Równanie Schrödingera

Wykład 2

Karol Kołodziej

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

Formalizm hamiltonowski mechaniki klasycznej

Przejście od opisu klasycznego do kwantowego najłatwiej zrealizować w formalizmie hamiltonowskim mechaniki klasycznej. Podstawową wielkością tego formalizmu jest tzw. funkcja Hamiltona $H(\vec{r}, \vec{p}, t)$, która jest funkcją współrzędnych cząstki $\vec{r}$, jej pędu $\vec{p}$ i czasu.

Dla cząstki nie podlegającej ruchomym więzom i poruszającej się pod wpływem siły zachowawczej $\vec{F}(\vec{r}, t)$, dla której istnieje energia potencjalna $V(\vec{r}, t)$, spełniająca związek

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

gdzie operator $\vec{\nabla}$ we współrzędnych kartezjańskich ma postać

$$\vec{\nabla} = \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right],$$

Formalizm hamiltonowski mechaniki klasycznej

Przejście od opisu klasycznego do kwantowego najłatwiej zrealizować w formalizmie hamiltonowskim mechaniki klasycznej. Podstawową wielkością tego formalizmu jest tzw. funkcja Hamiltona $H(\vec{r}, \vec{p}, t)$, która jest funkcją współrzędnych cząstki $\vec{r}$, jej pędu $\vec{p}$ i czasu.
Dla cząstki nie podlegającej ruchomym więzom i poruszającej się pod wpływem siły zachowawczej $\vec{F}(\vec{r}, t)$, dla której istnieje energia potencjalna $V(\vec{r}, t)$, spełniająca związek

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

gdzie operator $\vec{\nabla}$ we współrzędnych kartezjańskich ma postać

$$\vec{\nabla} = \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right],$$

funkcja Hamiltona jest równa całkowitej energii mechanicznej cząstki

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = E = T + V(\vec{r}, t).$$

Prędkość we wzorze na energię kinetyczną

$$T = \frac{m\vec{v}^2}{2}$$

eliminujemy korzystając ze wzoru na pęd

$$\vec{p} = m\vec{v} \quad \Rightarrow \quad \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{m\vec{v}^2}{2} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

i funkcja Hamiltona przybiera postać

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

Paczki falowe

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.

$\Rightarrow$ 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 $\psi(\vec{r}, t)$.

Paczki falowe

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

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

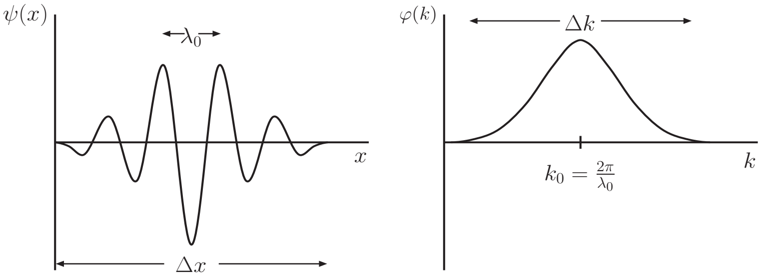
sugeruje użycie do ich opisu skoncentrowanych wiązek fal, tzw. paczek falowych.

$\Rightarrow$ 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 interferowć 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

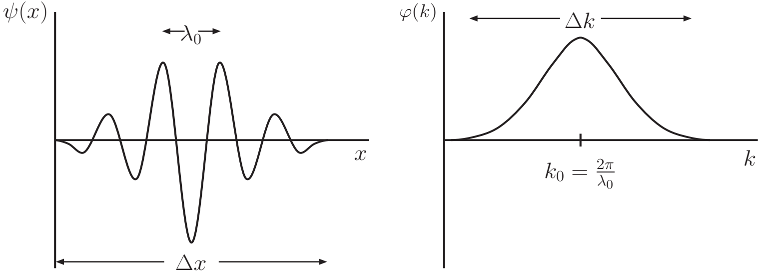


Funkcja falowa **i jej transformata Fouriera**

Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas prędkość grupowa jest równa

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}(\hbar\omega)}{\mathrm{d}(\hbar k)} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}(p^2/2m)}{\mathrm{d}p} = \frac{p}{m} = v.$$

