

Podstawy mechaniki kwantowej

Notatki z wykładu

7 maja 2025

Spis treści

1	Historia powstania fizyki kwantowej	3
1.1	Zapomnijmy o mechanice klasycznej	3
1.2	Promieniowanie ciała doskonale czarnego	3
1.3	Prawo Rayleigha-Jeansa	3
1.4	Teoria kwantowa Plancka	4
1.5	Efekt fotoelektryczny	4
1.6	Widma atomowe i model Bohra	5
2	Funkcja falowa	6
2.1	Eksperyment z dwoma szczelinami	6
2.2	Eksperyment ze światłem	6
2.3	Proste zagadnienie	7
2.4	Ciało czarne	9
2.5	Światło jako fala	9
2.6	Elektron jako fala	9
2.7	Interpretacja fali elektronowej	10
2.8	Fala de Broglie’a	10
2.9	Fala płaska	11
2.10	Pakiety falowe	11
2.11	Pakiet Gaussowski	12
2.12	Ewolucja w czasie	13
2.13	Para czas/energia	14
2.14	Równanie Schrödingera	14
3	Stany kwantowe	15
4	Równanie Schrödingera: Własności	16
4.1	Zachowanie prawdopodobieństwa	16
4.2	Obserwable – wielkości obserwowalne	17
4.3	Twierdzenie Ehrenfesta	18
4.4	Stacjonarne równanie Schrödingera (niezależne od czasu)	20
4.5	Własności stanów własnych energii	21
5	Proste zagadnienia 1D	24
5.1	Swobodna cząstka (tzn. $V = 0$, potencjał wszędzie jest zerowy)	24

5.1.1	Zagadnienie na liczbę własną operatora pędu	25
5.2	Potencjał schodkowy	26
5.3	Bariera potencjału	29
5.3.1	Przykład: mikroskop tunelowy	31
5.4	Nieskończona kwadratowa studnia potencjału	31

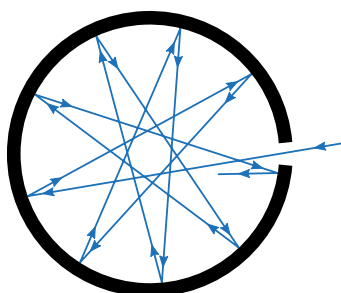
1 Historia powstania fizyki kwantowej

1.1 Zapomnijmy o mechanice klasycznej

Związek z nią będzie jasny, kiedy pójdziemy głębiej w teorię.

1.2 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Eksperyment Stefana-Boltzmann (1878) badał promieniowanie cieplne emitowane przez ciało doskonale czarne. Ciało doskonale czarne to obiekt, który pochłania całe promieniowanie i emituje je zgodnie z temperaturą.



Rysunek 1: Ciało doskonale czarne. Źródło: Wikipedia

Pokazano, że całkowita energia wypromieniowywana przez takie ciało jest proporcjonalna do czwartej potęgi jego temperatury absolutnej

$$R(T) = \sigma T^4,$$

gdzie R to moc promieniowania na jednostkę powierzchni, T to temperatura w kelwinach, a σ to stała Stefana-Boltzmann.

Całkowita moc promieniowania to

$$R(T) = \int_0^\infty \rho(\lambda, T) d\lambda,$$

gdzie λ to długość fali, a $\rho(\lambda, T)$ to spektralna funkcja rozkładu.

W 1893 Wien zauważył, że spektralna gęstość promieniowania nie zależy od λ i T osobno, ale od ich iloczynu λT

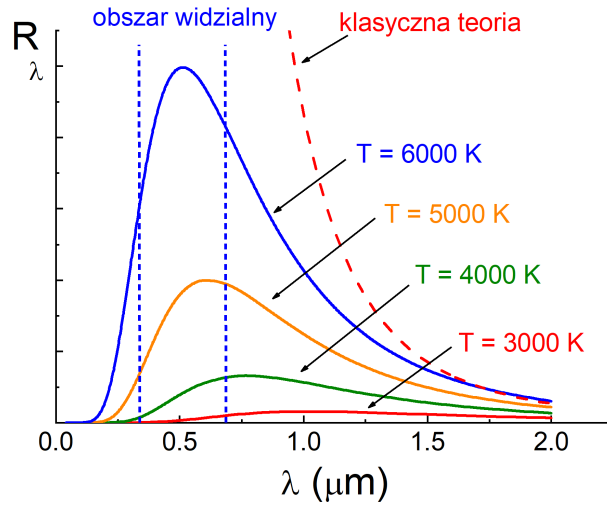
$$\rho(\lambda, T) = \lambda^{-5} f(\lambda T).$$

1.3 Prawo Rayleigha-Jeansa

W klasycznej elektrodynamice, promieniowanie elektromagnetyczne opisane jako fale stojące daje rozkład energii w funkcji długości fali. Liczba takich fal o długości od λ do $\lambda + d\lambda$ to

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot \bar{\epsilon},$$

gdzie $\bar{\epsilon}$ to średnia energia takiej fali. Wzór ten jest dokładny dla długich fal, ale prowadzi do problemu z „katastrofą ultrafioletową” przy krótkich falach, co zostało skorygowane przez teorię kwantową Plancka.



Rysunek 2: Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego w wybranych temperaturach.
Źródło: *e-Fizyka*, AGH

1.4 Teoria kwantowa Plancka

W 1900 roku Planck zaproponował, że ciała emitują światło w postaci kwantów ($\epsilon = n\epsilon_0$)

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon_0 \exp\left(-\frac{n\epsilon_0}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\epsilon_0}{kT}\right)} = \dots = \frac{\epsilon_0}{\exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) - 1},$$

gdzie $\epsilon_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ jest energią jednego kwantu promieniowania.

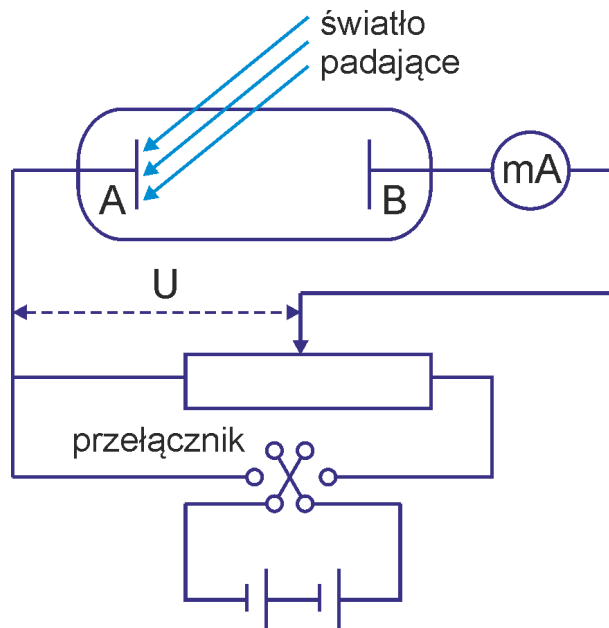
Z tego wyrażenia Planck otrzymał rozkład promieniowania w funkcji długości fali, który ma postać

$$\beta(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1},$$

Wzór ten zgadza się z wynikami eksperymentalnymi, eliminując problem „katastrofy ultrafioletowej”.

1.5 Efekt fotoelektryczny

Efekt fotoelektryczny to zjawisko emisji elektronów z powierzchni metalu pod wpływem padającego na niego światła.



