

# Równanie Schrödingera

## Wykład 2

Karol Kołodziej

Instytut Fizyki  
Uniwersytet Śląski, Katowice  
<http://kk.us.edu.pl>

Potwierdzony doświadczalnie, zarówno dla fotonów jak i cząstek materii, związek de Broglie'go pomiędzy pędem a długością fali cząstki

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

sugeruje użycie do ich opisu skoncentrowanych wiązek fal, tzw. **paczek falowych**.

⇒ Wprowadźmy pojęcie tzw. **funkcji falowej**  $\psi(x, y, z, t)$  zależnej od współrzędnych przestrzennych  $x, y, z$  i od czasu  $t$  lub krócej, od wektora położenia cząstki i od czasu  $\psi(\vec{r}, t)$ .

Potwierdzony doświadczalnie, zarówno dla fotonów jak i cząstek materii, związek de Broglie'go pomiędzy pędem a długością fali cząstki

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

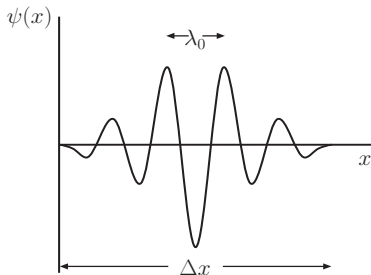
sugeruje użycie do ich opisu skoncentrowanych wiązek fal, tzw. **paczek falowych**.

⇒ Wprowadźmy pojęcie tzw. **funkcji falowej**  $\psi(x, y, z, t)$  zależnej od współrzędnych przestrzennych  $x, y, z$  i od czasu  $t$  lub krócej, od wektora położenia cząstki i od czasu  $\psi(\vec{r}, t)$ .

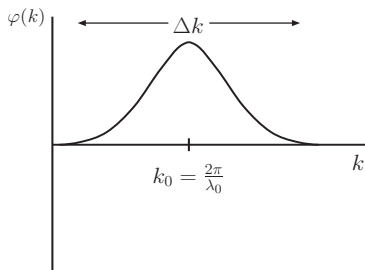
Zakładamy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  ma następujące własności:

- może interferować sama ze sobą, co tłumaczyłoby wyniki doświadczeń dyfrakcyjnych,
- przyjmuje duże wartości tam, gdzie istnieje duże prawdopodobieństwo znalezienia cząstki, a wszędzie gdzie indziej małe,
- opisuje pojedynczą cząstkę, a nie statystyczny rozkład dużej liczby cząstek.

# Typowa paczka falowa i jej transformata Fouriera



Funkcja falowa

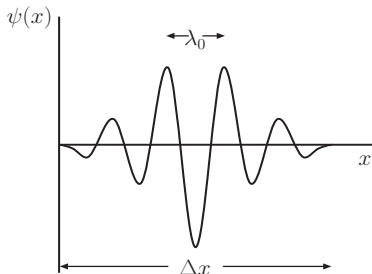


i jej transformata Fouriera

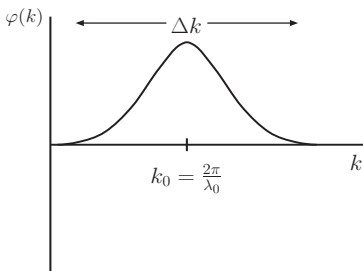
Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas **prędkość grupowa** jest równa

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(p^2/2m)}{dp} = \frac{p}{m} = v.$$

# Typowa paczka falowa i jej transformata Fouriera



Funkcja falowa



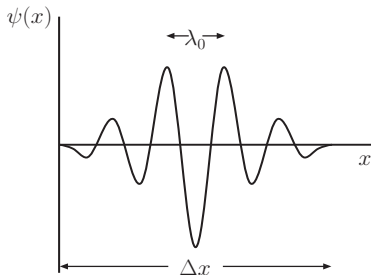
i jej transformata Fouriera

Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas **prędkość grupowa** jest równa

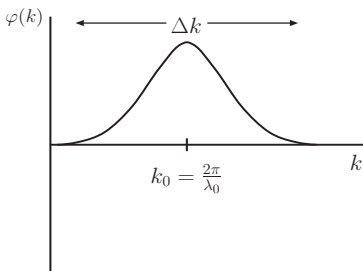
$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(p^2/2m)}{dp} = \frac{p}{m} = v.$$

Opis cząstki za pomocą paczki falowej zgadza się z opisem klasycznym, jeśli można zaniedbać rozmiary paczki falowej.

# Typowa paczka falowa i jej transformata Fouriera



Funkcja falowa



i jej transformata Fouriera

Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas **prędkość grupowa** jest równa

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(p^2/2m)}{dp} = \frac{p}{m} = v.$$

Opis cząstki za pomocą paczki falowej zgadza się z opisem klasycznym, jeśli można zaniedbać rozmiary paczki falowej.

