  $x$  na fragmenty i należałoby rozwiązać odpowiednie równanie różniczkowe obowiązujące na całej osi  $x$ ).

Dla współrzędnych ujemnych mamy więc równanie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x),$$

dla współrzędnych dodatnich zaś

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U \right] \psi(x) = E \psi(x).$$

Rozwiążemy najpierw obydwa równania niezależnie od siebie (w odpowiednich obszarach) a na końcu staniemy przed zadaniem "**zszycia**" tych rozwiązań w punkcie  $x = 0$  tak, aby złożone z dwóch części rozwiązanie mogło służyć do opisu cząstek przechodzących z jednego obszaru do drugiego.

Ogólne rozwiązanie równania w obszarze pierwszym ma postać:

$$\psi_I(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx}, \quad \text{gdzie} \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE},$$

co można traktować jako superpozycję fal "płaskich" biegnących w przeciwnych kierunkach (nasze rozwiązanie jest ogólne i na razie nie uwzględnia takich warunkowań, jak obecność źródła cząstek gdzieś daleko na ujemnej półosi  $x$  a także nie widzi bariery ograniczającej tę półoś od strony prawej).

W obszarze drugim otrzymamy

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{ik'x} + B_{II} e^{-ik'x}, \quad \text{gdzie} \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)}.$$

Występujące w tych rozwiązaniach amplitudy są na razie dowolne.

Na tym etapie orientujemy się, że istotne znaczenie ma wartość energii  $E$ . Rozważmy wszystkie możliwości.

### 1. Energia ujemna.

Zauważmy na marginesie, że energia ujemna nie mogłaby tu być zrealizowana, gdybyśmy stosowali opis klasyczny. W podejściu kwantowym przypadek

ten również jest wykluczony, co na razie przyjmiemy na wiarę i wrócimy do tego pod koniec rozwiązania.

2. Energia dodatnia. Tu trzeba – jak się okaże – rozważyć dwa przypadki:

- a.  $E < U$ ,
- b.  $E > U$ .

W przypadku "a" (przy którym zatrzymamy się teraz na dłużej) mamy

$$\psi_{II}(x) = A_{II}e^{-\kappa x} + B_{II}e^{\kappa x}, \quad \text{gdzie} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)},$$

czyli tak, jak gdyby pęd  $k'$  cząstki na prawo od progu był urojony. Zauważmy, że w opisie klasycznym w przypadku "a" cząstka nie mogłaby w ogóle wejść do obszaru II, bo miałaby za małą energię i nie pokonałaby progu w punkcie  $x = 0$ . W opisie kwantowym funkcja  $\psi_{II}$  jest różna od zera, chociaż jej wyżej przyjęta postać wymaga jeszcze pewnych zabiegów. Składnik proporcjonalny do amplitudy  $A_{II}$  jest funkcją malejącą ze wzrostem zmiennej  $x$  i to malejącą tym szybciej, im bardziej wysokość progu  $U$  góruje nad wartością energii całkowitej  $E$ , czyli w im większym stopniu obszar drugi jest niedostępny klasycznie. Drugi składnik rośnie jednak nieograniczenie ze wzrostem  $x$  i musi być odrzucony przez położenie  $B_{II} = 0$ . Pokusa, aby położyć także  $A_{II} = 0$  i w ten sposób odtworzyć zgodną z intuicją sytuację, w której cząstkom zabrania się wejścia do obszaru drugiego, nie może być zaspokojona, o czym się zaraz przekonamy.

Mamy więc w obszarze drugim:

$$\psi_{II}(x) = A_{II}e^{-\kappa x}$$

i stoimy przed zadaniem połączenia obydwu rozwiązań w punkcie  $x = 0$ . W tym celu zażądamy, aby w punkcie  $x = 0$  poszukiwane rozwiązanie było ciągłe i miało ciągłą pierwszą pochodną. Zamiast szukać argumentów uzasadniających to żądanie najlepiej byłoby przywołać opisany jakąś analityczną funkcją potencjał o kształcie zbliżonym do rozważanego i sterowanym parametrem w taki sposób, aby w granicy, dla pewnej wartości tego parametru, przechodził w potencjał "prostokątny". Dla takiego analitycznego potencjału należałoby rozwiązać równanie Schrödingera (już bez sztucznego dzielenia osi  $x$  na obszary) a następnie podglądać, jak zachowują się rozwiązania w punkcie  $x = 0$ , gdy wspomniany wyżej parametr zmierza do granicznej wartości. Rozważyliśmy co prawda potencjał nieciągły właśnie po to, aby uniknąć kłopotów z rozwiązywaniem równania różniczkowego, ale dyskutując problem ciągłości rozwiązań musimy na chwilę odwołać się do wygładzonej funkcji  $V(x)$ . Równanie różniczkowe zawiera drugą pochodną funkcji falowej. Z równania wynika, że pochodna ta powinna być wszędzie, a w szczególności w punkcie

$x = 0$ , skończona, bo inne składniki równania są tam skończone<sup>4</sup>. Oznacza to, że pierwsza pochodna powinna być w tym punkcie ciągła. Z kolei argument za ciągłością samej funkcji falowej jest następujący: pierwsza pochodna – jak już wcześniej napisaliśmy – wiąże się w mechanice kwantowej z pędem. W opisywanym układzie fizycznym pęd nieskończony nie ma powodu wystąpić, czyli oczekujemy, że funkcja falowa będzie ciągła.

Mamy więc:

$$\begin{aligned}\psi_I(0) &= A_I + B_I = A_{II} = \psi_{II}(0) \\ \psi_I'(0) &= ik(A_I - B_I) = -\kappa A_{II} = \psi_{II}'(0).\end{aligned}$$

Otrzymaliśmy układ dwóch równań liniowych jednorodnych na trzy nieznanne zespolone amplitudy. Zanim przystąpimy do jego rozwiązywania zauważmy, że amplituda  $A_I$  jest odpowiedzialna za falę wybiegającą z generatora cząstek i dlatego jej wielkość nie może być wyznaczona przez równanie Schrödingera. Status tej amplitudy jest więc inny, niż pozostałych zmiennych, co zaznaczymy pisząc  $A$  zamiast  $A_I$ .