Rysunek 3: Układ do obserwacji zjawiska fotoelektrycznego. Źródło: *e-Fizyka*, AGH

W 1900 roku doświadczenia Lenarda wykazały, że energia elektronów zależy od częstotliwości światła, a nie jego intensywności. Einstein sformułował wzór efektu fotoelektrycznego

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - W,$$

gdzie W to funkcja pracy metalu (zależna od rodzaju metalu).

1.6 Widma atomowe i model Bohra

Newton (1660) badał rozszczepienie światła. Melvill (1755) odkrył, że różne pierwiastki mają charakterystyczne linie widmowe. Kirchhoff (1855) zauważył, że widmo zależy od typu atomu i istnieją zarówno widma emisyjne, jak i absorpcyjne.

Balmer (1885) podał wzór:

$$\lambda = C \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}.$$

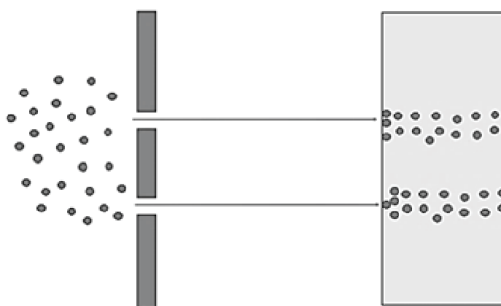
Rydberg sformułował bardziej ogólny wzór:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

2 Funkcja falowa

2.1 Eksperyment z dwoma szczelinami

Wobraźmy sobie ścianę z dwoma wąskimi otworami oraz drugą równoległą ścianę za nią, która nie ma żadnych otworów. Teraz wyobraźmy sobie, że osoba strzela kulami we wszystkich kierunkach. Większość kul zatrzymuje się na pierwszej ścianie, lecz część kul przechodzi przez otwory i trafia na drugą ścianę. Jakiego obrazu spodziewamy się na drugiej ścianie? Spodziewamy się dwóch kropek, w miejscach odpowiadających otworom na pierwszej ścianie. To też obserwujemy.

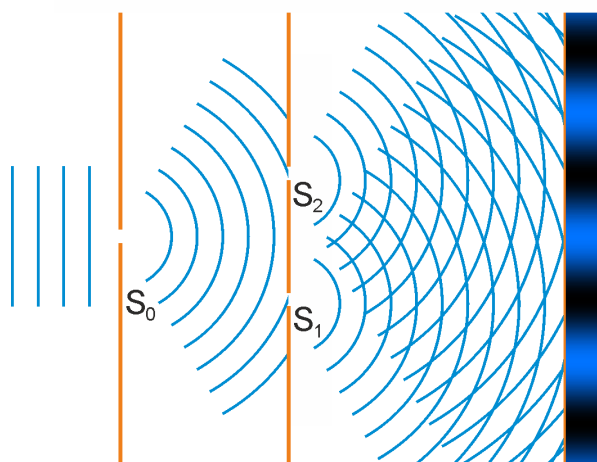


Rysunek 4: Eksperyment z dwoma szczelinami. Źródło: Ranjbar, Vahid. (2023)

2.2 Eksperyment ze światłem

W roku 1801 Thomas Young przeprowadził podobny eksperyment, ale przepuszczając przez szczeliny światło. Przez dwie szczeliny przechodziła tak zwana fala płaska, poruszająca się w kierunku ekranu. W sensie optyki klasycznej albo termodynamiki klasycznej, możemy powiedzieć, że przykładowo światło słoneczne jest taką falą płaską. Ta fala płaska przechodzi przez szczeliny, a następnie dalej jako fala płaska przemieszcza się w kierunku oddalonego ekranu.

Co zobaczymy na ekranie? Na ekranie zobaczymy coś niespodziewanego - będzie to obraz interferencyjny.



Rysunek 5: Eksperyment z dwoma szczelinami. Źródło: *e-Fizyka*, AGH

Zastanówmy się, w jaki sposób można opisać intensywności światła ukazujące się na ekranie.

Zacznijmy od amplitudy fali (amplitudy światła) - jest to wektor zależny od położenia w przestrzeni oraz czasu:

$$A(\vec{r}, t)$$

Intensywność światła I można zapisać jako kwadrat amplitudy niezależnej od modułu:

$$I = |A|^2$$

Następnie pojawia się tak zwana zasada superpozycji. Aby obliczyć amplitudę całkowitą, musimy zsumować amplitudy fal pochodzących z obu szczelin (z obu źródeł):

$$\bar{A}(\vec{r}, t) = \bar{A}_1(\vec{r}, t) + \bar{A}_2(\vec{r}, t)$$

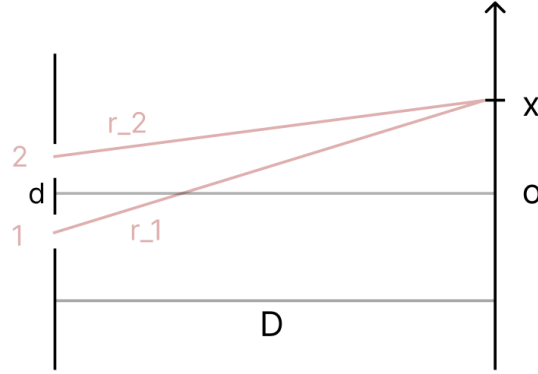
Intensywność całkowita będzie przybierać następującą postać:

$$I = |A_1|^2 + |A_2|^2 + A_1 A_2^* + A_1^* A_2$$

Człon $A_1 A_2^* + A_1^* A_2$ jest odpowiedzialny za interferencję. Obraz widoczny na ekranie jest spowodowany superpozycją fal pochodzących z obu szczelin.

2.3 Proste zagadnienie

Rozważmy najprostsze zagadnienie. W tym zagadnieniu podkreślamy, że odległość między szczelinami d jest mała (dużo mniejsza niż odległość do ekranu D). Na ekranie zaznaczamy pewien punkt x oraz zaznaczamy odległości punktu x od szczelin. Odległość x od szczeliny 1 wynosi r_1 , a odległość x od szczeliny 2 wynosi r_2 .



Rysunek 6: Prosty eksperyment.

Rozważamy proste fale monochromatyczne, to znaczy amplitudy dla nich mają następującą postać:

$$A_1 = a_1 \exp[i(\omega t - \bar{k}\bar{r}_1 + \delta_1)]$$

$$A_2 = a_2 \exp[i(\omega t - \bar{k}\bar{r}_2 + \delta_2)]$$

Ponieważ mamy jedno źródło światła, możemy przyjąć, że $a_1 = a_2 = a$ i $\delta_1 = \delta_2 = 0$. Symbol k oznacza wektor falowy, który ma kierunek fali. Zapisujemy go jako:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Wersor kierunku fali zapisujemy jako:

$$\frac{\bar{k}}{|\bar{k}|}$$

Przechodzimy do geometrii. Chcemy zrozumieć, jaka będzie intensywność w punkcie x na ekranie.

Wektory \bar{k}_1 i \bar{k}_2 będą równoległe do siebie, zatem możemy zapisać: $\bar{k}_1 = \bar{k}_2$.