Typowa paczka falowa i jej transformata Fouriera

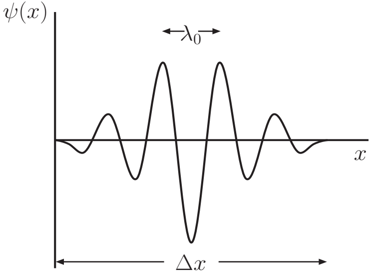


Funkcja falowa **i jej transformata Fouriera**

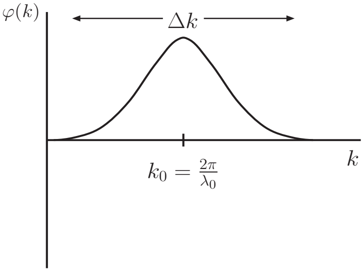
Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas prędkość grupowa jest równa

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}(\hbar\omega)}{\mathrm{d}(\hbar k)} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}\left(p^2/2m\right)}{\mathrm{d}p} = \frac{p}{m} = v.$$

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



Funkcja falowa



i jej transformata Fouriera

Zaniedbajmy rozmiary paczki falowej, wówczas prędkość grupowa jest równa

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}(\hbar\omega)}{\mathrm{d}(\hbar k)} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}\left(p^2/2m\right)}{\mathrm{d}p} = \frac{p}{m} = v.$$

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 $\psi(x, t)$.

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).

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).

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Drugi warunek łaczy 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:

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

Drugi warunek łaczy 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:

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

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Przypomnijmy wzór na energię cząstki swobodnej znany z mechaniki klasycznej

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

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

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

Przypomnijmy wzór na energię cząstki swobodnej znany z mechaniki klasycznej

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

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

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

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

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

Zróżniczkujmy ją najpierw po x, a później po t:

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

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

Skoncentrujmy się na funkcji $e^{i(kx-\omega t)}$.
Zróżniczkujmy ją najpierw po x, a później po t:

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

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

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

Skoncentrujmy się na funkcji $e^{i(kx-\omega t)}$.
Zróżniczkujmy ją najpierw po x, a później po t:

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

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

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

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

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

Skoncentrujmy się na funkcji $e^{i(kx-\omega t)}$.
Zróżniczkujmy ją najpierw po x, a później po t:

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

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

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

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

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

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

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

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

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

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

W przypadku trójwymiarowym zachodzą następujące związki:

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

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

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

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

W przypadku trójwymiarowym zachodzą następujące związki:

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

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

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

gdzie operator $\vec{\nabla}^2$ we współrzędnych kartezjańskich ma postać

$$\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

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

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

W przypadku trójwymiarowym zachodzą następujące związki:

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

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

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

gdzie operator $\vec{\nabla}^2$ we współrzędnych kartezjańskich ma postać

$$\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

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 ψ:

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

Jeżeli na cząstkę działają potencjalne siły zewnętrzne

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

Równanie falowe – ‘wyprowadzenie’

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 ψ:

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

Jeżeli na cząstkę działają potencjalne siły zewnętrzne

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

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.

Interpretacja funkcji falowej

Zakładamy, że funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ bedąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie m i energi 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 ψ.

Interpretacja funkcji falowej

Zakładamy, że funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ bedąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie m i energi 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 ψ.
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.

Zakładamy, że funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ bedąca rozwiązaniem równania Schrödingera daje pełny kwantowomechaniczny opis cząstki o masie m i energi 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 ψ.
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.

Interpretacja funkcji falowej

Ponieważ funkcja falowa może być zespolona, to założymy, że kwadrat modułu funkcji falowej jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w elemencie objętości $\mathrm{d}^3 r = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 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 $P(\vec{r},t)\mathrm{d}^3 r$ jest odpowiednim prawdopodobieństwem.
Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności, to funkcja falowa ψ musi spełniać warunek normalizacyjny

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

Interpretacja funkcji falowej

Ponieważ funkcja falowa może być zespolona, to założymy, że kwadrat modułu funkcji falowej jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w elemencie objętości $\mathrm{d}^3 r = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 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 $P(\vec{r}, t)\mathrm{d}^3 r$ jest odpowiednim prawdopodobieństwem.
Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności, to funkcja falowa ψ musi spełniać warunek normalizacyjny

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

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.

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

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

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

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

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

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik N musi być stały, aby funkcja ψ 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

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

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik N musi być stały, aby funkcja ψ spełniała równanie falowe.
Na razie będziemy zakładać, że obszar, w którym może znajdować się cząstka jest skończony.