Wypisany wyżej układ równań przechodzi w ten sposób w układ równań niejednorodnych na dwie już tylko niewiadome amplitudy  $B_I$  i  $A_{II}$ :

$$\begin{aligned}B_I - A_{II} &= -A, \\ B_I + i\frac{\kappa}{k}A_{II} &= A,\end{aligned}$$

którego rozwiązanie jest następujące:

$$B_I = A \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \quad A_{II} = A \frac{2k}{k + i\kappa}.$$

W obszarze pierwszym mamy więc nałożone na siebie (czyli interferujące) dwie fale: jedną biegnącą od generatora w kierunku progu, drugą odbitą od progu i zmierzającą w przeciwnym kierunku. W obszarze drugim rozwiązanie nie przypomina fali: jest to funkcja szybko malejąca, gdy posuwamy się "w głąb" progu. Efekt, któremu ta funkcja odpowiada, jest czysto kwantowy: fizyka klasyczna zabrania cząstkom o energii takiej, jaką tu rozważamy, przechodzenia do obszaru drugiego; mechanika kwantowa dopuszcza taką możliwość – cząstka może wyłamać się z prawa zachowania energii biorąc energię jak gdyby "na kredyt", przy

---

<sup>4</sup> W punkcie  $x = 0$  druga pochodna jest nieokreślona (bo potencjał zmienia się w tym punkcie skokowo) więc nie wiadomo, czy jest ona tam skończona. Aby się o tym upewnić wystarczy jednak odwołać się do opisanego wyżej przejścia granicznego, które zagwarantuje, że potencjał w punkcie  $x = 0$  będzie określony i — co ważniejsze — skończony.

czym im większy byłby ten "kredyt", tym mniejsze prawdopodobieństwo takiego zdarzenia (jak to widać?).

W naszym rozwiązaniu tkwi jeszcze jedna cecha specyficzna dla mechaniki kwantowej. Okazuje się (łatwo to sprawdzić), że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w obszarze pierwszym zależy od położenia! Jest to całkowicie sprzeczne z intuicyjną wizją strumienia cząstek płynącego w kierunku progu i strumienia cząstek odbitych zmierzających w stronę przeciwną. Intuicja jest tu dodatkowo wspierana faktem, że amplitudy fal biegnących w prawo i w lewo są jednakowe ( $|B_I| = |A|$ ), co nie dziwi, jeśli się myśli klasycznie: prawdopodobieństwo spotkania cząstki w obszarze drugim jest stałe w czasie i wobec tego strumień cząstek padających na próg powinien być taki sam, jak strumień cząstek odbitych. Rzeczywistość kwantowa jest jednak zupełnie inna: obydwie fale interferują ze sobą w taki sposób, że są takie punkty w obszarze pierwszym, gdzie w ogóle nie spotkamy cząstek!

#### ZADANIE

Znaleźć te punkty.

#### ZADANIE

Jakie konsekwencje pociągałoby założenie, że funkcja falowa wynosi zero w drugim obszarze?

#### ZADANIE

Rozważyć samodzielnie przypadek "b", to znaczy sytuację, w której cząstka opisywana klasycznie może wejść do obszaru drugiego. Znaleźć funkcję falową.

Ile jest amplitud do wyliczenia? Co zrobić z amplitudą fali płaskiej poruszającej się w lewo w obszarze drugim (por. z amplitudą  $B_{III}$  z przykładu drugiego)?

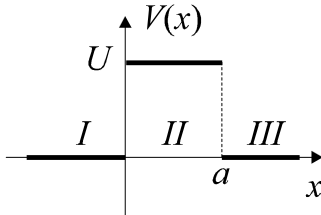
Wróćmy teraz do przypadku energii ujemnej i rozwiążmy następujące zadanie:

#### ZADANIE

Sprawdzić, że założenie ujemnej energii uniemożliwia znalezienie zadowalającego rozwiązania omawianego równania Schrödingera.

### PRZYKŁAD 2

Rozwiążemy podobne zadanie dla następującego potencjału (tzw. **bariery potencjału**):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \leq 0, \\ U & \text{dla } 0 < x < a, \text{ gdzie } U > 0, \\ 0 & \text{dla } x \geq a. \end{cases}$$


Energię ujemną wykluczamy z tych samych powodów, co w poprzednim przykładzie.

Dla energii dodatnich znowu trzeba rozważyć dwa przypadki:

- a.  $E < U$ ,
- b.  $E > U$ .

Zacniemy od przypadku "a". Postępując podobnie, jak poprzednio, wypisujemy rozwiązania dla wszystkich trzech obszarów:

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A e^{ikx} + B_I e^{-ikx}, & \text{gdzie } k &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \\ \psi_{II}(x) &= A_{II} e^{-\kappa x} + B_{II} e^{\kappa x}, & \text{gdzie } \kappa &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}, \\ \psi_{III}(x) &= A_{III} e^{ikx} + B_{III} e^{-ikx}. \end{aligned}$$

Zanim zszyjemy te rozwiązania w punktach  $x = 0$  i  $x = a$  zauważmy, że nie mamy teraz podstaw do napisania  $B_{II} = 0$  (dlaczego?). Za to w obszarze trzecim nie będzie fali  $B_{III} e^{-ikx}$ . Wynika to z tego, że w obszarze tym spotkamy tylko to, co przejdzie przez barierę – nie będzie więc tam cząstek poruszających się w kierunku malejącej współrzędnej  $x$ . Rozwiązanie w obszarze trzecim ma więc postać

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{ikx}.$$

Warunki szycia na granicach obszarów narzucają równania:

$$\begin{aligned} A + B_I &= A_{II} + B_{II}, \\ ik(A - B_I) &= \kappa(B_{II} - A_{II}), \\ A_{II} e^{-\kappa a} + B_{II} e^{\kappa a} &= A_{III} e^{ika}, \\ \kappa(B_{II} e^{\kappa a} - A_{II} e^{-\kappa a}) &= ikA_{III} e^{ika}. \end{aligned}$$

Traktując amplitudę fali padającej jako zadaną, otrzymujemy niejednorodny układ czterech równań na cztery niewiadome  $B_I$ ,  $A_{II}$ ,  $B_{II}$  i  $A_{III}$ . Rozwiązanie tego układu jest następujące:

$$B_I = -A \frac{\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$A_{II} = A \frac{e^{\kappa a} \left(-i - \frac{k}{\kappa}\right)}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$B_{II} = A \frac{e^{-\kappa a} \left(-i + \frac{k}{\kappa}\right)}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$A_{III} = -A \frac{2i}{e^{ika} \left[ \left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a \right]}.$$

#### ZADANIE

Pokazać, że

1. Moduł funkcji falowej w obszarze drugim maleje ze wzrostem zmiennej  $x$  (pomimo tego, że  $B_{II} \neq 0$ ).

2. Zachodzi związek:

$$|B_I|^2 + |A_{III}|^2 = |A|^2.$$

Jest to konsekwencja tzw. równania ciągłości, które poznamy w jednym z następnych rozdziałów. Wynik ten możemy jednak już teraz zinterpretować następująco: strumień cząstek nadlatujących z generatora rozdziela się na strumień



cząstek odbitych od bariery i przechodzących przez barierę. Bilans musi się zgadzać.