Wyznaczamy r_1^2 i r_2^2 :

$$r_1^2 = D^2 + \left(x + \frac{d}{2}\right)^2$$

$$r_2^2 = D^2 + \left(x - \frac{d}{2}\right)^2$$

Stąd:

$$r_1^2 - r_2^2 = 2xd$$

Ponieważ r_1 i r_2 są bardzo duże, a różnica między nimi jest mała, możemy zapisać:

$$r_1 - r_2 \approx \frac{xd}{D}$$

Intensywność końcowa:

$$\begin{aligned} I &= (a \cdot e^{i\omega t})^2 \cdot [e^{-ikr_1} + e^{-ikr_2}]^2 \\ &= 2a^2 (\cos(kr_1 - kr_2) + 1) \\ &= 2a^2 (1 + \cos(k(r_1 - r_2))) \\ &= 2a^2 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{xd}{D}\right) \right) = I(x) \end{aligned}$$

Pytanie - dla jakich x będzie maksymalna intensywność? Aby znaleźć maksimum, obliczamy pochodną $I(x)$ i przyrównujemy do zera - wartość w zerze będzie albo maksimum, albo minimum. Chcemy zatem, aby argument cosinusa przyjmował wartość 1. Będzie to dla $2k\pi$, $k = 0, 1, 2, 3, \dots$. Przyrównując:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \frac{xd}{D} = 2k\pi$$

Rozwiązując dla x otrzymujemy:

$$x_{max} = k \frac{\lambda D}{d}$$

W ten sposób możemy wytłumaczyć obraz interferencyjny - pojawiają się punkty o maksymalnej intensywności rozłożone wzdłuż osi x , a odległość między kolejnymi punktami wynosi $\frac{\lambda D}{d}$.

2.4 Ciało czarne

Ciało czarne, gdy jest zimne, pochłania wszystkie barwy (światło), ale gdy jest bardzo podgrzane, to świeci na białą. Słońce jest ciałem czarnym.

2.5 Światło jako fala

Przykład dla dwóch szczelin:

$$A(\vec{r}, t) = A_1(\vec{r}, t) + A_2(\vec{r}, t)$$

gdzie $A_1(\vec{r}, t)$ i $A_2(\vec{r}, t)$ są amplitudami fal przechodzących przez każdą ze szczelin.

Natężenie światła wyraża się wzorem:

$$I(\vec{r}, t) = |A(\vec{r}, t)|^2$$

co oznacza, że natężenie światła w danym punkcie jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy fali w tym punkcie.

2.6 Elektron jako fala

W mechanice kwantowej elektron e^- jest traktowany jako fala, co jest formalnie określone poprzez funkcję falową.

Funkcja falowa $\Psi(x, y, z, t)$ opisuje stan elektronu w trójwymiarowej przestrzeni oraz w czasie. Dla swobodnego elektronu można przyjąć:

$$\Psi(x, y, z, t) \sim A(\vec{r}, t)$$

gdzie $A(\vec{r}, t)$ jest amplitudą fali elektronowej.

Kwadrat modułu funkcji falowej $|\Psi(\Sigma, t)|^2$ jest **prawdopodobieństwem** (gęstością prawdopodobieństwa) znalezienia cząstki w danym obszarze przestrzeni w danym czasie. Przy czym: 0 - brak cząstki, 1 - jakaś cząstka została zarejestrowana. Można go traktować jako „intensywność” fali elektronowej.

Obowiązuje zasada superpozycji (tak jak dla światła). Zatem jeżeli mamy dwie funkcje falowe, Ψ_A i Ψ_B , możemy je zsumować, otrzymując nową funkcję falową, będącą superpozycją tych funkcji.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad P \sim |\Psi_A + \Psi_B|^2 \neq |\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2$$

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu jest proporcjonalne do kwadratu modułu sumy funkcji falowych, co oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu jest zależne od interferencji fal Ψ_A i Ψ_B .

2.7 Interpretacja fali elektronowej

Mamy jeden elektron, tzn. mamy jeden sygnał, że w danym czasie go zaobserwujemy. Całkowite prawdopodobieństwo, że w całej przestrzeni znajdziemy elektron musi być równe 1. Dlatego funkcja falowa musi być znormalizowana, zatem:

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

Wyrażenie może być ciągle (np. dla fali) lub dyskretne. Szukamy znormalizowanej funkcji Ψ , tzn. Ψ dzielimy/mnożymy, aby uzyskać 1.

Wróćmy do superpozycji dwóch funkcji falowych. Ogólna funkcja falowa może być liniową kombinacją dwóch funkcji falowych, gdzie c_1 i c_2 są współczynnikami. Każda funkcja falowa może być wyrażona w postaci zespolonej, z amplitudą $|\Psi_i|$ oraz fazą δ_i . Stąd moduł kwadratu funkcji falowej $|\Psi|^2$ daje się rozwinąć do postaci:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \\ \Psi_1 &= |\Psi_1| e^{i\delta_1} \\ \Psi_2 &= |\Psi_2| e^{i\delta_2} \\ |\Psi|^2 &= c_1^2 |\Psi_1|^2 + c_2^2 |\Psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(c_1 c_2^* |\Psi_1| |\Psi_2| e^{i(\delta_1 - \delta_2)}) \end{aligned}$$

Ten wzór uwzględnia zarówno intensywności poszczególnych fal, jak i interferencję między nimi. Człon odpowiedzialny za interferencję ma postać:

$$2 \operatorname{Re} [c_1 c_2^* |\Psi_1| |\Psi_2| e^{i(\delta_1 - \delta_2)}]$$

2.8 Fala de Broglie’a

$$\begin{aligned} E &= h\nu, \quad E = \hbar\omega \\ p &= \frac{h}{\lambda}, \quad p = \hbar k, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

Gdzie:

- E to energia,
- ν to częstotliwość,
- λ to długość fali,
- p to pęd cząstki,
- k jest wektorem, który opisuje kierunek i długość fali.

2.9 Fala płaska

Równanie fali płaskiej:

$$\Psi(x, y, z, t) = A \exp(i(kx - \omega t))$$

Można również zapisać jako:

$$\Psi = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)\right)$$

- W zależności od położenia rzeczywista część to cosinus i to jest zwykła fala.
- Najprostszy obiekt jaki możemy mieć.
- Stojąca fala może się zdarzyć, że nie będzie płaska.
- Stojąca jednowymiarowa fala jest płaska.
- Kierunek przestrzeni może być dowolny, nie musi to być x .

Dla trzech wymiarów zapisujemy:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E(p)t)\right)$$

Pęd jest opisany jako:

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

Dużym problemem jest całka po całej przestrzeni, bo jest nieskończona.

$$\partial_x: -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p_x \Psi,$$

$$\partial_t: i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E \Psi$$

Operator pędu:

$$\vec{P}_0 = -i\hbar \vec{\nabla}$$

2.10 Pakiety falowe

Zamiast jednej fali zbiór fal (jesteśmy w jednym wymiarze):

$$\Psi(x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)} dp_x$$

Wyrażenie pod całką to **fala płaska**, a $\phi(p_x)$ to funkcja określająca pakiet falowy.

Rozważmy $t = 0$, wtedy funkcję falową w przestrzeni położenia ma postać:

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} dp_x$$

Funkcję falową w przestrzeni pędu możemy zapisać jako:

$$\phi(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} \Psi(x) dx$$

Jest to transformata Fouriera.