# Równanie falowe Schrödingera

Aby móc opisywać ilościowo zjawiska kwantowe powinniśmy dysponować **równaniem na funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$** .

Dla uproszczenia ograniczymy się na chwilę do układu **jednowymiarowego opisywanego funkcją  $\psi(x, t)$** .



# Równanie falowe Schrödingera

Aby móc opisywać ilościowo zjawiska kwantowe powinniśmy dysponować **równaniem na funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$** .

Dla uproszczenia ograniczymy się na chwilę do układu **jednowymiarowego opisywanego funkcją  $\psi(x, t)$** .

Poszukujemy równania falowego na  $\psi(x, t)$  o następujących własnościach:

- powinno być ono **równaniem liniowym** tak, aby była spełniona zasada superpozycji, która pozwala uwzględniać efekty interferencyjne,
- współczynniki występujące w równaniu mogą zawierać wyłącznie stałe takie, jak  $h$ , masa, czy ładunek cząstki, a nie wielkości charakteryzujące ruch (pęd, energia, liczba falowa, częstość).

Aby móc opisywać ilościowo zjawiska kwantowe powinniśmy dysponować **równaniem na funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$** .

Dla uproszczenia ograniczymy się na chwilę do układu **jednowymiarowego opisywanego funkcją  $\psi(x, t)$** .

Poszukujemy równania falowego na  $\psi(x, t)$  o następujących własnościach:

- powinno być ono **równaniem liniowym** tak, aby była spełniona **zasada superpozycji**, która pozwala uwzględniać efekty **interferencyjne**,
- współczynniki występujące w równaniu mogą zawierać wyłącznie stałe takie, jak  $h$ , masa, czy ładunek cząstki, a nie wielkości charakteryzujące ruch (pęd, energia, liczba falowa, częstość).

Drugi warunek łączy się z pierwszym. Chodzi o to, żeby można było dodawać do siebie rozwiązania odpowiadające różnym wartościom zmiennych dynamicznych.

Z dotychczasowego kursu fizyki, a w szczególności z analizy doświadczeń dyfrakcyjnych wiemy, że funkcja falowa  $\psi(x, t)$  reprezentująca cząstkę o całkowicie nieokreślonym położeniu i dokładnie znanym pędzie  $p$  i energii  $E$  biegnącą w dodatnim kierunku osi  $x$  powinna mieć jedną z postaci:

$$\cos(kx - \omega t), \quad \sin(kx - \omega t), \quad e^{i(kx - \omega t)}, \quad e^{-i(kx - \omega t)}.$$

Drugi warunek łączy się z pierwszym. Chodzi o to, żeby można było dodawać do siebie rozwiązania odpowiadające różnym wartościom zmiennych dynamicznych.

Z dotychczasowego kursu fizyki, a w szczególności z analizy doświadczeń dyfrakcyjnych wiemy, że funkcja falowa  $\psi(x, t)$  reprezentująca cząstkę o całkowicie nieokreślonym położeniu i dokładnie znanym pędzie  $p$  i energii  $E$  biegnącą w dodatnim kierunku osi  $x$  powinna mieć jedną z postaci:

$$\cos(kx - \omega t), \quad \sin(kx - \omega t), \quad e^{i(kx - \omega t)}, \quad e^{-i(kx - \omega t)}.$$

Przypomnijmy wzór na energię cząstki swobodnej znany z mechaniki klasycznej

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

i skorzystajmy ze związków  $p = \hbar k$  i  $E = \hbar\omega$ :

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}.$$

Przypomnijmy wzór na energię cząstki swobodnej znany z mechaniki klasycznej

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

i skorzystajmy ze związków  $p = \hbar k$  i  $E = \hbar\omega$ :

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}.$$

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Skoncentrujmy się na funkcji  $e^{i(kx-\omega t)}$ .

Zróżniczkujemy ją najpierw po  $x$ , a później po  $t$ :

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx-\omega t)} = i k e^{i(kx-\omega t)},$$

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)} = -i \omega e^{i(kx-\omega t)}.$$

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Skoncentrujmy się na funkcji  $e^{i(kx-\omega t)}$ .

Zróżniczkujemy ją najpierw po  $x$ , a później po  $t$ :

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx-\omega t)} = ike^{i(kx-\omega t)},$$

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)} = -i\omega e^{i(kx-\omega t)}.$$

Z uwagi na związek  $\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2$  nasze równanie powinno mieć postać

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$



# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Skoncentrujmy się na funkcji  $e^{i(kx-\omega t)}$ .