3. W przypadku, gdy  $U \rightarrow \infty$ , amplitudy poszczególnych składników rozwiązania zachowują się następująco:

$$|B_I| \rightarrow |A|, \quad A_{II} \rightarrow 0, \quad B_{II} \rightarrow 0, \quad A_{III} \rightarrow 0.$$

Sprawdzić to i zinterpretować ten wynik.

Przypadek  $E > U$  prowadzi do rozwiązania oscylującego we wszystkich trzech przedziałach. (Dlaczego fala w obszarze drugim jest w tym przypadku dłuższa od fal w obszarach pierwszym i trzecim?)

W obydwu powyższych przykładach wystąpiły cząstki nadlatujące z "nieskończoności" i odlatujące do nieskończoności. Rozważmy teraz przykład stanu związanego, tj. takiego, w którym cząstka, będąc pod wpływem sił wciągających ją do pewnego obszaru, będzie pozostawać w tym obszarze. Trójwymiarowym przykładem takiej sytuacji fizycznej jest elektron uwięziony w polu jądra atomowego. Nasz przykład będzie jednowymiarowy: pewien odcinek osi  $x$  ograniczymy z dwóch stron progami potencjału.

### PRZYKŁAD 3

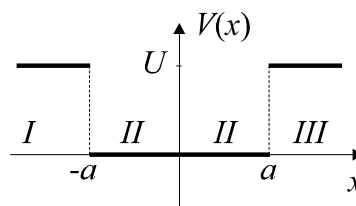
W jednowymiarowym świecie cząstka porusza się w polu sił opisanym potencjałem

$$V(x) = \begin{cases} U & \text{dla } x < -a \text{ i dla } x > a, \text{ gdzie } U > 0, a > 0 \\ 0 & \text{dla } -a < x < a \end{cases}$$

(tzw. **studnia potencjału**). Podobnie, jak w poprzednich przykładach, równanie Schrödingera odrzuca energie ujemne (sprawdzić!). Energie dodatnie znowu podzielimy na przypadki  $E < U$  oraz  $E > U$ . Drugi przypadek nie będzie nas

na razie interesował – jest on bardzo podobny do tych rozważanych wcześniej i odpowiada cząstkom nadlatującym z nieskończoności i rozpraszającym się na studni potencjału podobnie, jak wyżej rozpraszają się na barierze.

Przypadek  $E < U$  stwarza jednak zupełnie nową sytuację. Nie ma już teraz cząstek nadbiegających z jakiegoś generatora. Mamy cząstkę uwięzioną w studni potencjału (jamie potencjału). Klasyczne podejście do tego układu mechanicznego przewiduje oczywiście, że cząstka będzie odbijać się sprężysto w punktach  $-a$



oraz  $+a$ , czyli zaopatrzona w dowolną energię mniejszą od  $U$ , będzie oscylować (nie harmonicznie!) między tymi punktami. Podejście kwantowe radykalnie zmienia ten obraz. Wzorując się na poprzednich przykładach możemy bowiem napisać rozwiązanie odpowiedniego równania różniczkowego w postaci:

$$\psi_I(x) = A_I e^{-\kappa x} + B_I e^{\kappa x}, \quad \text{gdzie } \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)},$$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} \cos kx + B_{II} \sin kx, \quad \text{gdzie } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE},$$

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{-\kappa x} + B_{III} e^{\kappa x}.$$

(W obszarze drugim przyjęliśmy nieco inny zapis, niż przedtem, ale łatwo pokazać, że jest on równoważny formule poprzednio używanej pod warunkiem odpowiedniego przededefiniowania amplitud.)

Z przyczyn, które już znamy, kładziemy  $A_I = B_{III} = 0$ , zaś warunki szycia dostarczą następujących równań dla pozostałych amplitud:

$$\begin{aligned} B_I e^{-\kappa a} &= A_{II} \cos ka - B_{II} \sin ka, \\ \kappa B_I e^{-\kappa a} &= k(A_{II} \sin ka + B_{II} \cos ka), \\ A_{III} e^{-\kappa a} &= A_{II} \cos ka + B_{II} \sin ka, \\ \kappa A_{III} e^{-\kappa a} &= k(A_{II} \sin ka - B_{II} \cos ka). \end{aligned}$$

Otrzymaliśmy tym razem jednorodny układ równań, co — jak się zaraz okaże — ma istotne konsekwencje fizyczne. Jeżeli bowiem szukamy rozwiązań różnych od zera, to musimy zadbać o spełnienie warunku znikania wyznacznika podstawowego tego układu (warto obliczyć):

$$e^{-2\kappa a} \left[ (\kappa^2 - k^2) \sin 2ka + 2\kappa k \cos 2ka \right] = 0,$$

czyli

$$\kappa^2 - k^2 + 2\kappa k \operatorname{ctg} 2ka = 0.$$

Zauważmy, że jedynym wolnym parametrem w tym równaniu jest energia  $E$ . Jest to więc równanie, które dopuszcza tylko pewne wartości energii jako zadowalające fizycznie; dla innych wartości równanie Schrödingera nie będzie miało niezerowych rozwiązań!

Traktując powyższy warunek jako równanie kwadratowe, stwierdzimy, że będzie ono spełnione, gdy  $\kappa = k \operatorname{tg}(ka)$  lub gdy  $\kappa = -k \operatorname{ctg}(ka)$ . Wartości ener-

gii  $E$ ,brane z przedziału  $0 < E < U$ , spełniające którekolwiek z tych równań, są jedynymi dopuszczalnymi wartościami energii z tego przedziału.

Przypomnijmy równanie, które tu rozwiązujemy, i w którym figuruje liczba  $E$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}).$$

Podobnie, jak w przykładzie pierwszym, dowodzi się, że równanie to nie ma rozwiązań dla  $E < 0$  i może mieć rozwiązania (jeszcze ich nie wypisaliśmy) dla niektórych wartości  $E$  z przedziału  $0 < E < U$ . Przypadkiem  $E > U$  zajmiemy się niżej. Zauważmy, że powyższe równanie jest równaniem własnym operatora energii a dopuszczalne wartości energii to komplet jego wartości własnych.

