

## Rozdział 2

# Funkcje falowe i równanie Schrödingera

### 2.1 Funkcja falowa

W poprzednim rozdziale stwierdziliśmy, że do pełnego opisu zjawisk mikroświata, opisu łączącego aspekty falowe i korpuskularne, potrzebujemy zupełnie nowego podejścia, całkiem innego niż fizyka klasyczna. Omawialiśmy zjawiska dotyczące fotonów, jednak uzyskaliśmy pewne ogólne wnioski dotyczące szerszej klasy układów.

Hipoteza de Broglie'a dotyczy dowolnych cząstek elementarnych. Według tej hipotezy, cząstki materialne (podobnie jak foton) mają zarówno własności falowe, jak i korpuskularne. Wskazuje na to np. dyfrakcja elektronów na kryształach (doświadczenie Davissona i Germera w 1927 roku). Wobec tego z cząstką o energii  $E$  i pędzie  $\vec{p}$  łączymy fale materii o częstości  $\omega = 2\pi\nu$  i wektorze falowym  $\vec{k}$  w następujący sposób

$$E = \hbar\omega = h\nu, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (2.1)$$

przy czym długość fali  $\lambda$  wynosi

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}|} = \frac{h}{|\vec{p}|}. \quad (2.2)$$

Zauważmy tutaj, że z (2.1) wynika  $\nu = E/h$ . Przez analogię z fotonami, chciałoby się wówczas napisać  $\lambda = c/\nu$ . Tak jednak **NIE** wolno robić, ponieważ cząstki na ogół mają masę  $m \neq 0$ , dlatego też ich prędkość musi być mniejsza od  $c$ . Foton poruszający się z prędkością światła jest więc cząstką o wyjątkowych własnościach.

Rozumowania przeprowadzone w poprzednim rozdziale wskazują, że obiekty kwantowo-mechaniczne zachowują się niekiedy jak cząstki, a niekiedy jak fale. Sprawia to, że ich opis musi być zupełnie inny niż w przypadku klasycznym. Pojęcia jakie tutaj wprowadzimy będą uściślane i dalej wyjaśniane w kolejnych rozdziałach.

Przypomnijmy w tym miejscu, że w mechanice klasycznej układ fizyczny jest opisany zbiorem współrzędnych i pędów uogólnionych. Np. cząstka klasyczna jest opisana przez trzy składowe położenia  $\vec{x}(t)$  i trzy składowe pędu  $\vec{p}(t)$ , a więc łącznie przez 6 funkcji czasu. Zależność od czasu współrzędnych i pędów uogólnionych wynika np. z hamiltonowskich równań ruchu. Są to równania różniczkowe, które pozwalają jednoznacznie i ściśle przewidzieć późniejszy stan układu, pod warunkiem, że znany jest stan w pewnej chwili wcześniejszej (początkowej). Współrzędne uogólnione są sparametryzowane czasem, więc wyznaczają trajektorię układu w funkcji czasu.

Przechodząc do zjawisk mikroświata radykalnie zmieniamy sposób jego opisu.

Postulujemy, że układ fizyczny (na razie skupimy uwagę na pojedynczej cząstce) jest w pełni opisany za pomocą tzw. funkcji falowej, którą zwykle oznaczamy jako

$$\psi(\vec{r}, t) \text{ — funkcja falowa.} \quad (2.3)$$

Mówimy też czasem, że stan układu jest dany funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$ .

Podkreślmy jeszcze, że wektor  $\vec{r}$  występujący jako argument funkcji falowej nie wiąże się w żaden prosty sposób z położeniem cząstki. Funkcja falowa może także zależeć od innych wielkości (parametrów), ale od ilu i jakich, zależy od tego jaki układ fizyczny chcemy opisywać. Stan kwantowo-mechaniczny układu (a więc funkcja falowa) to nieskończenie wiele liczb – wartości funkcji falowej we wszystkich dopuszczalnych punktach  $\vec{r}$  dla kolejnych chwil czasu  $t$ . Należy tutaj podkreślić, że kwantowo-mechaniczna funkcja falowa może w ogólności być funkcją zespoloną

$$\psi(\vec{r}, t) \in \mathbb{C}. \quad (2.4)$$

Jeżeli tylko potrafimy określić (znaleźć) odpowiednią funkcję falową, twierdzimy wówczas, że zawiera pełną (jaka tylko jest dostępna) informację o rozważanym układzie fizycznym.

Kapitałne znaczenie w mechanice kwantowej ma zasada superpozycji. Sprowadza się ona do następującego postulatu (żądania)

Jeśli  $\psi_1(\vec{r}, t)$  i  $\psi_2(\vec{r}, t)$  są funkcjami falowymi układu fizycznego (cząstki) to wówczas ich superpozycja

$$\psi(\vec{r}, t) = \alpha_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \alpha_2 \psi_2(\vec{r}, t), \quad \text{dla dowolnych } \alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}, \quad (2.5)$$

jest także funkcją falową. Postulat ten oczywiście dotyczy kombinacji liniowej dowolnej ilości funkcji falowych, można go bowiem stosować sukcesywnie.