Niech $\Psi'(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$, wtedy:

$$\begin{aligned} \phi(p_x) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}} \cdot e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}} dx \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{i(p'_x - p_x)x}{\hbar}} dx \\ &= \delta(p'_x - p_x) \end{aligned}$$

Fala na przykład po wrzuceniu kamienia do wody to superpozycja różnych częstotliwości.

$$\int |\delta(p'_x - p_x)|^2 dp_x = \delta(0)$$

2.11 Pakiet Gaussowski

Funkcja $\phi(p_x)$ dla pakietu Gaussowskiego ma postać:

$$\phi(p_x) = C \exp\left(-\frac{(p_x - p_0)^2}{2(\Delta p_x)^2}\right)$$

gdzie Δp_x oznacza szerokość pakietu, a p_0 to środek pakietu.

$$\int |\phi(p_x)|^2 dp_x = 1 = |C|^2 \pi^{1/2} (\Delta p_x)$$

Stąd:

$$C = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{\Delta p_x}}$$

$$\int e^{-\alpha/\mu^2} e^{-\beta\mu^2} d\mu = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1/2}{\exp}} \frac{\beta^2}{4\alpha}$$

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)} \phi(p_x) dp_x \\ &= \dots \\ &= \pi^{-1/4} \hbar^{-1/2} (\Delta p_x)^{-1/2} e^{\frac{ip_0 x}{\hbar}} e^{-(\Delta p_x)^2 x^2 / 2\hbar^2} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{(\Delta p_x)^2}{\hbar^2}\right) = \frac{1}{(\Delta x)^2} \quad \Delta x \Delta p_x = \hbar$$

- Jeśli pakiet jest dobrze zlokalizowany (wąski) w przestrzeni, to jest źle zlokalizowany w przestrzeni pędu.
- Jeśli jest nieskończenie szeroki to nie znajdziemy elektronu.

2.12 Ewolucja w czasie

Energia wyrażona przez pęd:

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

Funkcja falowa w czasie:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{i\frac{p_x x - E(p_x)t}{\hbar}} \phi(p_x) dp_x \\ &= \pi^{-\frac{1}{4}} \left[\frac{\frac{\Delta p_x}{\hbar}}{1 + i\frac{(\Delta p_x)^2 t}{m\hbar}} \right] \exp \left[\frac{\frac{ip_0 x}{\hbar} - \left(\frac{\Delta p_x}{\hbar}\right)^2 \frac{x^2}{2} - \frac{ip_0 t}{2x\hbar}}{1 + i\frac{(\Delta p_x)^2 t}{m\hbar}} \right] \\ |\Psi(x, t)|^2 &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{\frac{\Delta p_x}{\hbar}}{\left[1 + i\frac{(\Delta p_x)^4 t^2}{m^2 \hbar^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \right] \exp \left[\frac{-\left(\frac{\Delta p_x}{\hbar}\right)^2 (x - V_g t)^2}{1 + \frac{(\Delta p_x)^4 t^4}{m^2 \hbar^2}} \right]\end{aligned}$$

Prędkość grupowa:

$$V_g = \frac{p_0}{m}$$

Rozważamy szczególny przypadek.

$$\Delta x(t) = \frac{\hbar}{\Delta p_x} \underbrace{\left[1 + \frac{(\Delta p_x)^4}{m^2 \hbar^2} t^2 \right]^{1/2}}_B$$

Zawsze $B \geq 1$.

$$\Delta x \Delta p = \hbar B$$

Nierówność Heisenberga:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

To jest grube przybliżenie, ponieważ rzeczywistość wymaga bardziej dokładnych obliczeń.

Interpretacja x to błąd wymiaru.

$$\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

2.13 Para czas/energia

Transformata Fouriera:

$$\begin{cases} \Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int G(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(t) e^{i\omega t} dt \end{cases}$$

Stąd

$$\Delta\omega\Delta t \geq 1$$

Związek nieoznaczoności:

$$\Delta E\Delta t \geq \hbar$$

Zależność energii od częstotliwości:

$$E = \hbar\omega$$

2.14 Równanie Schrödingera

Motywacja: chcemy znaleźć równanie, które będzie opisywało ewolucję fali.

$$\begin{cases} \Psi_1 - \text{rozwiązanie} \\ \Psi_2 - \text{rozwiązanie} \end{cases} \Rightarrow c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 - \text{rozwiązanie}$$

Rozwiązanie równania Schrödingera jest liniowe. Ψ musi posiadać pierwszą pochodną.

Fala płaska:

$$\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i(px - Et)}{\hbar}}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p_x \Psi \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial x}} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-iE\Psi}{\hbar}$$

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

Interpretacja:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \sim p_x \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sim E_{\text{kin}}$$

Gdy dodamy potencjał $V(x, t)$:

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

Gdy $V(x, t) = 0$ to mamy rozwiązanie. W trzech wymiarach:

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

Jest to równanie Schrödingera.

3 Stany kwantowe

4 Równanie Schrödingera: Własności

4.1 Zachowanie prawdopodobieństwa

W mechanice kwantowej funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ opisuje stan cząstki. Z równania Schrödingera

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

można wyprowadzić zasady zachowania prawdopodobieństwa. Zakładamy, że potencjał $V(\vec{r}, t)$ jest funkcją ciągłą lub ma skończone skoki (czyli skończoną wysokość skoków, nawet jeśli może być ich nieskończenie wiele).

Z definicji gęstości prawdopodobieństwa

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

oraz warunku unormowania funkcji falowej

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

wynika, że całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w całej przestrzeni wynosi 1. Aby to było spełnione w każdym momencie czasu, pochodna całkowitego prawdopodobieństwa po czasie musi być równa zero:

$$\frac{d}{dt} \int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 0.$$

Powyższe równanie można przekształcić do postaci równania ciągłości. Najpierw zapisujemy pochodną jako

$$\int_V \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d\vec{r} = 0.$$

Podstawiając wyrażenie z równania Schrödingera (i jego sprzężenia zespolonego)

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

otrzymujemy

$$\begin{aligned} \int_V \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d\vec{r} &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) d\vec{r} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) d\vec{r} \\ &= - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d\vec{r}. \end{aligned}$$

Zgodnie z twierdzeniem Gaussa (znanym też jako twierdzenie Greena–Ostrogradskiego), możemy tę całkę objętościową zapisać jako całkę powierzchniową

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d\vec{r} = \int_{\partial V} \vec{j} d\vec{S},$$

gdzie

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) = \text{Re} \left\{ \psi^* \frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} \psi \right\}$$

jest gęstością prądu prawdopodobieństwa. Ostatecznie otrzymujemy równanie ciągłości

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0,$$

co formalnie wyraża zasadę zachowania prawdopodobieństwa — analogiczną do równania zachowania masy w hydrodynamice.