Wróćmy do rachunków. Powyższe dwa trygonometryczne równania na wartości energii rozwiązuje się numerycznie albo graficznie. Opis rozwiązania graficznego znaleźć można w zbiorze zadań Flügge i Marschall'a p.t. "Metody rachunkowe teorii kwantów" (zadanie 4). Wynika z niego, że istnieje zawsze co najmniej jedna dopuszczalna wartość energii a liczba tych dopuszczalnych wartości wzrasta wraz ze wzrostem "głębokości" studni  $U$  i jej długości  $a$ .

Pozostaje nam znaleźć rozwiązania równania Schrödingera dla dopuszczalnych wartości energii. Jeżeli energia jest tak dobrana, że wyznacznik podstawowy układu równań znika, to otrzymamy niezerowe rozwiązania w postaci

$$A_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{k} (k \cos ka + \kappa \sin ka),$$

$$B_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{k} (\kappa \cos ka - k \sin ka),$$

$$A_{III} = B_I \left( \cos 2ka + \frac{\kappa}{k} \sin 2ka \right),$$

co przy spełnieniu warunku  $\kappa = k \operatorname{tg}(ka)$  prowadzi do

$$A_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{\cos ka},$$

$$B_{II} = 0,$$

$$A_{III} = B_I,$$

a w przypadku, gdy spełniony jest warunek  $\kappa = -k \operatorname{ctg}(ka)$  daje

$$A_{II} = 0,$$

$$B_{II} = -B_I \frac{e^{-ka}}{\sin ka},$$

$$A_{III} = -B_I.$$

Wyliczone amplitudy prowadzą – odpowiednio – do następujących funkcji falowych:

w pierwszym przypadku

$$\psi_I(x) = B_I e^{kx},$$

$$\psi_{II}(x) = B_I \frac{e^{-ka}}{\cos ka} \cos kx,$$

$$\psi_{III}(x) = B_I e^{-kx},$$

w drugim przypadku

$$\psi_I(x) = B_I e^{kx},$$

$$\psi_{II}(x) = -B_I \frac{e^{-ka}}{\sin ka} \sin kx,$$

$$\psi_{III}(x) = -B_I e^{-kx}.$$

Otrzymane rozwiązania są zależne od jednej stałej (w naszym zapisie – od  $B_I$ ), przy czym wybór tej właśnie amplitudy do roli stałej normalizującej całe rozwiązanie jest przypadkowy. Dobierając odpowiednio stałą  $B_I$  możemy uzyskać dowolną wartość całkowitego prawdopodobieństwa znalezienia cząstki gdzie-

kolwiek na osi  $x$ :  $\int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(x)\psi(x)dx$ . Wypisana całka powinna więc wynosić 1.

Nadawanie stałej  $B_I$  odpowiedniej wartości nazywamy normalizacją a uzyskaną w ten sposób funkcję — unormowaną funkcją falową.

#### ZADANIE

Znaleźć moduł liczby  $B_I$  dla funkcji falowej opisującej jedną cząstkę.

Zauważmy, że mamy tu pierwszy przypadek funkcji falowej, dla której procedura **normalizacji** może być przeprowadzona. Takie funkcje falowe nazwiemy **funkcjami normowanymi**. Można pokazać, że normowalność funkcji falowej idzie zawsze w parze z **punktowym widmem energii** (a takie właśnie występuje w rozważanym tu przedziale energii  $0 < E < U$ ) i z uwięzieniem cząstki. Jako ćwiczenie warto sprawdzić, że dla energii  $E > U$  mamy **widmo ciągłe** (wszystkie energie  $E > U$  są dopuszczalne fizycznie), funkcja falowa przestaje być normalna, ponieważ odpowiednia całka jest nieskończona, a cząstka może odlecieć do

nieskończoności. Jaka byłaby wtedy funkcja falowa, gdybyśmy "na siłę" próbowali ją unormować do jedności?

#### ZADANIE

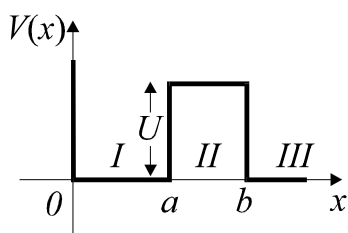
Rozważyć studnię z ostatniego przykładu dla przypadku  $U = \infty$ .

Wskazówka: Zauważmy, że progi potencjału stanowiące brzegi studni stają się tu całkowicie "nieprzemakalne" dla cząstek, czyli że w obszarach pierwszym i trzecim funkcja falowa wynosi zero a pierwsza pochodna jest nieciągła na brzegach studni.

Znaleźć wartości własne energii (tu da się to zrobić analitycznie). Sprawdzić, jak odległości poziomów energii zależą od szerokości studni.

#### ZADANIE

Rozwiązać równanie Schrödingera dla potencjału przedstawionego na wykresie (na lewo od punktu  $x = 0$  potencjał jest nieskończony).



Godna polecenia jest bardzo pouczająca dyskusja tego zadania zawarta w zbiorze zadań z mechaniki kwantowej Flügge-Marschall'a (zadanie 11 – uwaga na błędy drukarskie we wzorze 7). Proponujemy rozwiązywać je w następującej konwencji:

$$\Psi_I = A \sin kx,$$

$$\Psi_{II} = B_1 e^{\kappa(x-a)} + B_2 e^{-\kappa(x-a)},$$

$$\Psi_{III} = C e^{ik(x-b)} + e^{-ik(x-b)},$$

ponieważ falą padającą jest tu fala przesuwaną się w lewo w obszarze III.

#### PRZYKŁAD 4

Jednowymiarowy **oscylator harmoniczny**.

Rozważmy potencjał oscylatora  $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ . Odpowiednie równanie Schrödingera ma postać:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = E\psi(x).$$

Opierając się na poprzednich przykładach możemy przewidzieć, że widmo wartości własnych energii będzie w całości dodatnie i wyłącznie punktowe, bo dla wszystkich, nawet dla dowolnie dużych energii, cząstka jest tu uwięziona w studni potencjału. Zauważmy też, że jest to pierwszy przykład z potencjałem zadanym analityczną funkcją – nie będziemy więc dzielić osi  $x$  na obszary.