Zróżniczkujmy ją najpierw po  $x$ , a później po  $t$ :

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx-\omega t)} = i k e^{i(kx-\omega t)},$$

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)} = -i \omega e^{i(kx-\omega t)}.$$

Z uwagi na związek  $\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2$  nasze równanie powinno mieć postać

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

$$\psi(x, t) = e^{i(kx-\omega t)} \Rightarrow -i \omega e^{i(kx-\omega t)} = \gamma (-k^2) e^{i(kx-\omega t)}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{i \omega}{k^2} = \frac{i \hbar (\hbar \omega)}{\hbar^2 k^2} = \frac{i \hbar E}{p^2} = \frac{i \hbar p^2}{p^2 2m} = \frac{i \hbar}{2m},$$

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Skoncentrujmy się na funkcji  $e^{i(kx-\omega t)}$ .

Zróżniczkujmy ją najpierw po  $x$ , a później po  $t$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx-\omega t)} &= i k e^{i(kx-\omega t)}, \\ \frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)} &= -i \omega e^{i(kx-\omega t)}.\end{aligned}$$

Z uwagi na związek  $\omega = \frac{\hbar}{2m} k^2$  nasze równanie powinno mieć postać

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

$$\psi(x, t) = e^{i(kx-\omega t)} \quad \Rightarrow \quad -i \omega e^{i(kx-\omega t)} = \gamma (-k^2) e^{i(kx-\omega t)}$$

$$\Rightarrow \quad \gamma = \frac{i \omega}{k^2} = \frac{i \hbar (\hbar \omega)}{\hbar^2 k^2} = \frac{i \hbar E}{p^2} = \frac{i \hbar}{p^2} \frac{p^2}{2m} = \frac{i \hbar}{2m},$$

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

a więc  $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$  spełnia następujące równanie falowe:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

a więc  $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$  spełnia następujące równanie falowe:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

W przypadku trójwymiarowym zachodzą następujące związki:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

a funkcja falowa cząstki o określonym pędzie i energii i zupełnie nieokreślonym położeniu  $\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  spełnia równanie falowe

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

a więc  $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$  spełnia następujące równanie falowe:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

W przypadku **trójwymiarowym** zachodzą następujące związki:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

a funkcja falowa cząstki o określonym pędzie i energii i zupełnie nieokreślonym położeniu  $\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  spełnia równanie falowe

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi.$$

**Zadanie.** Pokazać, że tak w istocie jest.

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

a więc  $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$  spełnia następujące równanie falowe:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

W przypadku **trójwymiarowym** zachodzą następujące związki:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

a funkcja falowa cząstki o określonym pędzie i energii i zupełnie nieokreślonym położeniu  $\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  spełnia równanie falowe

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi.$$

**Zadanie.** Pokazać, że tak w istocie jest.

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Porównując równanie  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$  ze związkami

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

widzimy, że **energię i pęd cząstki** swobodnej możemy reprezentować **operatorami różniczkowymi** działającymi na funkcję falową  $\psi$ :

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}.$$

**Zadanie.** Przeanalizować wymiary fizyczne w powyższych wzorach.

# Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Porównując równanie  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$  ze związkami

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

widzimy, że **energię i pęd cząstki** swobodnej możemy reprezentować **operatorami różniczkowymi** działającymi na funkcję falową  $\psi$ :

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}.$$

**Zadanie.** Przeanalizować wymiary fizyczne w powyższych wzorach. Jeżeli na cząstkę działa potencjalna siła zewnętrzna

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}, t),$$



Porównując równanie  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi$  ze związkiem

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

widzimy, że **energię i pęd cząstki** swobodnej możemy reprezentować **operatorami różniczkowymi** działającymi na funkcję falową  $\psi$ :

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}.$$

**Zadanie.** Przeanalizować wymiary fizyczne w powyższych wzorach. Jeżeli na cząstkę działa potencjalna siła zewnętrzna

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}, t),$$

to jej całkowita energia ma postać

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t),$$

a równanie falowe przyjmuje postać

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t).$$

Jest to **równanie falowe Schrödingera** opisujące ruch cząstki o masie  $m$  w polu siły danej równaniem  $\vec{F}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} V(\vec{r}, t)$ .  
Chociaż wyprowadzenie równania Schrödingera miało charakter *heurystyczny*, to za jego słusznością przemawia zgodność uzyskiwanych na jego podstawie przewidywań teoretycznych z doświadczeniem.

to jej całkowita energia ma postać

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t),$$

a równanie falowe przyjmuje postać

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t).$$

Jest to **równanie falowe Schrödingera** opisujące ruch cząstki o masie  $m$  w polu siły danej równaniem  $\vec{F}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} V(\vec{r}, t)$ .  
Chociaż wyprowadzenie równania Schrödingera miało charakter *heurystyczny*, to za jego słusznością przemawia zgodność uzyskiwanych na jego podstawie przewidywań teoretycznych z doświadczeniem.

Zakładamy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  będąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie  $m$  i energii potencjalnej  $V(\vec{r}, t)$  i w tym sensie spełnia rolę analogiczną do klasycznej trajektorii  $\vec{r}(t)$ .

Założyliśmy, że funkcja falowa powinna być duża tam, gdzie prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest największe. To sugeruje konieczność statystycznej interpretacji funkcji  $\psi$ .