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

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

a więc całka normalizacyjna nie istnieje. Współczynnik N musi być stały, aby funkcja ψ 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 Ω nie zależy od czasu. Obliczmy

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

Normalizacja funkcji falowej

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int\limits_{\Omega} |\psi|^2 \, \mathrm{d}^3 r = \int\limits_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) \, \mathrm{d}^3 r = \int\limits_{\Omega} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) \mathrm{d}^3 r.$$

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 Ω nie zależy od czasu. Obliczmy

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int\limits_{\Omega} |\psi|^2 \, \mathrm{d}^3 r = \int\limits_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) \, \mathrm{d}^3 r = \int\limits_{\Omega} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) \mathrm{d}^3 r .$$

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 Ω nie zależy od czasu. Obliczmy

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

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 Ω nie zależy od czasu. Obliczmy

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

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega}|\psi|^2\,\mathrm{d}^3r \;=\; \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega}\left[\psi^*\nabla^2\psi-\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi\right]\mathrm{d}^3r$$

Normalizacja funkcji falowej

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega} |\psi|^2 \, \mathrm{d}^3 r &= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega} \left[\psi^* \nabla^2 \psi - \left(\nabla^2 \psi^*\right)\psi\right] \mathrm{d}^3 r \\
&= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \left(\vec{\nabla} \psi^*\right)\psi\right] \mathrm{d}^3 r
\end{aligned}
$$

Normalizacja funkcji falowej

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega}|\psi|^2\,\mathrm{d}^3r &= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega}\left[\psi^*\nabla^2\psi-\left(\nabla^2\psi^*\right)\psi\right]\mathrm{d}^3r \\
&= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega}\vec{\nabla}\cdot\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi-\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]\mathrm{d}^3r \\
&= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Gamma(\Omega)}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi-\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]_n\mathrm{d}\Gamma_n.
\end{aligned}$$

W ostatniej równości wykorzystaliśmy twierdzenie Stokesa

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

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

Normalizacja funkcji falowej

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega} |\psi|^2\, \mathrm{d}^3 r &= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega}\left[\psi^*\nabla^2\psi - \left(\nabla^2\psi^*\right)\psi\right]\mathrm{d}^3 r \\
&= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Omega}\vec{\nabla}\cdot\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]\mathrm{d}^3 r \\
&= \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Gamma(\Omega)}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]_n \mathrm{d}\Gamma_n .
\end{aligned}
$$

W ostatniej równości wykorzystaliśmy twierdzenie Stokesa

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

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

Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega} |\psi|^2 \,\mathrm{d}^3 r = \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Gamma(\Omega)} \left[\psi^* \vec{\nabla}\psi - \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]_n \mathrm{d}\Gamma_n .$$

Rozszerzmy obszar całkowania Ω na całą przestrzeń.

Normalizacja funkcji falowej

Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega} |\psi|^2\, \mathrm{d}^3 r = \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Gamma(\Omega)} \left[\psi^* \vec{\nabla}\psi - \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]_n \mathrm{d}\Gamma_n.$$

Rozszerzmy obszar całkowania Ω na całą przestrzeń. Ponieważ funkcja falowa ψ powinna znikać w nieskończoności, to widzimy, że

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega} |\psi|^2\, \mathrm{d}^3 r = 0,$$

czyli całka normalizacyjna jest niezależna od czasu.

Normalizacja funkcji falowej

Otrzymaliśmy wzór

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega}|\psi|^2\,\mathrm{d}^3r=\frac{i\hbar}{2m}\int\limits_{\Gamma(\Omega)}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi-\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\psi\right]_n\mathrm{d}\Gamma_n.$$

Rozszerzmy obszar całkowania Ω na całą przestrzeń. Ponieważ funkcja falowa ψ powinna znikać w nieskończoności, to widzimy, że

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\limits_{\Omega}|\psi|^2\,\mathrm{d}^3r=0,$$

czyli całka normalizacyjna jest niezależna od czasu.

Prąd prawdopodobieństwa

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

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

Prąd prawdopodobieństwa

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

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

można zapisać w postaci

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

a ponieważ obszar całkowania Ω jest dowolny, to

Prąd prawdopodobieństwa

Zdefiniujmy wektor prądu prawdopodobieństwa

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

Przy jego użyciu równanie

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

można zapisać w postaci

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

a ponieważ obszar całkowania Ω jest dowolny, to

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 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 $\vec{S}$.

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

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

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

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

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

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 $\psi(\vec{r}, t)$.

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

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

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

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 $\psi(\vec{r}, t)$.

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

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

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

co jest równoważne układowi trzech równań:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x\, \psi\, \mathrm{d}^3 r, \qquad \langle y \rangle = \int \psi^* y\, \psi\, \mathrm{d}^3 r, \qquad \langle z \rangle = \int \psi^* z\, \psi\, \mathrm{d}^3 r.$$

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 $\psi(\vec{r}, t)$.