Na wstępie poddamy nasze równanie pewnym zabiegom, które uproszczą jego zapis: przejdziemy do współrzędnej bezwymiarowej  $\xi = \alpha x$  (gdzie  $\alpha$  jest na razie nieznaną stałą o wymiarze odwrotności metra) i ukryjemy liczne inne stałe obecne w równaniu. Skoro  $\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{d\xi^2}$ , to równanie Schrödingera przyjmie teraz postać:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{k}{2\alpha^2} \xi^2 \right] \psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = E\psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right),$$

czyli oznaczając  $\psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) \equiv u(\xi)$

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \frac{mk}{\hbar^2 \alpha^4} \xi^2 u(\xi) = \frac{2mE}{\hbar^2 \alpha^2} u(\xi).$$

Stałą  $\alpha$  wybieramy w postaci  $\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}$  (warto sprawdzić wymiar) i otrzymujemy

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 u(\xi) = \lambda u(\xi),$$

gdzie w bezwymiarowej stałej  $\lambda = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}}$  ukryta jest wartość własna energii.

Dla wielkich wartości  $|\xi|$  powyższe równanie przybiera postać

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 u(\xi) = 0 \quad \text{a jego rozwiązanie łatwo odgadnąć: } u(\xi) = e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}.$$

Rozwiązanie z plusem w wykładniku prowadziłyby do nienomowalnej funkcji falowej i należy je odrzucić. Dlatego poszukujemy dokładnego rozwiązania w postaci

$$u(\xi) = \xi^s H(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}},$$

gdzie  $H(\xi)$  jest nieznanym wielomianem a  $s$  - nieznanym, nieujemnym (niekoniecznie całkowitym) wykładnikiem. Podstawiając do równania otrzymujemy

$$\left[ \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + (\lambda - 1) \right] [\xi^s H(\xi)] = 0.$$

Wielomian  $H(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots$  (na tym etapie nie przesądzamy o tym, jakiego stopnia ma to być wielomian) podstawiamy do równania i korzystamy z tego, że równanie winno przejść w tożsamość:

$$\sum_{k=-2} a_{k+2} (k+s+2)(k+s+1) \xi^{k+s} - \sum_{k=0} a_k [2(k+s)+1-\lambda] \xi^{k+s} \equiv 0$$

Wynika stąd, że dla  $k = 0, 1, 2, \dots$  zachodzi związek rekurencyjny

$$a_{k+2} = a_k \frac{2k+1-\lambda}{(k+2)(k+1)}$$

a także, że  $a_0 s(s-1) = 0$  i  $a_1 (s+1)s = 0$ .

Zacznijmy analizę od tych ostatnich dwóch związków. Gdyby  $s$  nie było liczbą całkowitą, to dla ich spełnienia musiałyby zachodzić  $a_0 = a_1 = 0$ , co wraz z formułą rekurencyjną dawałoby od razu znikającą funkcję falową, czyli pustą studnię potencjału. Wartości parametru  $s$ , które pozwoliłyby na to, aby współczynniki  $a_0$  i  $a_1$  nie znikały równocześnie, są  $s = -1$ ,  $s = 0$  i  $s = 1$ . Przypadek  $s = -1$  musimy odrzucić w z przyczyn fizycznych (funkcja falowa byłaby osobliwa w punkcie  $x = 0$ ). Przypadek  $s = 0$  zaraz rozważymy. Przypadek  $s = 1$  nie doprowadzi do nowych rozwiązań, bo wyrażenie  $\xi^s H(\xi) = \xi H(\xi)$  byłoby wielomianem, tak jak  $H(\xi)$ . Kładziemy więc  $s = 0$ .

Zauważmy, że powyższa formuła rekurencyjna pozwala wyliczyć osobno wszystkie współczynniki  $a_k$  o wskaźniku parzystym, jeżeli tylko znany jest współczynnik  $a_0$  (a ten jest dowolny) i osobno wszystkie współczynniki "nieparzyste"

jeżeli znany jest  $a_1$  (też dowolny). Na pozór – znaleźliśmy już rozwiązanie: wybieramy dowolnie  $a_0$  i  $a_1$ , reszty współczynników dostarczy wzór rekurencyjny. Okazuje się jednak, że uzyskane w ten sposób funkcje będą się bardzo "źle" zachowywać w nieskończoności (por. eksponenty rosnące nieograniczenie, które spotkaaliśmy w niektórych poprzednich przykładach).

Na razie nie wiemy, jak wysokiego stopnia winien być wielomian  $H(\xi)$ . Widać, że dla dużych wartości parametru  $k$  stosunek kolejnych parzystych lub kolejnych nieparzystych współczynników zachowuje się jak  $\frac{a_{k+2}}{a_k} \approx \frac{2}{k}$ . Matematycy dowodzą, że nieskończony szereg potęgowy o takich własnościach musi reprezentować funkcję zachowującą się w nieskończoności jak  $\xi^n e^{\xi^2}$ , gdzie  $n$  jest pewną skończoną liczbą naturalną. Takie zachowanie funkcji  $H(\xi)$  byłoby nie do przyjęcia (nienormowalność funkcji falowej).

Z tej sytuacji jest jednak wyjście. Zauważmy, że licznik ułamkowego współczynnika we wzorze rekurencyjnym rośnie ze wzrostem  $k$ . Gdyby wartość tego współczynnika osiągała zero dla pewnej wartości  $k$ , to wszystkie następne współczynniki o tej samej "parzystości" byłyby równe zero. Gdyby na przykład dla  $k=5$  zachodziło  $2k+1-\lambda=0$ , to automatycznie mielibyśmy  $a_7 = a_9 = a_{11} = \dots = 0$ . Równocześnie jednak mielibyśmy na pewno różne od zera wszystkie współczynniki "parzyste" (dlaczego?), jeżeli nie zadamy o to, aby je wszystkie wyzerować kładąc  $a_0 = 0$ . W omawianym przykładzie funkcja  $H(\xi)$  będzie więc nieparzystym wielomianem stopnia piątego i jej asymptotyczne zachowanie będzie bez zarzutu (dlaczego?). Podobnie, gdy szereg urywa się na jakimś wyrazie parzystym, trzeba wyrazy nieparzyste wyzerować "ręcznie", kładąc  $a_1 = 0$ . Jeżeli wartość parametru  $\lambda$  jest taka, że nie urywa się żaden z ciągów (ani "parzysty" ani "nieparzysty"), to – zgodnie z tym, co było powiedziane wyżej – funkcja falowa ma niedopuszczalne zachowanie asymptotyczne i nie może odpowiadać żadnej sytuacji fizycznej. Jakie więc są te szczególne wartości  $\lambda$ ? Ze wzoru rekurencyjnego wynika, że powinno zachodzić  $\lambda = 2n + 1$  dla jakiejś naturalnej wartości  $n$ . Sięgając do definicji parametru  $\lambda$ , przekonujemy się, że właśnie uzyskaliśmy warunek kwantujący energię:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

( $\omega_c$  jest częstością klasycznego oscylatora).