Zakładamy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  będąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie  $m$  i energii potencjalnej  $V(\vec{r}, t)$  i w tym sensie spełnia rolę analogiczną do klasycznej trajektorii  $\vec{r}(t)$ .

Założyliśmy, że funkcja falowa powinna być duża tam, gdzie prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest największe. To sugeruje konieczność statystycznej interpretacji funkcji  $\psi$ .

Wyobraźmy sobie dużą liczbę kopii rozpatrywanego układu fizycznego opisywanego tą samą funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$ . Wynik pomiaru dowolnej wielkości fizycznej w określonej chwili czasu nie będzie na ogół identyczny, a określona wartość liczbową będzie przyjmowana z określonym prawdopodobieństwem.

Zakładamy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  będąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie  $m$  i energii potencjalnej  $V(\vec{r}, t)$  i w tym sensie spełnia rolę analogiczną do klasycznej trajektorii  $\vec{r}(t)$ .

Założyliśmy, że funkcja falowa powinna być duża tam, gdzie prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest największe. To sugeruje konieczność statystycznej interpretacji funkcji  $\psi$ .

Wyobraźmy sobie dużą liczbę kopii rozpatrywanego układu fizycznego opisywanego tą samą funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$ . Wynik pomiaru dowolnej wielkości fizycznej w określonej chwili czasu nie będzie na ogół identyczny, a określona wartość liczbowa będzie przyjmowana z określonym **prawdopodobieństwem**.

Ponieważ funkcja falowa może być zespolona, to założymy, że kwadrat modułu funkcji falowej jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w elemencie objętości  $d^3r = dx dy dz$  wokół punktu  $\vec{r}$  w chwili  $t$ .

$$P(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2,$$

a  $P(\vec{r}, t)d^3r$  jest odpowiednim prawdopodobieństwem.

Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności, to funkcja falowa  $\psi$  musi spełniać warunek normalizacyjny

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

Ponieważ funkcja falowa może być zespolona, to założymy, że kwadrat modułu funkcji falowej jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w elemencie objętości  $d^3r = dx dy dz$  wokół punktu  $\vec{r}$  w chwili  $t$ .

$$P(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2,$$

a  $P(\vec{r}, t)d^3r$  jest odpowiednim prawdopodobieństwem.

Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności, to funkcja falowa  $\psi$  musi spełniać warunek normalizacyjny

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



# Normalizacja funkcji falowej

gdzie całkowanie przebiega po całym obszarze przestrzeni trójwymiarowej, w którym cząstka może się znajdować.

Jeśli obszar ten jest nieskończony, to całka normalizacyjna nie musi istnieć.

# Normalizacja funkcji falowej

gdzie całkowanie przebiega po całym obszarze przestrzeni trójwymiarowej, w którym cząstka może się znajdować.

Jeśli obszar ten jest nieskończony, to całka normalizacyjna nie musi istnieć. Na przykład, dla  $\psi(\vec{r}, t) = Ne^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  mamy

$$\begin{aligned}\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r &= \int \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)d^3r = \\ &= \int N^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} Ne^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} d^3r = |N|^2 \underbrace{\int d^3r}_{\infty} = \infty,\end{aligned}$$

a więc całka normalizacyjna nie istnieje.

# Normalizacja funkcji falowej

gdzie całkowanie przebiega po całym obszarze przestrzeni trójwymiarowej, w którym cząstka może się znajdować.

Jeśli obszar ten jest nieskończony, to całka normalizacyjna nie musi istnieć. Na przykład, dla  $\psi(\vec{r}, t) = Ne^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  mamy

$$\begin{aligned}\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r &= \int \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)d^3r = \\ &= \int N^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} N e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} d^3r = |N|^2 \underbrace{\int d^3r}_{\infty} = \infty,\end{aligned}$$

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik  $N$  musi być stały, aby funkcja  $\psi$  spełniała równanie falowe.

# Normalizacja funkcji falowej

gdzie całkowanie przebiega po całym obszarze przestrzeni trójwymiarowej, w którym cząstka może się znajdować.

Jeśli obszar ten jest nieskończony, to całka normalizacyjna nie musi istnieć. Na przykład, dla  $\psi(\vec{r}, t) = Ne^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  mamy

$$\begin{aligned}\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r &= \int \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)d^3r = \\ &= \int N^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} N e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} d^3r = |N|^2 \underbrace{\int d^3r}_{\infty} = \infty,\end{aligned}$$

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik  $N$  musi być stały, aby funkcja  $\psi$  spełniała równanie falowe.

Na razie będziemy zakładać, że obszar, w którym może znajdować się cząstka jest skończony.

# Normalizacja funkcji falowej

gdzie całkowanie przebiega po całym obszarze przestrzeni trójwymiarowej, w którym cząstka może się znajdować.