4.2 Obserwable – wielkości obserwowalne

W mechanice kwantowej **obserwable** (ang. observable) to fizyczna wielkość, którą można zmierzyć eksperymentalnie, np. położenie, pęd, energia czy spin. Każdej obserwable odpowiada hermitowski operator \hat{A} działający na funkcje falowe przestrzeni Hilberta. Wartość średnia obserwable \hat{A} w stanie opisanym funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$ dana jest przez wyrażenie:

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

Operator \hat{A} musi być hermitowski, aby wartości średnie $\langle \hat{A} \rangle$ były liczbami rzeczywistymi, zgodnie z wymaganiami eksperymentu:

$$\langle \hat{A} \rangle \in \mathbb{R}.$$

Dla hermitowskiego operatora \hat{A} zachodzi również

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\hat{A}\psi) d\vec{r} = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\vec{r}.$$

Przykłady obserwable:

- Średnia wartość położenia:

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

- Średnia wartość funkcji $f(\vec{r}, t)$:

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

- Średnia wartość pędu (w reprezentacji położeniowej, po transformacji Fouriera):

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \vec{\nabla} \right) \psi(\vec{r}, t) d\vec{r}.$$

Przykład: Operator spinu \hat{S}

Rozważmy cząstkę o trzech możliwych stanach własnych spinu: $|+\rangle$, $|0\rangle$, $|-\rangle$, dla których zachodzi

$$\begin{aligned}\langle +|\hat{S}|+\rangle &= +1, \\ \langle 0|\hat{S}|0\rangle &= 0, \\ \langle -|\hat{S}|-\rangle &= -1.\end{aligned}$$

Dla stanu ogólnego

$$|\psi\rangle = C_+ |+\rangle + C_0 |0\rangle + C_- |-\rangle,$$

średnia wartość operatora spinu wynosi

$$\langle \hat{S} \rangle = \langle \psi | \hat{S} | \psi \rangle = |C_+|^2 \cdot (+1) + |C_0|^2 \cdot 0 + |C_-|^2 \cdot (-1) = |C_+|^2 - |C_-|^2.$$

Powyższy wynik pokazuje, że średnia wartość operatora zależy jedynie od składowych stanu własnego spinu o wartościach różniących się znakiem.

4.3 Twierdzenie Ehrenfesta

W mechanice klasycznej ruch cząstki opisywany jest przez równania Hamiltona

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \\ \frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}), \end{cases}$$

co prowadzi do analogicznych równań dla wartości średnich w mechanice kwantowej

$$\begin{cases} \frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}, \\ \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle. \end{cases}$$

Dla porównania, druga zasada dynamiki Newtona ma postać:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}) = \vec{F}.$$

Wartość średnia wektora położenia \vec{z} wyraża się jako

$$\langle \vec{z} \rangle = \begin{pmatrix} \langle x \rangle \\ \langle y \rangle \\ \langle z \rangle \end{pmatrix}.$$

Rozpocznijmy analizę twierdzenia Ehrenfesta od wyznaczenia pochodnej czasowej wartości średniej położenia:

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

Aby uprościć ten wyraz, skorzystamy z tożsamości Greena:

$$\int_V [u \nabla^2 v + (\vec{\nabla} u) \cdot (\vec{\nabla} v)] d\vec{r} = \int_S u (\vec{\nabla} v) d\vec{s},$$

gdzie $u = u(x, y, z)$, $v = v(x, y, z)$ są funkcjami o odpowiednim zachowaniu na brzegu (zanikają do zera). Zatem

$$\begin{aligned}
\int (\nabla^2 \psi^*) x \psi d\vec{r} &= \underbrace{\int_S x \psi (\vec{\nabla} \psi^*) d\vec{s}}_{=0} - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{r} \\
&= - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{r} \\
&= \underbrace{\int_S \psi^* \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{s}}_{=0} + \int \psi^* \nabla^2 (x \psi) d\vec{r} \\
&= \int \psi^* \nabla^2 (x \psi) d\vec{r}.
\end{aligned}$$

Wracając do wyrażenia *, mamy

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle x \rangle &= * = \frac{i\hbar}{2m} \int \psi^* (x \nabla^2 \psi - \nabla^2 (x \psi)) d\vec{r} \\
&= -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d\vec{r}.
\end{aligned}$$

Z definicji operatora pędu w kierunku x :

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

wynika, że

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m} \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi d\vec{r} = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_x \rangle.$$

Analogicznie, pochodna wartości średniej pędu wyraża się przez

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_x \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Powyższe dwa równania stanowią treść twierdzenia Ehrenfesta i pokazują, że średnie wartości położenia i pędu w mechanice kwantowej zmieniają się zgodnie z klasycznymi równaniami ruchu.

4.4 Stacjonarne równanie Schrödingera (niezależne od czasu)

W celu rozwiązania równania Schrödingera w ogólnej postaci, często zakłada się, że funkcja falowa układu kwantowego może być rozdzielona na część zależną od współrzędnych przestrzennych oraz część zależną od czasu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot f(t).$$

Podstawiając tę postać do ogólnego, czasowego równania Schrödingera:

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

otrzymujemy

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{df(t)}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] f(t).$$

Dzieląc obie strony przez $\psi(\vec{r})f(t)$, otrzymujemy

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right].$$

Lewa strona równania zależy wyłącznie od czasu, a prawa wyłącznie od współrzędnych przestrzennych. Oznacza to, że obie strony muszą być równe stałej, którą oznaczamy przez E . Jest to tzw. energia całkowita układu

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E, \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Otrzymujemy w ten sposób układ równań

$$\begin{cases} i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \end{cases}$$

Pierwsze z równań ma rozwiązanie

$$f(t) = c \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right).$$

Drugie równanie jest tzw. stacjonarnym równaniem Schrödingera (SRS) i ma postać

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}),$$

gdzie operator Hamiltona \hat{H} dany jest przez

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}).$$

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, co oznacza, że jego wartości własne E są zawsze rzeczywiste. Oznacza to, że funkcje własne ψ_n odpowiadają rzeczywistym wartościom energii.

Jeśli ψ_n jest rozwiązaniem równania Schrödingera, to jego sprzężenie zespolone ψ_n^* również jest rozwiązaniem (o ile potencjał $V(\vec{r})$ jest rzeczywisty). Wynika to z faktu, że równanie Schrödingera jest liniowe i zachowuje postać względem sprzężenia zespolonego.

W konsekwencji, jeśli ψ_n nie jest funkcją rzeczywistą, możemy zbudować dwie rzeczywiste funkcje falowe

$$\operatorname{Re}[\psi_n] = \frac{\psi_n + \psi_n^*}{2}, \quad \operatorname{Im}[\psi_n] = \frac{\psi_n - \psi_n^*}{2i},$$

które również spełniają stacjonarne równanie Schrödingera. Dzięki temu często można wybierać rozwiązania rzeczywiste, co bywa wygodne zarówno obliczeniowo, jak i interpretacyjnie.

Z powyższych powodów analiza stacjonarnego równania Schrödingera odgrywa centralną rolę w mechanice kwantowej – pozwala znaleźć dozwolone poziomy energetyczne układu oraz odpowiadające im stany stacjonarne.

4.5 Własności stanów własnych energii

Funkcje własne operatora Hamiltona \hat{H} , oznaczane jako $\psi_E(\vec{r})$, spełniają równanie Schrödingera $\hat{H}\psi_E = E\psi_E$, gdzie E jest odpowiadającą im wartością własną, interpretowaną jako energia stanu. Zakładamy, że funkcje $\psi_E(\vec{r})$ są unormowane

$$\int \psi_E^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) d\vec{r} = 1,$$

oraz ortogonalne względem siebie dla różnych wartości energii

$$\int \psi_E^*(\vec{r})\psi_{E'}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad \text{dla } E \neq E'.$$

Rozważmy teraz dowód ortogonalności stanów własnych odpowiadających różnym wartościom energii. Zakładamy, że \hat{H} jest hermitowski, tzn. spełnia warunek

$$\int \phi^*(\vec{r})\hat{H}\psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int (\hat{H}\phi(\vec{r}))^*\psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Jeśli $\hat{H}\psi_E = E\psi_E$ i $\hat{H}\psi_{E'} = E'\psi_{E'}$, to

$$\begin{aligned} \psi_{E'}^*\hat{H}\psi_E &= E\psi_{E'}^*\psi_E, \\ (\hat{H}\psi_{E'})^*\psi_E &= E'\psi_{E'}^*\psi_E. \end{aligned}$$

Z powyższych równań wynika, że

$$(E - E')\psi_{E'}^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) = 0.$$

Po całkowaniu po całej przestrzeni mamy

$$(E - E') \int \psi_{E'}^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) d\vec{r} = 0.$$

Dla $E \neq E'$ całka musi być równa zero, czyli funkcje własne odpowiadające różnym wartościom energii są ortogonalne.