Odpowiadające tym wartościom energii funkcje falowe mają postać



$$\Psi_n(x) = N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{(\alpha x)^2}{2}},$$

a wielomiany  $H_n(\xi)$  spełniające równanie

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0$$

noszą nazwę **wielomianów Hermite'a**.

Dla energii innych, niż wymienione wyżej szczególne wartości, funkcja falowa zmierza do nieskończoności dla rosnących wartości  $|x|$  i nie może odpowiadać obiektowi fizycznemu. Zauważmy, że nasze przewidywania co do charakteru widma oscylatora, znalazły potwierdzenie.

Warto zwrócić uwagę, że równanie Schrödingera nie przewiduje istnienia funkcji falowej odpowiadającej cząstce spoczywającej na środku studni potencjału: stan podstawowy (tak określa się w mechanice kwantowej stan o najniższej dopuszczalnej energii) odpowiada energii  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_c$  różnej od zera! Wiąże się to z tzw. zasadą nieoznaczoności, o której będzie mowa w dalszej części wykładu.

#### ZADANIE

Jak wynika z powyższych rozważań, funkcje falowe oscylatora  $\Psi_n(x)$  mogą być wybrane jako rzeczywiste. Dzięki temu można sporządzić ich wykresy. Proszę to zrobić dla pierwszych kilku poziomów energetycznych. Warto też wykreślić kwadraty tych funkcji, co da rozeznanie w rozkładzie gęstości prawdopodobieństwa, i porównać wynik z przewidywaniami klasycznego modelu mechanicznego. (Kto nie ma możliwości pracy na komputerze, niech naszkicuje wykresy pierwszych kilku funkcji. Rysunki do porównania można znaleźć w podręczniku Schiffa<sup>5</sup>.)

Powyższe przykłady mogą stanowić ilustrację dla kilku uwag.

1. Przede wszystkim zauważyliśmy wagę problemu własnego w mechanice kwantowej. **Wartości własne** odpowiedniego operatora (jak się niżej okaże – hermitowskiego) są dopuszczalnymi wartościami wielkości fizycznej, za którą ten operator jest odpowiedzialny. Wartości te mogą być mierzone, co daje możliwość eksperymentalnego potwierdzenia poprawności teorii.

2. Zauważmy też specyficzny rodzaj zależności od czasu, jaka występuje w wyliczonych przez nas funkcjach falowych. Upływ czasu powoduje tylko liniowy

<sup>5</sup>Schiff L. I.: "Mechanika kwantowa", PWN, Warszawa 1977.

przyrost fazy funkcji falowej  $\Psi(\vec{x}, t)$  (poprzez zawarty w niej czynnik  $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ ). Skutkiem tego, przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest stały w czasie (patrz następne zadanie). Stany takie nazywamy **stanami stacjonarnymi** ale nie są to jedyne stany będące rozwiązaniami równania Schrödingera zależnego od czasu. Aby to zobaczyć, rozwiążmy następujące

ZADANIE

Niech funkcje falowe

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}, \quad \Psi_2(x, t) = \psi_2(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}, \dots$$

będą rozwiązaniami pełnego równania Schrödingera (tzn. tego z pochodną czasową po prawej stronie).

1. Pokazać, że jeżeli stan cząstki opisany jest którymkolwiek z tych rozwiązań, to przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest stały w czasie.

2. Pokazać, że dowolna **superpozycja**  $\Psi(x, t) = \sum_k c_k \psi_k(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}$

również jest rozwiązaniem równania Schrödingera. Czy przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa pozostaje stały w czasie w takim przypadku? (Tzw. **stany niestacjonarne**.)

Do oscylatora harmonicznego, a także do wcześniejszych przykładów, jeszcze wrócimy. Przede wszystkim okaże się, że funkcje falowe, związane z różnymi wartościami własnymi, pozostają względem siebie w bardzo szczególnych relacjach, a operatory odpowiadające wielkościom fizycznym mają wspólne, nietrywialne własności.

Aby to wszystko zobaczyć, musimy jednak zapoznać się z bardziej fundamentalnym podejściem do mechaniki kwantowej, a jeszcze wcześniej, opanować tzw. notację Diraca, będącą wygodnym sposobem zapisu wektorów i ich współrzędnych, operatorów i ich współrzędnych oraz wszelkich przekształceń związanych ze zmianą bazy w przestrzeniach wektorowych. Mechanika kwantowa – jak się okaże – jest nasycona takimi elementami i wybór ekonomicznego sposobu zapisywania bardzo ułatwia rachunki.

Na jakiś czas odłożymy więc fizykę na bok.

# 3

## NOTACJA DIRACA

Na początek – dla przypomnienia – definicja przestrzeni wektorowej (**przestrzeni liniowej** – to są synonimy).

**Przestrzenią wektorową**  $V$  nad ciałem liczbowym  $F$  nazywamy zbiór elementów, zwanych **wektorami**, takich, że dla każdych dwóch wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  określony jest jeden wektor  $|c\rangle$  będący ich sumą  $|c\rangle = |a\rangle + |b\rangle$  a każdy wektor  $|a\rangle$  należący do  $V$  i każda liczba  $\alpha$  należąca do  $F$  mają określony iloczyn  $\alpha|a\rangle$  należący do  $V$ , przy czym:

- $V$  jest grupą przemienną ze względu na wspomnianą wyżej operację dodawania, co wymaga między innymi tego, aby istniał element zerowy względem dodawania  $|0\rangle$ , czyli taki, że dla każdego wektora  $|a\rangle$  zachodzi  $|a\rangle + |0\rangle = |a\rangle$ .
- dla każdej pary wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  oraz dowolnej liczby  $\alpha$  zachodzi  $\alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle$ ,
- dla każdej pary liczb  $\alpha$  i  $\beta$  oraz dla każdego wektora  $|a\rangle$  zachodzi  $(\alpha + \beta)|a\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|a\rangle$ ,
- dla jedynki z ciała liczbowego i dla każdego  $|a\rangle$  zachodzi  $1|a\rangle = |a\rangle$ .