Jeśli obszar ten jest nieskończony, to całka normalizacyjna nie musi istnieć. Na przykład, dla  $\psi(\vec{r}, t) = Ne^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  mamy

$$\begin{aligned}\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r &= \int \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)d^3r = \\ &= \int N^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} N e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} d^3r = |N|^2 \underbrace{\int d^3r}_{\infty} = \infty,\end{aligned}$$

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik  $N$  musi być stały, aby funkcja  $\psi$  spełniała równanie falowe.

Na razie będziemy zakładać, że obszar, w którym może znajdować się cząstka jest skończony.

# Normalizacja funkcji falowej

Pokażemy, że warunek normalizacyjny funkcji falowej  $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$  cząstki w dowolnym skończonym obszarze przestrzeni  $\Omega$  nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d^3r = \int_{\Omega} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d^3r.$$

# Normalizacja funkcji falowej

Pokażemy, że warunek normalizacyjny funkcji falowej  $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$  cząstki w dowolnym skończonym obszarze przestrzeni  $\Omega$  nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d^3r = \int_{\Omega} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d^3r.$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V\psi$$

# Normalizacja funkcji falowej

Pokażemy, że warunek normalizacyjny funkcji falowej  $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$  cząstki w dowolnym skończonym obszarze przestrzeni  $\Omega$  nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d^3r = \int_{\Omega} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d^3r.$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V\psi$$

i z równania sprzężonego, przy założeniu  $V \equiv V(\vec{r}, t) = V^*(\vec{r}, t)$ ,



# Normalizacja funkcji falowej

Pokażemy, że warunek normalizacyjny funkcji falowej  $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$  cząstki w dowolnym skończonym obszarze przestrzeni  $\Omega$  nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d^3r = \int_{\Omega} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d^3r.$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V\psi$$

i z równania sprzężonego, przy założeniu  $V \equiv V(\vec{r}, t) = V^*(\vec{r}, t)$ ,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V\psi^* \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} V\psi^*.$$

# Normalizacja funkcji falowej

Pokażemy, że warunek normalizacyjny funkcji falowej  $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$  cząstki w dowolnym skończonym obszarze przestrzeni  $\Omega$  nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) d^3r = \int_{\Omega} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d^3r.$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V\psi$$

i z równania sprzężonego, przy założeniu  $V \equiv V(\vec{r}, t) = V^*(\vec{r}, t)$ ,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V\psi^* \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} V\psi^*.$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} [\psi^* \nabla^2 \psi - (\nabla^2 \psi^*) \psi] d^3r$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} [\psi^* \nabla^2 \psi - (\nabla^2 \psi^*) \psi] d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi] d^3r\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} [\psi^* \nabla^2 \psi - (\nabla^2 \psi^*) \psi] d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi] d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Gamma(\Omega)} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi]_n d\Gamma_n.\end{aligned}$$

W ostatniej równości wykorzystaliśmy twierdzenie Stokesa

$$\int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{F} d^3r = \int_{\Gamma(\Omega)} \vec{F} \cdot d\vec{\Gamma} = \int_{\Gamma(\Omega)} F_n d\Gamma_n,$$

$F_n$  oznacza składową wektora  $\vec{F}$  normalną do powierzchni  $\Gamma(\Omega)$ .

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} [\psi^* \nabla^2 \psi - (\nabla^2 \psi^*) \psi] d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi] d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Gamma(\Omega)} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi]_n d\Gamma_n.\end{aligned}$$

W ostatniej równości wykorzystaliśmy twierdzenie Stokesa

$$\int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{F} d^3r = \int_{\Gamma(\Omega)} \vec{F} \cdot d\vec{\Gamma} = \int_{\Gamma(\Omega)} F_n d\Gamma_n,$$

$F_n$  oznacza składową wektora  $\vec{F}$  normalną do powierzchni  $\Gamma(\Omega)$ .

Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Gamma(\Omega)} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi]_n d\Gamma_n.$$

Rozszerzmy obszar całkowania  $\Omega$  na całą przestrzeń.

Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Gamma(\Omega)} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi]_n d\Gamma_n.$$

Rozszerzmy obszar całkowania  $\Omega$  na całą przestrzeń. Ponieważ funkcja falowa  $\psi$  powinna zniknąć w nieskończoności, to widzimy, że

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = 0,$$

czyli całka normalizacyjna jest niezależna od czasu.



Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Gamma(\Omega)} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi]_n d\Gamma_n.$$

Rozszerzmy obszar całkowania  $\Omega$  na całą przestrzeń. Ponieważ funkcja falowa  $\psi$  powinna znikać w nieskończoności, to widzimy, że

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = 0,$$

czyli całka normalizacyjna jest niezależna od czasu.