Z faktu, że operator Hamiltona jest hermitowski, wynika również, że jego funkcje własne tworzą pełną bazę przestrzeni Hilberta. Oznacza to, że każdą funkcję falową $\Psi(\vec{r}, t)$ można przedstawić jako kombinację liniową funkcji własnych Hamiltonianu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\vec{r}),$$

gdzie suma biegnie po wszystkich stanach odpowiadających różnym energiom, w tym zdegenerowanym.

Przypadek degeneracji

W przypadku degeneracji, tzn. gdy istnieje więcej niż jeden liniowo niezależny stan własny ψ_{E_i} o tej samej energii E , można przeprowadzić proces ortogonalizacji w celu uzyskania ortonormalnej bazy. Wykorzystuje się do tego metodę Grama-Schmidta:

$$\begin{aligned}\phi_{E_1} &= \psi_{E_1}, \\ \phi_{E_2} &= \psi_{E_2} + a_{21}\phi_{E_1}, \\ \phi_{E_3} &= \psi_{E_3} + a_{31}\phi_{E_1} + a_{32}\phi_{E_2}, \\ &\vdots\end{aligned}$$

Współczynniki a_{ij} dobiera się tak, aby funkcje ϕ_{E_i} były ortogonalne

$$a_{ij} = - \int \phi_{E_i}^*(\vec{r}) \psi_{E_j}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Po przeprowadzeniu ortogonalizacji uzyskujemy ortonormalną bazę stanów zdegenerowanych.

Rozwiązanie równania Schrödingera w bazie funkcji własnych

Rozwijając ogólną funkcję falową w bazie $\{\psi_E\}$:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\vec{r}),$$

możemy wstawić ten rozwinięty stan do czasozależnego równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \tilde{H} \Psi(\vec{r}, t),$$

gdzie \tilde{H} jest (być może różnym od \hat{H}) operatorem Hamiltona.

Podstawiając rozwinięcie do równania

$$i\hbar \sum_E \dot{C}_E(t) \psi_E(\vec{r}) = \sum_E C_E(t) E \psi_E(\vec{r}).$$

Wykorzystując ortogonalność funkcji ψ_E , uzyskujemy równania różniczkowe dla współczynników $C_E(t)$:

$$i\hbar\dot{C}_E(t) = EC_E(t).$$

Rozwiązaniem jest

$$C_E(t) = C_E(t_0) \cdot \exp\left(-\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}\right),$$

co pokazuje, że każdy współczynnik rozwinięcia ewoluuje w czasie jako faza zespolona zależna od energii.

Wniosek: Przedstawienie stanu kwantowego w bazie funkcji własnych Hamiltonianu upraszcza rozwiązanie równania Schrödingera, ponieważ czasowa ewolucja sprowadza się do prostych czynników fazowych.

5 Proste zagadnienia 1D

Przypomnienie. Równanie Schrödingera:

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

Jest to fundamentalne równanie opisujące ewolucję funkcji falowej cząstki kwantowej w czasie i przestrzeni. W przypadku potencjału niezależnego od czasu, rozwiązania można rozdzielić na część przestrzenną i czasową, co prowadzi do równania stacjonarnego:

$$V \neq V(t) \implies \Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Funkcja falowa $\Psi(x, t)$ nie opisuje cząstki jako punktu, lecz daje rozkład prawdopodobieństwa znalezienia jej w danym miejscu i czasie, co wynika z interpretacji Borna:

$$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

Prąd prawdopodobieństwa $j(x, t)$ wyraża przepływ prawdopodobieństwa i jest związany z zachowaniem prawdopodobieństwa w czasie, co jest kwantowym odpowiednikiem przepływu cząstek:

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) - \Psi(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^*(x, t) \right) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right)$$

5.1 Swobodna cząstka (tzn. $V = 0$, potencjał wszędzie jest zerowy)

Rozwiązanie równania Schrödingera dla swobodnej cząstki to fale płaskie o postaci $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, gdzie k jest wektorem falowym związanym z energią kinetyczną cząstki. Energia jest zawsze nieujemna, a funkcje falowe muszą być ograniczone, co wymusza rzeczywiste wartości k .

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

gdzie:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$k \in \mathbb{R}$, bo inaczej mamy rozbieżne $\psi(x)$.

$E \geq 0$, bo $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, a $2m > 0$, $\hbar > 0$.

Natomiast E wyraża się wzorem:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

5.1.1 Zagadnienie na liczbę własną operatora pędu

Operator pędu $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ma funkcje własne postaci fal płaskich, a wartości własne odpowiadają momentom pędu $\pm\hbar k$. To pokazuje dualizm falowo-korpuskularny: cząstka ma jednocześnie cechy fali i cząstki.

$$\hat{p}_x \psi(x) = p_x \psi(x)$$

$$\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

p_x to liczba własna operatora pędu.

Dostajemy:

$$\psi(x) = C e^{ip_x x/\hbar} \implies p_x = \pm\hbar k$$

$$\psi(x, t) = (A e^{ikx} + B e^{-ikx}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Ponieważ $w = \frac{E}{\hbar}$, to:

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - wt)} + B e^{-i(kx + wt)}$$

Dalej spojrzymy na różne przypadki:

• $B = 0$

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - wt)}$$

$$P(x, t) = |\psi|^2 = |A|^2$$

$$j = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = \frac{p}{m} |A|^2 = \nu |A|^2$$

Symbol ν oznacza prędkość. Gdy $B = 0$, fala jest biegnąca w prawo, prąd prawdopodobieństwa jest dodatni, co oznacza przepływ cząstek w tym kierunku. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest jednakowe w całej przestrzeni - cząstka jest całkowicie rozproszona

• $A = 0$ Analogicznie:

$$j = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 = -\nu |B|^2$$

Gdy $A = 0$, fala biegnie w lewo, prąd jest ujemny, co odpowiada przepływowi w przeciwnym kierunku.

• $A = B$

$$\psi(x, t) = A (e^{ikx} + e^{-ikx}) e^{-i\omega t} = C \cos(kx) e^{-i\omega t}$$

gdzie $C = 2A$.

Wynikiem jest:

$$x = \frac{\pm \frac{\pi}{2} + n\pi}{k}, n \in \mathbb{N} \implies \cos(kx) = 0$$

Gdy $A = B$ otrzymujemy węzły równomiernie rozmieszczone na osi x - mamy falę stojącą (nieruchomą) $\psi(x) \propto \cos(kx)$, gdzie prawdopodobieństwo jest nierównomiernie rozłożone i nie ma przepływu prądu.