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

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

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

co jest równoważne układowi trzech równań:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \, \psi \, \mathrm{d}^3 r, \qquad \langle y \rangle = \int \psi^* y \, \psi \, \mathrm{d}^3 r, \qquad \langle z \rangle = \int \psi^* z \, \psi \, \mathrm{d}^3 r.$$

Wartość oczekiwana operatora

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

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

A jak obliczyć wartości oczekiwane operatorów energii i pędu?

Wartość oczekiwana operatora

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

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

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

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

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

Podobnie, dla operatora energii potencjalnej otrzymamy

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

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

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

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

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

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

a wprowadzając operatory różniczkowe

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

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

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

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 równaniom skalarnym:

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \, \mathrm{d}^3 r, \\ \langle p_y \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} \, \mathrm{d}^3 r, \\ \langle p_z \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} \, \mathrm{d}^3 r. \end{aligned}$$

Wartość oczekiwana operatora różniczkowego

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 równaniom skalarnym:

$$\begin{aligned}
\langle p_x \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \, \mathrm{d}^3 r, \\
\langle p_y \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} \, \mathrm{d}^3 r, \\
\langle p_z \rangle &= -i\hbar \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} \, \mathrm{d}^3 r.
\end{aligned}$$

Twierdzenie Ehrenfesta

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.

Twierdzenie Ehrenfesta

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

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

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

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

Skorzystajmy z równania Schrödingera i z równania do niego sprzężonego.

Twierdzenie Ehrenfesta

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

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

Skorzystajmy z równania Schrödingera i z równania do niego sprzężonego.

Wówczas otrzymujemy

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

Wówczas otrzymujemy

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

Wówczas otrzymujemy

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

W drugiej całce wykonamy całkowanie przez części.

Wówczas otrzymujemy

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

W drugiej całce wykonamy całkowanie przez części.

Twierdzenie Ehrenfesta

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

Twierdzenie Ehrenfesta

$$\int \left(\nabla^2\psi^*\right) x\,\psi\,\mathrm{d}^3r = \int \vec{\nabla}\cdot\left[\left(\vec{\nabla}\psi^*\right) x\,\psi\right] \mathrm{d}^3r - \int \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\cdot\vec{\nabla}\,(x\psi)\;\mathrm{d}^3r$$

$$= \underbrace{\int\limits_{\text{brzeg}} \left[\left(\vec{\nabla}\psi^*\right) x\,\psi\right]_n \mathrm{d}\Gamma_n}_{0} - \int \left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\cdot\vec{\nabla}\,(x\psi)\;\mathrm{d}^3r.$$

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.

$$-\int\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\cdot\vec{\nabla}\left(x\psi\right)\,\mathrm{d}^3r = -\underbrace{\int\vec{\nabla}\cdot\left[\psi^*\vec{\nabla}\left(x\psi\right)\right]\,\mathrm{d}^3r}_{0}$$

$$+\int\psi^*\nabla^2\left(x\psi\right)\mathrm{d}^3r = \int\psi^*\left[2\frac{\partial\psi}{\partial x}+x\nabla^2\psi\right]\mathrm{d}^3r,$$

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

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

$$-\int\left(\vec{\nabla}\psi^*\right)\cdot\vec{\nabla}\left(x\psi\right)\,\mathrm{d}^3r = -\underbrace{\int\vec{\nabla}\cdot\left[\psi^*\vec{\nabla}\left(x\psi\right)\right]\,\mathrm{d}^3r}_{0}$$

$$+\int\psi^*\nabla^2\left(x\psi\right)\mathrm{d}^3r = \int\psi^*\left[2\frac{\partial\psi}{\partial x}+x\nabla^2\psi\right]\mathrm{d}^3r,$$

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

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

Podsumujmy

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

Analogiczne związki dostajemy dla składowych y i z.

Podsumujmy

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

Analogiczne związki dostajemy dla składowych y i z.

Zadanie. *W taki sam sposób pokazać, że*

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

Analogiczne związki dostajemy dla składowych p_y i p_z.

Zadanie. *W taki sam sposób pokazać, że*

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

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{r}\rangle = \frac{1}{m}\langle \vec{p}\rangle , \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{p}\rangle = \left\langle -\vec{\nabla} V\right\rangle .$$

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

Zadanie. *W taki sam sposób pokazać, że*

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

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{r}\rangle = \frac{1}{m}\langle \vec{p}\rangle\,, \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{p}\rangle = \left\langle -\vec{\nabla} V\right\rangle .$$

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*

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

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m}\langle \vec{p} \rangle , \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \vec{p} \rangle = \left\langle -\vec{\nabla} V \right\rangle .$$

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.