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right] d^3r$$

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right] d^3r$$

można zapisać w postaci

$$\int_{\Omega} \left[ \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) \right] d^3r = 0,$$

a ponieważ obszar całkowania  $\Omega$  jest dowolny, to

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} |\psi|^2 d^3r = \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right] d^3r$$

można zapisać w postaci

$$\int_{\Omega} \left[ \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) \right] d^3r = 0,$$

a ponieważ obszar całkowania  $\Omega$  jest dowolny, to

otrzymujemy równanie w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) = 0.$$

Jest to tzw. równanie ciągłości.

otrzymujemy równanie w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) = 0.$$

Jest to tzw. **równanie ciągłości**. Równanie to jest analogiczne do prawa zachowania cieczy o gęstości  $P$  i gęstości prądu  $\vec{S}$ .

otrzymujemy równanie w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) = 0.$$

Jest to tzw. **równanie ciągłości**. Równanie to jest analogiczne do prawa zachowania cieczy o gęstości  $P$  i gęstości prądu  $\vec{S}$ .

Wektor  $\vec{S}(\vec{r}, t)$  możemy zapisać w formie

$$\vec{S}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left( \psi^* \frac{-i\hbar}{m} \vec{\nabla} \psi \right).$$

Operator  $(-i\hbar/m)\vec{\nabla}$  jest **operatorem prędkości**, ale w przeciwieństwie do gęstości prawdopodobieństwa  $P$  wektor  $\vec{S}$  nie podlega pomiarowi.

otrzymujemy równanie w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}, t) = 0.$$

Jest to tzw. **równanie ciągłości**. Równanie to jest analogiczne do prawa zachowania cieczy o gęstości  $P$  i gęstości prądu  $\vec{S}$ .

Wektor  $\vec{S}(\vec{r}, t)$  możemy zapisać w formie

$$\vec{S}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left( \psi^* \frac{-i\hbar}{m} \vec{\nabla} \psi \right).$$

Operator  $(-i\hbar/m)\vec{\nabla}$  jest **operatorem prędkości**, ale w przeciwieństwie do gęstości prawdopodobieństwa  $P$  wektor  $\vec{S}$  nie podlega pomiarowi.



# Wartość oczekiwana operatora

Gęstość prawdopodobieństwa  $P(\vec{r}, t)$  umożliwia obliczenie **wartości oczekiwanej** dowolnego operatora  $A(\vec{r}, t)$ , będącego dowolną funkcją położenia i czasu, w stanie kwantowomechanicznym określonym przez funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$ .

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3 r = \int \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r.$$

Na przykład, wartość oczekiwana operatora położenia  $\vec{r}$

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r,$$

# Wartość oczekiwana operatora

Gęstość prawdopodobieństwa  $P(\vec{r}, t)$  umożliwia obliczenie **wartości oczekiwanej** dowolnego operatora  $A(\vec{r}, t)$ , będącego dowolną funkcją położenia i czasu, w stanie kwantowomechanicznym określonym przez funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$ .

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3 r = \int \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r.$$

Na przykład, wartość oczekiwana operatora położenia  $\vec{r}$

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r,$$

co jest równoważne układowi trzech równań:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3 r, \quad \langle y \rangle = \int \psi^* y \psi d^3 r, \quad \langle z \rangle = \int \psi^* z \psi d^3 r.$$

# Wartość oczekiwana operatora

Gęstość prawdopodobieństwa  $P(\vec{r}, t)$  umożliwia obliczenie **wartości oczekiwanej** dowolnego operatora  $A(\vec{r}, t)$ , będącego dowolną funkcją położenia i czasu, w stanie kwantowomechanicznym określonym przez funkcję falową  $\psi(\vec{r}, t)$ .

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3 r = \int \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r.$$

Na przykład, wartość oczekiwana operatora położenia  $\vec{r}$

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r,$$

co jest równoważne układowi trzech równań:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi d^3 r, \quad \langle y \rangle = \int \psi^* y \psi d^3 r, \quad \langle z \rangle = \int \psi^* z \psi d^3 r.$$

# Wartość oczekiwana operatora

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

$$\langle V \rangle = \int V(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r.$$

A jak obliczyć wartości oczekiwane operatorów energii i pędu?

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

$$\langle V \rangle = \int V(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r.$$

A jak obliczyć wartości oczekiwane operatorów energii i pędu?  
Skorzystajmy z klasycznego wyrażenia na energię cząstki

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t).$$

# Wartość oczekiwana operatora

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

$$\langle V \rangle = \int V(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r.$$

A jak obliczyć wartości oczekiwane operatorów energii i pędu?  
Skorzystajmy z klasycznego wyrażenia na energię cząstki

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t).$$

Dla wartości oczekiwanych zachodzi

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \right\rangle,$$

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

$$\langle V \rangle = \int V(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r.$$

A jak obliczyć wartości oczekiwane operatorów energii i pędu?  
Skorzystajmy z klasycznego wyrażenia na energię cząstki

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t).$$

Dla wartości oczekiwanych zachodzi

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \right\rangle,$$

# Wartość oczekiwana operatora różniczkowego

a wprowadzając operatory różniczkowe

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

otrzymamy

$$\left\langle i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\rangle.$$

W takim razie, aby zachować konsystencję z równaniem Schrödingera, dla wartości oczekiwanych w stanie kwantowym opisywanym funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$  powinniśmy przyjąć

$$\int \psi^*(\vec{r}, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\vec{r}, t) d^3r,$$

gdzie odpowiednie operatory działają na  $\psi(\vec{r}, t)$ , a nie na  $\psi^*(\vec{r}, t)$ .