• $A \neq B$

$$p(x) = |A|^2 + |B|^2 + (AB^* e^{i2kx} + A^* B e^{-i2kx})$$

$$j = \nu (|A|^2 - |B|^2)$$

Gdy $A \neq B$, fala jest superpozycją biegnących fal, a prąd jest różnicą ich natężeń, co oznacza przepływ prawdopodobieństwa w kierunku dominującej składowej. Strumień będzie albo w jednym, albo w drugim kierunku. Zależnie czy większe jest A czy B .

5.2 Potencjał schodkowy

Potencjał schodkowy to jedno z najprostszych i najważniejszych zagadnień w mechanice kwantowej, ilustrujące zachowanie cząstki napotykającej nagłą zmianę potencjału. Model ten jest podstawą do zrozumienia zjawisk takich jak odbicie i przejście cząstek na granicy różnych obszarów potencjału.

$$v(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x \geq 0 \end{cases}$$

Rozważmy trzy podstawowe przypadki energii cząstki względem wysokości schodka: $E < 0$, $0 < E < V_0$ oraz $E > V_0$.

• $E < 0$

Brak rozwiązań (bo $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \text{const}, \forall x \in \mathbb{R}$).

Dla energii ujemnej nie istnieją fizyczne rozwiązania równania Schrödingera w całej przestrzeni, ponieważ wówczas druga pochodna funkcji falowej byłaby stała, co prowadzi do rozwiązań nielocalizowanych i nieakceptowalnych fizycznie. Innymi słowy, nie ma dopuszczalnych stanów o ujemnej energii dla swobodnej cząstki w tym modelu.

• $0 < E < V_0$

Dla $x < 0$:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0$$

$$k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2}$$

Dla $x < 0$ cząstka zachowuje się jak swobodna fala o energii E , natomiast dla $x > 0$, gdzie potencjał jest wyższy niż energia, funkcja falowa ma charakter wykładniczo malejący.

Dla $x > 0$:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) - 2\kappa^2 \psi(x) = 0$$

$$\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \right)^{1/2}$$

Zatem dostajemy:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \implies \psi(x) = De^{-\kappa x}, & x > 0 \end{cases}$$

W obszarze, gdzie energia jest mniejsza od potencjału, funkcja falowa w obszarze $x > 0$ maleje wykładniczo, co oznacza, że cząstka ma niezerowe, choć malejące prawdopodobieństwo znalezienia się w obszarze potencjału wyższego niż jej energia - jest to efekt tunelowania kwantowego.

Jaki jest związek między wszystkimi współczynnikami? Zobaczmy. Szukamy warunków ciągłości.

$$\psi(x) \in X(-\infty, \infty) \implies \text{dla } x = 0 : Ae^0 + Be^0 = De^0 \implies A + B = D$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \in X(-\infty, \infty) \implies \text{dla } x = 0 : ik(A - B) = -\kappa D$$

Warunki ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy $x = 0$ pozwalają wyznaczyć relacje między amplitudami fal odbitych i transmitowanych.

Dostajemy:

$$\begin{cases} A = \frac{1+i\kappa/k}{2} D \\ B = \frac{1-i\kappa/k}{2} D \end{cases}$$

Zatem:

$$\frac{B}{A} = e^{i\alpha} \implies \alpha = 2 \arctan \left(- \left(\frac{V_0}{E} - 1 \right)^{1/2} \right)$$

Fala odbita różni się od fali padającej przesunięciem fazowym α , co wpływa na interferencję i kształt fali stojącej w obszarze $x < 0$.

Otrzymujemy:

$$\psi(x) = \begin{cases} 2Ae^{\frac{i\alpha}{2}} \cos(kx - \frac{\alpha}{2}), & x < 0 \\ 2Ae^{\frac{i\alpha}{2}} \cos(\frac{\alpha}{2} e^{-\kappa x}), & x > 0 \end{cases}$$

UZUPEŁNIĆ OBRAZEK KOMENTARZ DO OBRAZKA Gdy wysokość schodka dąży do nieskończoności, to ogon jest jak "L".

Współczynnik odbicia:

$$\frac{j_B}{j_A} = \frac{\nu |B|^2}{\nu |A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = |e^{i\alpha}|^2 = 1$$

A więc wszystko się odbija. Mamy całkowite odbicie od schodka i nie ma przenikania do obszaru o wyższym potencjale.

Przypominając wzór na κ , $\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right)^{1/2}$, możemy zauważyć, że gdy κ jest duża, to spadek potencjału nie będzie mocny. Duża wartość κ oznacza szybki spadek funkcji falowej w obszarze $x > 0$, co odpowiada silnemu tłumieniu prawdopodobieństwa znalezienia cząstki za barierą.

•Rozważmy sytuację, gdy potencjał V_0 dąży do nieskończoności. W granicy $V_0 \rightarrow \infty$ bariera staje się nieprzenikalna, a funkcja falowa w obszarze $x > 0$ zanika całkowicie.

Wtedy κ dąży do nieskończoności:

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{B}{A} = -1 \quad \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{D}{A} = 0 \quad \kappa \rightarrow \infty$$

•Co będzie gdy potencjał V_0 jest skończony, a energia większa od potencjału? Dla energii większej niż potencjał, fala w obszarze $x > 0$ ma charakter biegnący, co oznacza możliwość przejścia cząstki przez barierę z pewnym prawdopodobieństwem.

$$\begin{cases} \psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ \psi = Ce^{ikx} + De^{-ikx} = Ce^{ikx}, & x > 0 \end{cases}$$

Otrzymujemy:

$$\begin{cases} \frac{B}{A} = \frac{k - k'}{k + k'} \\ \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + k'} \end{cases} \quad j = \begin{cases} \nu (|A|^2 - |B|^2), & x < 0 \\ \nu' |C|^2, & x > 0 \end{cases}$$

Gdzie ν oraz ν' wyrażają się następująco:

$$\nu = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} \nu' = \frac{\hbar k'}{m}$$

Możemy zatem zapisać:

$$\frac{|B|^2}{|A|^2} + \frac{\nu'}{\nu} \frac{|C|^2}{|A|^2} = 1$$

Stąd:

$$\nu' |C|^2 = \nu (|A|^2 - |B|^2)$$

A więc prąd gęstości prawdopodobieństwa jest wszędzie taki sam.

Możemy wyznaczyć współczynnik odbicia R oraz przejścia T :

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}} \right)^2$$

$$T = \frac{\nu' |C|^2}{\nu |A|^2} = \frac{4\sqrt{1 - V_0/E}}{\left(1 + \sqrt{1 - V_0/E}\right)^2}$$

Współczynnik odbicia R oraz współczynnik przejścia T dają w sumie 1:

$$R + T = 1$$

5.3 Bariera potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

Chcemy zrozumieć, jaka część fali przechodzi przez barierę potencjału, a jaka się odbija. Zjawisko to jest kluczowe w mechanice kwantowej i nie ma klasycznego odpowiednika - nawet gdy energia cząstki jest mniejsza niż wysokość bariery, istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia przez nią.

- $E < V_0$

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{ikx}, & x > a \\ Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x}, & 0 < x < a \end{cases}$$

W obszarze bariery ($0 < x < a$) funkcja falowa ma charakter wykładniczy, co oznacza, że fala jest tłumiona wewnątrz bariery, ale nie zanika natychmiastowo.