Na marginesie warto zauważyć, że ten nieco egzotyczny sposób zapisu dla wektorów, który zastosowaliśmy, jest już elementem **notacji Diraca**. Ogólna zasada jest taka, że wektor opisany jest nawiasem  $| \rangle$ , do wnętrza którego możemy wpisać dowolne symbole identyfikujące ten wektor. W zwykłej trójwymiarowej przestrzeni wektorowej odpowiednikiem "zaostrzonego nawiasu" jest więc strzałka nad symbolem. Należy podkreślić, że symbolami  $|a\rangle$  lub  $\vec{a}$  oznaczamy w e k t o r y a nie zbiory ich współrzędnych w wybranej bazie. Nazywanie kompletu współrzędnych wektorem jest wulgaryzmem.

Na użytek mechaniki kwantowej będziemy potrzebowali nieskończeniowymiarowej przestrzeni wektorowej nad ciałem liczb zespolonych. W przestrzeni tej określony będzie **iloczyn skalarny**  $\langle a|b\rangle$ , czyli odwzorowanie uporządkowanych (chodzi o kolejność) par wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  w zbiór liczb zespolonych spełniające następujące warunki:

- dla każdych trzech wektorów  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  i  $|c\rangle$  oraz dowolnych liczb  $\alpha$  i  $\beta$  zachodzi:

$$\langle \alpha a + \beta b | c \rangle = \bar{\alpha} \langle a | c \rangle + \bar{\beta} \langle b | c \rangle \quad (\text{po lewej stronie mamy iloczyn skalarny wektora } \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle \text{ przez wektor } |c\rangle),$$

$$\langle c | \alpha a + \beta b \rangle = \alpha \langle c | a \rangle + \beta \langle c | b \rangle$$

- dla każdego  $|a\rangle$  zachodzi  $\langle a|a\rangle \geq 0$ , a z tego, że  $\langle a|a\rangle = 0$  wynika, że  $|a\rangle = |0\rangle$ .

Z powyższych definicji wynikają dwa ważne twierdzenia:

- Dla każdej pary wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  zachodzi  $\langle a|b\rangle = \overline{\langle b|a\rangle}$ .
- Nierówność Cauchy'ego: dla każdej pary wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  zachodzi:

$$|\langle a|b\rangle| \leq \| |a\rangle \| \| |b\rangle \|,$$

gdzie przez normy wektorów rozumiemy dodatnie pierwiastki z ich "kwadratów skalarnych":

$$\| |a\rangle \| \equiv +\sqrt{\langle a|a\rangle}.$$

Przypomnimy teraz znane z algebry pojęcia takie, jak baza, rozkład wektora w bazie, operator, reprezentacja operatora i wektora w bazie, zmiana reprezentacji operatora i wektora przy zmianie bazy. Wszystko to zapiszemy w notacji Diraca.

W przestrzeni wektorowej, o której mowa, wprowadzamy bazę  $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_n\rangle$ , przy czym wymiar przestrzeni może być nieskończony ( $n = \infty$ ). Założymy, że **baza** jest **ortonormalna**, czyli że  $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$ . Dowolny wektor  $|a\rangle$  możemy rozłożyć w bazie ortonormalnej:

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n a_i |e_i\rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_i | a \rangle |e_i\rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | a \rangle.$$

Zauważmy, że ciąg symboli  $\sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i|$  zachowuje się tu jak **operator jednostkowy**: można go zawsze wpisać przed dowolnym wektorem nie zmieniając tego wektora (znak sumy zwykle się pomija). Ta "drukarska" w zasadzie uwaga bardzo skraca rachunki. Na przykład obliczanie iloczynu skalarnego dwóch wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$ , rozłożonych w bazie ortonormalnej, przeprowadzone w zwykły sposób wyglądałoby tak:

- rozkładamy każdy z wektorów w bazie

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_i | a \rangle |e_i\rangle, \quad |b\rangle = \sum_{j=1}^n \langle e_j | b \rangle |e_j\rangle,$$

- obliczamy iloczyn skalarny

$$\begin{aligned} \langle a | b \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_j | b \rangle \langle e_i | e_j \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_j | b \rangle \delta_{ij} = \sum_{i=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_i | b \rangle. \end{aligned}$$

Jak widać jednak, cały powyższy rachunek możemy pominąć, jeżeli przed wektor  $|b\rangle$  w iloczynie skalarnym  $\langle a | b \rangle$  wstawimy zdefiniowany wyżej operator jednostkowy.

Operator ten może być zbudowany z wektorów dowolnej bazy ortonormalnej, a wyboru bazy – jak się niżej okaże – dokonujemy w zależności od tego, co chcemy wyliczyć.

Jak wiemy, reprezentacją operatora liniowego w bazie jest macierz. Powstaje ona w sposób następujący:

Rozważmy operator liniowy  $\hat{A}$  działający w przestrzeni wektorowej

$$\hat{A}|a\rangle = |b\rangle$$

i wybierzmy bazę ortonormalną  $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_n\rangle$ . Wstawmy "zrobiony z tej bazy" operator jednostkowy przed wektor  $|a\rangle$  i zrzućmy obydwie strony otrzymanej formuły na dowolny wektor bazowy  $|e_k\rangle$ . Otrzymamy

$$\langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle \langle e_i | a \rangle = \langle e_k | b \rangle \quad (\text{opuszciliśmy znak sumowania po } i).$$

Powyższa formuła może być odczytana jako zapis mnożenia macierzy kwadratowej  $A$  o elementach  $A_{ki} = \langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle$  przez kolumnę współrzędnych wektora  $|a\rangle$ . Macierz tę nazywamy **reprezentacją operatora**  $\hat{A}$  w bazie  $\{|e\rangle\}$ , podobnie, jak kolumnę współrzędnych nazywamy **reprezentacją wektora**.

Notacja Diraca bardzo ułatwia procedurę zmiany reprezentacji (zmiany bazy).