# Wartość oczekiwana operatora różniczkowego

a wprowadzając operatory różniczkowe

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

otrzymamy

$$\left\langle i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\rangle.$$

W takim razie, aby zachować konsystencję z równaniem Schrödingera, dla wartości oczekiwanych w stanie kwantowym opisywanym funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$  powinniśmy przyjąć

$$\int \psi^*(\vec{r}, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) d^3r = \int \psi^*(\vec{r}, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\vec{r}, t) d^3r,$$

gdzie **odpowiednie operatory działają na  $\psi(\vec{r}, t)$ , a nie na  $\psi^*(\vec{r}, t)$ .**

Do uzasadnienia tej reguły wrócimy jeszcze w dalszej części kursu. Wzór na wartość oczekiwaną operatora pędu  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  jest równoważny trzem równaniami skalarnym:

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3 r,$$

$$\langle p_y \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} d^3 r,$$

$$\langle p_z \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} d^3 r.$$

Do uzasadnienia tej reguły wrócimy jeszcze w dalszej części kursu. Wzór na wartość oczekiwaną operatora pędu  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  jest równoważny trzem równaniami skalarnym:

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3r,$$

$$\langle p_y \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} d^3r,$$

$$\langle p_z \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} d^3r.$$

Oczekujemy, że jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej będzie zaniedbywalna, to ruch paczki falowej będzie zgodny z ruchem odpowiadającej jej cząstki klasycznej.

Przez położenie i pęd cząstki będziemy rozumieć wartości oczekiwane odpowiadających im operatorów.

Oczekujemy, że jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej będzie zaniedbywalna, to ruch paczki falowej będzie zgodny z ruchem odpowiadającej jej cząstki klasycznej.

Przez położenie i pęd cząstki będziemy rozumieć wartości oczekiwane odpowiadających im operatorów.

Obliczmy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi d^3r = \int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* x \psi) d^3r \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r.\end{aligned}$$

Oczekujemy, że jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej będzie zaniedbywalna, to ruch paczki falowej będzie zgodny z ruchem odpowiadającej jej cząstki klasycznej.

Przez położenie i pęd cząstki będziemy rozumieć wartości oczekiwane odpowiadających im operatorów.

Obliczmy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi d^3r = \int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* x \psi) d^3r \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r.\end{aligned}$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera i z równania do niego sprzężonego.

Oczekujemy, że jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej będzie zaniedbywalna, to ruch paczki falowej będzie zgodny z ruchem odpowiadającej jej cząstki klasycznej.

Przez położenie i pęd cząstki będziemy rozumieć wartości oczekiwane odpowiadających im operatorów.

Obliczmy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^* x \psi d^3r = \int \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* x \psi) d^3r \\ &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r.\end{aligned}$$

Skorzystajmy z równania Schrödingera i z równania do niego sprzężonego.

Wówczas otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r$$



Wówczas otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3r \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ - \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) x \psi d^3r \right. \\ &\quad \left. + \int \psi^* x \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) d^3r \right]\end{aligned}$$

Wówczas otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3 r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3 r \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ - \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) x \psi d^3 r \right. \\ &\quad \left. + \int \psi^* x \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) d^3 r \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left[ \psi^* x (\nabla^2 \psi) - (\nabla^2 \psi^*) x \psi \right] d^3 r.\end{aligned}$$

W drugiej całce wykonamy całkowanie przez części.

Wówczas otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d^3 r + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3 r \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ - \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) x \psi d^3 r \right. \\ &\quad \left. + \int \psi^* x \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) d^3 r \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left[ \psi^* x (\nabla^2 \psi) - (\nabla^2 \psi^*) x \psi \right] d^3 r.\end{aligned}$$

W drugiej całce wykonamy całkowanie przez części.

$$\int (\nabla^2 \psi^*) \times \psi \, d^3r = \int \vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla} \psi^*) \times \psi] \, d^3r - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (\times \psi) \, d^3r$$

$$\begin{aligned} \int (\nabla^2 \psi^*) \times \psi \, d^3r &= \int \vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla} \psi^*) \times \psi] \, d^3r - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (\times \psi) \, d^3r \\ &= \underbrace{\int_{\text{brzeg}} [(\vec{\nabla} \psi^*) \times \psi]_n \, d\Gamma_n}_0 - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (\times \psi) \, d^3r. \end{aligned}$$