Dzięki żądaniu spełnienia zasady superpozycji możemy opisywać efekty interferencyjne, tak charakterystyczne dla zjawisk mikroświata.

Co więcej, z postulatu tego płynie ważny wniosek. Funkcje falowe określamy (budujemy) jako rozwiązania pewnego równania falowego. Zasada superpozycji narzuca żądanie, aby odpowiednie równanie falowe było liniowe: kombinacja liniowa rozwiązań też musi być funkcją falową – innym rozwiązaniem tego równania. Matematycznym wyrazem tego warunku jest stwierdzenie, że przestrzeń funkcji falowych musi być przestrzenią wektorową, w której kombinacje liniowe elementów przestrzeni są nadal jej elementami.

## 2.2 Równanie Schrödingera

W jaki sposób wyznaczać funkcje falowe? Musimy dysponować odpowiednim równaniem, które będzie spełnione przez funkcje falowe. Innymi słowami, potrzebujemy równania, którego rozwiązaniami będą funkcje falowe.

Skupmy na razie uwagę na pojedynczej, bezspinowej cząstce o masie  $m$  poruszającej się w pewnym polu tak, że jej energia potencjalna opisywana jest funkcją  $V = V(\vec{r}, t)$  – funkcją

argumentu  $\vec{r}$  i czasu.

Postulujemy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  odpowiadająca rozważanej cząstce spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

Równanie to jest jednym z kilku najważniejszych równań fizyki współczesnej, choć powyższa jego postać nie jest najbardziej ogólna, bowiem dotyczy pojedynczej cząstki, a nie dowolnego układu fizycznego. Nieco dalej omówimy ogólniejszą postać równania Schrödingera, które jest jednym z postulatów teorii kwantowej, to znaczy można uzasadniać jego postać, ale nie można go wyprowadzić z jakichkolwiek innych (bardziej fundamentalnych) zasad, czy praw fizycznych. Postulat, że funkcja falowa spełnia równanie Schrödingera możemy uważać za prawo fizyki (o takim samym statusie, jak na przykład prawa Newtona). Każda teoria fizyczna, a zatem także i mechanika kwantowa, musi bazować na pewnych postulatach, czy też aksjomatach. Innym przykładem takich postulatów są równania Maxwella. Można je na różne sposoby uzasadniać, ale nie można ich wyprowadzić z bardziej podstawowych zasad. Ponadto, należy pamiętać, że o prawidłowości teorii fizycznej koniec końców rozstrzyga doświadczenie. Ilość doświadczeń potwierdzających poprawność mechaniki kwantowej (a zatem i równania Schrödingera) jest imponująca.

### 2.2.1 Uwagi i komentarze

Równanie Schrödingera będzie zasadniczym "obiektem" naszych rozważań. Jego konsekwencje fizyczne są niezwykle złożone, dlatego też nie jest możliwe ogólne omówienie własności tego równania. Wskażemy tutaj jedynie kilka bardzo ogólnych faktów istotnych dla zrozumienia dalszego ciągu wykładu.

1. Równanie Schrödingera jest równaniem zespolonym, na co wskazuje obecna po lewej stronie jednostka urojona  $i = \sqrt{-1}$ .  
**Wniosek :** Funkcja falowa, jako rozwiązanie równania zespolonego jest funkcją argumentów rzeczywistych, o wartościach zespolonych  $\psi(\vec{r}, t) \in \mathbb{C}$ .
2. Równanie Schrödingera równaniem różniczkowym pierwszego rzędu względem czasu.  
**Wniosek :** Aby rozwiązać równanie Schrödingera musimy znać warunek początkowy dla pewnej chwili  $t_0$

$$\psi(\vec{r}, t_0) = \psi_0(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Zadanie warunku początkowego określa więc funkcję falową w następnych chwilach czasu. Jest to zgodne z postulatem, że funkcja falowa w pełni określa stan układu: początkowa funkcja falowa i równanie Schrödingera jednoznacznie wyznaczają funkcję falową w innych (późniejszych) chwilach. Równanie Schrödingera jest więc w pełni deterministyczne. Zwróćmy jeszcze uwagę, że warunek początkowy jest funkcją argumentu  $\vec{r}$ , a nie liczbą.

3. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu względem zmiennych przestrzennych, jego prawa strona zawiera bowiem laplasjan

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \vec{r} = (x, y, z). \quad (2.8)$$

Obszar zmienności argumentu  $\vec{r}$  jest w zasadzie nieograniczony, tj.  $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ . Niekiedy możemy ów obszar ograniczyć do pewnej (skończonej) objętości. Powiemy o tym bardziej szczegółowo po omówieniu podstawowych własności funkcji falowych.