**Zmianę reprezentacji wektora** przeprowadzamy następująco:

Mamy reprezentację wektora  $|a\rangle$  w bazie  $\{|e\rangle\}$ :

$$|a\rangle = |e_i\rangle \langle e_i | a \rangle,$$

czyli mamy kolumnę jego współrzędnych  $\begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}$ . Szukamy reprezentacji tego

samego wektora w innej bazie ortonormalnej  $|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \dots, |\eta_n\rangle$ . Tego typu zadania rozwiązujemy zaczynając od napisania tego, czego szukamy, a więc w tym wypadku, od napisania symbolu reprezentacji wektora  $|a\rangle$  w bazie  $\{|\eta\rangle\}$ :  $\langle \eta_i | a \rangle$ . Teraz wystarczy już tylko wstawić przed wektor  $|a\rangle$  operator jednostkowy "zrobiony" z wektorów bazy  $\{|e\rangle\}$ :

$$\langle \eta_i | a \rangle = \langle \eta_i | e_i \rangle \langle e_i | a \rangle$$

i zadanie jest rozwiązane: kolumna nowych współrzędnych  $\begin{pmatrix} \langle \eta_1 | a \rangle \\ \langle \eta_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta_n | a \rangle \end{pmatrix}$  powstaje z

kolumny starych współrzędnych  $\begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}$  drogą pomnożenia tej ostatniej przez

macierz przejścia  $U$  o elementach  $U_{rs} = \langle \eta_r | e_s \rangle$

$$\begin{pmatrix} \langle \eta_1 | a \rangle \\ \langle \eta_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta_n | a \rangle \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}.$$

#### ZADANIE

Pokazać, że macierz  $U$  jest unitarna.

Podobnie wyprowadzamy formułę na **zmianę reprezentacji operatora**.

#### ZADANIE

Znamy reprezentację operatora  $\hat{A}$  w "starej" bazie:  $A_{ki} = \langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle$ . Znaleźć reprezentację w bazie  $\{|\eta\rangle\}$ .

Rozwiązanie:

Wypisujemy symbol potrzebnej reprezentacji  $A'_{ki} = \langle \eta_k | \hat{A} | \eta_i \rangle$  i wstawiamy operatorową "jedynekę" przed wektor  $|\hat{A} | \eta_i \rangle$ , a w nim z kolei przed wektor  $|\eta_i \rangle$ :

$$\langle \eta_k | \hat{A} | \eta_i \rangle = \langle \eta_k | e_r \rangle \langle e_r | \hat{A} | e_s \rangle \langle e_s | \eta_i \rangle.$$

Jeżeli macierz reprezentacji operatora  $\hat{A}$  w bazie  $\{|e\rangle\}$  oznaczyć przez  $A$  a macierz reprezentacji w bazie  $\{|\eta\rangle\}$  przez  $A'$ , to powyższy związek można zapisać w postaci:  $A' = UAU^+$ .

Dla kompletu podamy jeszcze zapis definicji sprzężenia operatora po hermitowsku oraz przypomnimy definicję operatora hermitowskiego (takie właśnie operatory odpowiadają wielkościom fizycznym w mechanice kwantowej). Operatorem **sprzężonym po hermitowsku** do operatora liniowego  $\hat{A}$  nazywamy operator (oznaczony symbolem  $\hat{A}^+$ ) spełniający dla dowolnej pary wektorów  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  następujący związek:

$$\langle a|\hat{A}|b\rangle = \overline{\langle b|\hat{A}^+|a\rangle}.$$

Sens powyższej definicji staje się jasny, jeżeli odczytamy obydwie jej strony w następujący sposób:

- Strona lewa: iloczyn skalarny wektora  $|a\rangle$  przez przekształcony operatorem  $\hat{A}$  wektor  $|b\rangle$ ;
- strona prawa: iloczyn skalarny przekształconego operatorem  $\hat{A}^+$  wektora  $|a\rangle$  przez wektor  $|b\rangle$  (w takiej właśnie kolejności!).

**Operator hermitowski**, to taki, dla którego  $\hat{A}^+ \equiv \hat{A}$ .

#### ZADANIE

Niech  $\hat{A}$  oznacza dowolny operator liniowy. Pokazać, że  $\hat{A}\hat{A}^+$  jest operatorem hermitowskim.

#### ZADANIE

Pokazać, że

- Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste a wektory własne przypisane różnym wartościom własnym są "prostopadłe" (w sensie tego samego iloczynu skalarnego, który występuje w definicji sprzężenia operatora po hermitowsku).
- Istnieje zawsze układ zupełny wektorów własnych operatora hermitowskiego będący ortonormalną bazą w przestrzeni wektorowej, w której ten operator działa.
- Jeżeli ciąg liczb  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$  jest kompletem wartości własnych operatora hermitowskiego  $\hat{A}$  a odpowiadające im znormalizowane i prostopadłe do sie-



bie wektory własne oznaczymy przez  $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, |\alpha_3\rangle, \dots$ , to operator  $\hat{A}$  da się zapisać w postaci

$$\hat{A} = \sum_i |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| \equiv |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| \quad (\text{zwyczajowo opuszczamy znak sumowania}).$$

Przedyskutować to zadanie w przypadku, gdy **operator  $\hat{A}$  jest zdegenerowany** (czyli posiada wielokrotne wartości własne).

- Udowodnić, że warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia wspólnego kompletu wektorów własnych dwóch operatorów hermitowskich  $\hat{A}$  i  $\hat{B}$  jest, aby zniknął **komutator** tych operatorów, czyli aby  $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ .

Używany przez nas zapis wzorów, w których występowało sumowanie po widmie operatora, sugerował, że widmo to jest dyskretne. W mechanice kwantowej spotkamy jednak przestrzenie, które będą nie tylko nieskończenie wymiarowe ale w dodatku takie, iż działające w nich operatory będą miały widmo częściowo (czyli kawałkami) lub całkowicie ciągłe (por. widmo operatora energii dla przypadku prostokątnej studni potencjału o skończonej głębokości). W takich przypadkach tę część sumowania, która odpowiada ciągłemu fragmentowi widma, zastępuje całkowanie, a w szczególności:

- rozkład wektora na wektory bazowe (w roli tej bazy występują wektory własne jakiegoś "ciągło-dyskretnego" operatora hermitowskiego  $\hat{A}$ ) zapiszemy w postaci

$$|\phi\rangle = \sum_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \phi \rangle + \int |\alpha\rangle \langle \alpha | \phi \rangle d\alpha,$$

gdzie sumowanie obejmuje dyskretną część widma a całka oznaczona wykonana jest po jego fragmentach ciągłych. Takie sumowanie/całkowanie można oznaczyć

symbolem  $\tilde{\sum}$ , albo – zgodnie z konwencją – opuszczać znak sumowa-

nia/całkowania, pisząc po prostu powyższą formułę w postaci

$$|\phi\rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha | \phi \rangle.$$

- Operator  $\hat{A}$  można w takim przypadku zapisać w postaci

$$\hat{A} = \sum_i |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| + \int |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha| d\alpha \equiv \tilde{\sum} |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha| \equiv |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha|.$$