Pierwsza całka po prawej stronie znika, gdyż funkcja falowa i jej gradient znikają na brzegu obszaru o nieskończonych (dużych) rozmiarach, a drugą całkę jeszcze raz całkujemy przez części.

$$\begin{aligned} - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x\psi) d^3r &= - \underbrace{\int \vec{\nabla} \cdot [\psi^* \vec{\nabla} (x\psi)] d^3r}_0 \\ + \int \psi^* \nabla^2 (x\psi) d^3r &= \int \psi^* \left[ 2 \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \nabla^2 \psi \right] d^3r, \end{aligned}$$

gdzie pierwsza całka znika na mocy twierdzenia Stokesa, a przy przekształceniu drugiej wykorzystaliśmy równość

$$\begin{aligned} \nabla^2 (x\psi) &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} (x\psi) = \vec{\nabla} \cdot \left[ (\vec{\nabla} x) \psi + x \vec{\nabla} \psi \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[ \hat{x} \psi + x \vec{\nabla} \psi \right] \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial x} + \underbrace{(\vec{\nabla} x) \cdot \vec{\nabla} \psi}_{\hat{x}} + x \nabla^2 \psi = 2 \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \nabla^2 \psi. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x\psi) d^3r &= - \underbrace{\int \vec{\nabla} \cdot [\psi^* \vec{\nabla} (x\psi)] d^3r}_0 \\ + \int \psi^* \nabla^2 (x\psi) d^3r &= \int \psi^* \left[ 2 \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \nabla^2 \psi \right] d^3r, \end{aligned}$$

gdzie pierwsza całka znika na mocy twierdzenia Stokesa, a przy przekształceniu drugiej wykorzystaliśmy równość

$$\begin{aligned} \nabla^2 (x\psi) &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} (x\psi) = \vec{\nabla} \cdot \left[ (\vec{\nabla} x) \psi + x \vec{\nabla} \psi \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[ \hat{x} \psi + x \vec{\nabla} \psi \right] \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial x} + \underbrace{(\vec{\nabla} x) \cdot \vec{\nabla} \psi}_{\hat{x}} + x \nabla^2 \psi = 2 \frac{\partial \psi}{\partial x} + x \nabla^2 \psi. \end{aligned}$$

Podsumujmy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left[ \psi^* x (\nabla^2 \psi) - (\nabla^2 \psi^*) x \psi \right] d^3 r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left\{ \psi^* x \nabla^2 \psi - \left[ 2\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* x \nabla^2 \psi \right] \right\} d^3 r \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3 r = \frac{1}{m} \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi d^3 r = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle.\end{aligned}$$

**Zadanie.** Pokazać, że analogiczne związki zachodzą dla składowych  $y$  i  $z$ .



Podsumujmy

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left[ \psi^* x (\nabla^2 \psi) - (\nabla^2 \psi^*) x \psi \right] d^3 r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int \left\{ \psi^* x \nabla^2 \psi - \left[ 2\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* x \nabla^2 \psi \right] \right\} d^3 r \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d^3 r = \frac{1}{m} \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi d^3 r = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle.\end{aligned}$$

**Zadanie.** Pokazać, że analogiczne związki zachodzą dla składowych  $y$  i  $z$ .

**Zadanie.** *W taki sam sposób pokazać, że*

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi \, d^3r = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Analogiczne związki dostajemy dla składowych  $p_y$  i  $p_z$ .

**Zadanie.** *W taki sam sposób pokazać, że*

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi \, d^3 r = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Analogiczne związki dostajemy dla składowych  $p_y$  i  $p_z$ . Dlatego możemy zapisać:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \langle -\vec{\nabla} V \rangle.$$

Równania te stanowią treść **twierdzenia Ehrenfesta**. Stanowi ono przykład zasady korespondencji.

**Zadanie.** *W taki sam sposób pokazać, że*

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi \, d^3 r = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Analogiczne związki dostajemy dla składowych  $p_y$  i  $p_z$ . Dlatego możemy zapisać:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \langle -\vec{\nabla} V \rangle.$$

Równania te stanowią treść **twierdzenia Ehrenfesta**. Stanowi ono przykład zasady korespondencji.

Ruch klasyczny i kwantowy są ze sobą zgodne, jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej jest zaniedbywalna.

**Zadanie.** *W taki sam sposób pokazać, że*

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi \, d^3 r = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Analogiczne związki dostajemy dla składowych  $p_y$  i  $p_z$ . Dlatego możemy zapisać:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \langle -\vec{\nabla} V \rangle.$$

Równania te stanowią treść **twierdzenia Ehrenfesta**. Stanowi ono przykład zasady korespondencji.

Ruch klasyczny i kwantowy są ze sobą zgodne, jeśli zmiana energii potencjalnej w obszarze paczki falowej jest zaniedbywalna.