Definiujemy współczynnik przejścia T oraz współczynnik odbicia R analogicznie:

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$$

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

Rozwiązujemy zgodnie z warunkami ciągłości:

$$\psi(x) \in C'(-\infty, \infty) \Rightarrow \begin{cases} \text{p. } x = 0 : \\ A + B = F + G \\ ik(A - B) = \kappa(F - G) \\ \text{p. } x = a : \\ Ce^{ika} = Fe^{\kappa a} + Ge^{-\kappa a} \\ ikCe^{ika} = \kappa(Fe^{\kappa a} - Ge^{-\kappa a}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{B}{A} = \frac{(k^2 + \kappa^2)(e^{\kappa a} - 1)}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \\ \frac{C}{A} = \frac{hik\kappa e^{-ika} - e^{\kappa a}}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} R = \dots = \left[1 + \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sin^2(\kappa a)} \right]^{-1} \\ T = \dots = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2(\kappa a)}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \end{cases}$$

$$R + T = 1$$

Otrzymanych równań nie da się rozwiązać analitycznie, a więc rozwiązuje się je numerycznie. W mechanice kwantowej rozwiązania numeryczne są bardzo (n razy) trudne.

UZUPEŁNIĆ WYKRES Na wykresie widzimy, że cząstka przechodzi przez barierę potencjału. Następuje tzw. "tunelowanie" cząstki przez barierę potencjału. Tunelowanie kwantowe oznacza, że cząstka ma niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia się po drugiej stronie bariery, mimo że klasycznie byłoby to niemożliwe.

Uprośćmy teraz T. Dla $\kappa a \gg 1$ zachodzi:

$$\sin h(\kappa a) \approx 1/2e^{\kappa a} \Rightarrow T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\kappa a}$$

Dla bariery o dużej szerokości lub wysokości prawdopodobieństwo przejścia spada wykładniczo z jej szerokością, co wyjaśnia, dlaczego tunelowanie jest zjawiskiem subtelnym i silnie zależnym od parametrów bariery. To wykładnicze tłumienie fali wewnątrz bariery jest kluczowe dla działania urządzeń takich jak mikroskop tunelowy czy tranzystory tunelowe.

- $E > V_0$ Gdy energia cząstki przekracza wysokość bariery, fala wewnątrz bariery ma charakter oscylacyjny, co prowadzi do zjawiska interferencji i powstawania rezonansów.

$$0 < x < a : \psi = Fe^{ik'x} + Ge^{-ik'x}$$

Dla tego przypadku otrzymujemy następujące wzory na współczynniki odbicia R oraz przejścia T :

$$R = \left[1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2(k'a)} \right]^{-1} \quad T = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2(k'a)}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}$$

Warto zauważyć, że współczynniki te wykazują oscylacje w funkcji szerokości bariery, co odpowiada zjawisku rezonansowego przejścia fali.

UZUPEŁNIĆ WYKRES

Na wykresie widzimy, że mimo że mamy wysoką energię, mogą występować lokalne minima.

5.3.1 Przykład: mikroskop tunelowy

Zastosowanie tunelowania cząstek do badania struktury w mikroskopie tunelowym (skaningowym). (1979r.)

Mikroskop tunelowy wykorzystuje zjawisko tunelowania elektronów między ostrzem a badanym materiałem, pozwalając na obrazowanie powierzchni z rozdzielczością atomową.

Gdy igła się porusza, zmienia się szerokość bariery. Energia jest stała, w zależności od położenia igły V_0 jest inne. Zatem zmienia się T , a zatem zmienia się prąd. Zmiana szerokości bariery powoduje wykładniczą zmianę prawdopodobieństwa tunelowania, co przekłada się na zmiany natężenia prądu tunelowego i pozwala na precyzyjne mapowanie topografii powierzchni.

Jak dokładne są te pomiary? Dokładność pomiarów mikroskopem tunelowym jest bardzo wysoka, ale wrażliwa na drgania i zakłócenia zewnętrzne, które mogą zakłócić pomiar prądu tunelowego. Gdy tramwaj przejeżdża przez ulicę, zaburzy to wykonywane pomiary.

5.4 Nieskończona kwadratowa studnia potencjału

Nieskończona studnia potencjału to model idealizowany, w którym cząstka jest całkowicie uwięziona między nieprzekraczalnymi barierami potencjału.

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a < x < a \\ \infty, & |x| > a \end{cases}$$

Funkcja falowa musi zerować się na granicach studni i poza nią, ponieważ cząstka nie może znajdować się poza nieskończonymi barierami.

$$\psi(x) = 0, \quad \text{dla } |x| > a$$

Wewnątrz studni równanie Schrödingera opisuje swobodną cząstkę, ale z nałożonymi warunkami brzegowymi wymuszającymi dyskretną strukturę stanów energetycznych

$$\text{Równanie Schrödingera: } \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x), & -a < x < a \\ \psi(a) = 0, & \text{warunek brzegowy} \\ \psi(-a) = 0, & \text{warunek brzegowy} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx), & -a < x < a \\ k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{cases}$$

Rozwiązanie jest kombinacją funkcji trygonometrycznych, które muszą spełniać warunki zerowania na brzegach studni.

$$\text{Warunki brzegowe: } \begin{cases} A \cos(ka) + B \sin(ka) = 0 \\ A \cos(-ka) + B \sin(-ka) = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} A \cos(ka) = 0 \\ B \sin(ka) = 0 \end{cases}$$

Warunki te prowadzą do dwóch klas rozwiązań: parzystych (cosinusowych) i nieparzystych (sinusowych), co odpowiada symetrii funkcji falowej względem środka studni.

Rozwiązujemy:

$$\begin{cases} B = 0 \\ \cos(ka) = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} B = 0 \\ ka = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L} = k_n, \quad n = 1, 3, 5, \dots \end{cases}$$

Dla funkcji parzystych wartości k_n są skwantowane, co prowadzi do dyskretnych poziomów energetycznych.

$$\psi_n(x) = A_n \cos(k_n x)$$

Normalizacja funkcji falowej zapewnia, że całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w studni wynosi 1.

$$\int |\psi| dx = 1 \implies \int_{-\infty}^{\infty} A_n \cos^2(k_n x) dx = 1 \implies A_n \sqrt{a} = 1 \implies A_n = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Następnie:

$$\begin{cases} A = 0 \\ \sin(ka) = 0 \end{cases} \implies \phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right), \quad n = 2, 4, 6, \dots$$

Dla funkcji nieparzystych (sinusowych) również otrzymujemy skwantowane wartości k_n , co uzupełnia pełny zestaw stanów własnych.

Możemy zdefiniować własną bazę zagadnienia.

Energia stanów związanych (skwantowana, spektrum dyskretne), E_n - ustalone wartości energii.

Spektrum energii jest dyskretne i rośnie z kwadratem liczby kwantowej n , co oznacza, że cząstka może zajmować tylko określone poziomy energetyczne.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Gdzie k_n jest związane z E_n następująco:

$$k_n = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E_n \right)^{1/2}$$

Poziomy energetyczne zależą od szerokości studni $L = 2a$ oraz masy cząstki, a minimalna energia jest większa niż zero, co jest efektem kwantowym. Wartości k_n są ściśle powiązane z poziomami energii i określają kształt funkcji falowej w studni.

UZUPEŁNIĆ WYKRES

Wykres pokazuje dyskretne funkcje falowe cząstki w nieskończonej studni potencjału. Każda krzywa odpowiada stanowi o określonej energii E_n . Liczba węzłów rośnie z numerem stanu, a funkcje falowe są ograniczone do obszaru studni, zerując się na jej brzegach.