4. W drugim składniku prawej strony równania Schrödingera występuje funkcja  $V(\vec{r}, t)$ , oznaczająca energię potencjalną cząstki. Energia potencjalna jest wielkością, przez którą po prostu mnożymy funkcję falową. W mechanice kwantowej przyjął się żargon, w którym zamiast słów *energia potencjalna* używa się skrótowej nazwy *potencjał*. A zatem, przy dyskusji zagadnień kwantowo-mechanicznych należy pamiętać, że posługujemy się specyficzną terminologią. Konkretnie sposoby określania postaci energii potencjalnej omówimy później. Dla cząstki swobodnej (nie oddziałującej z niczym) przyjmujemy  $V(\vec{r}) \equiv 0$ , drugiego członu po prawej stronie równania Schrödingera po prostu nie ma.
5. Równanie falowe opisujące ewolucję funkcji falowych powinno, jak wiemy, być liniowe. Równanie Schrödingera oczywiście posiada tę własność: jest liniowe. Dzięki temu kombinacja liniowa rozwiązań jest też rozwiązaniem. A zatem, dla jego rozwiązań rzeczywiście obowiązuje zasada superpozycji. Jeśli funkcje falowe  $\psi_1$  i  $\psi_2$  są rozwiązaniami równania Schrödingera, to jest nim również kombinacja liniowa  $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ , gdzie  $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$ . Fakt ten sprawia, co omówimy nieco dalej, że funkcje falowe podlegają zjawisku interferencji.
6. Równanie Schrödingera opisuje propagację fali (funkcji falowej). Dla każdej chwili czasu określone jest nieskończenie wiele liczb – wartości funkcji  $\psi$  dla wszystkich punktów  $\vec{r} \in \mathcal{V} \subset \mathbb{R}^3$ . Ginie więc pojęcie trajektorii cząstki, które zostaje zastąpione propagacją fali materii związanej z daną cząstką. Przeprowadzając więc doświadczenie interferencyjne (typu eksperymentu Younga) dla cząstek stwierdzamy, że pytanie przez którą szczelinę przeszła cząstka jest pozbawione sensu fizycznego.

Powyższe uwagi wynikają z matematycznej struktury równania Schrödingera. W następnych częściach tego wykładu poczynimy kolejne kroki pozwalające na dalszą interpretację.

### 2.2.2 Uzasadnienie równania Schrödingera

Równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej. Mimo to jednak można próbować przeprowadzić jego uzasadnienie. Jest to o tyle pożyteczne, że pozwala zrozumieć pewne dalsze własności tego równania, a także określić zakres jego stosowalności.

#### Cząstka swobodna

Najprostszym modelem fali, jaki możemy powiązać z cząstką jest (zespolona) fala płaska. Wiemy jednak, że fala taka rozciąga się w całej przestrzeni. Intuicyjnie czujemy, że nie jest to zbyt dobry model, bowiem intuicja fizyczna podpowiada, że cząstka, a zatem i związana z nią funkcja falowa, powinny być jakoś "zlokalizowane" przestrzennie. Własność taką ma pakiet falowy

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3k A(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.9)$$

w którym zależna od wektora falowego amplituda określa wagę z jaką poszczególne fale płaskie wchodzi w skład pakietu. Zastosujemy do pakietu (2.9) postulaty de Broglie'a:  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , (przy czym długość wektora falowego związana jest z długością fali  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ ) oraz  $E = \hbar\omega$ . Zamieniamy zmienną całkowania [stałe wciągamy do funkcji  $A(\cdot)$ ] i mamy

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) \exp \left[ \frac{i\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (2.10)$$

Równanie Schrödingera jest liniowe, więc możemy oczekiwać, że superpozycja fal płaskich, a więc pakiet falowy, będzie je spełniać. Wykonujemy więc kolejne różniczkowania, które dają następujące wyniki. Różniczkowanie po czasie prowadzi do

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) E \exp \left[ \frac{i\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (2.11)$$

Dwukrotnie różniczkując po zmiennych przestrzennych otrzymujemy

$$(-i\hbar \nabla)^2 \psi(\vec{r}, t) = -\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) \vec{p}^2 \exp \left[ \frac{i\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (2.12)$$

Odejmując stronami równania (2.11) i (2.12) (podzielone przez  $2m$ ), dostajemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) \left( E - \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \exp \left[ \frac{i\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (2.13)$$

Dla swobodnej cząstki nierelatywistycznej o masie  $m$  mamy klasyczny związek

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (2.14)$$

Możemy więc oczekiwać, że prawa strona równania (2.13) powinna zniknąć. A zatem zniknąć powinna również lewa strona, a to prowadzi do równania

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t), \quad (2.15)$$

które stanowi równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej.

### Cząstka w polu zewnętrznym

Aby uzasadnić równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się w polu zewnętrznym rozważymy przypadek pola zachowawczego (gdzie energia potencjalna cząstki nie zależy jawnie od czasu). Klasyczna energia całkowita cząstki to

$$E_{kl} = \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{r}_{kl}) = H(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl}), \quad (2.16)$$

gdzie  $\vec{r}_{kl}$ ,  $\vec{p}_{kl}$  i  $H(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl})$  to odpowiednio położenie, pęd i hamiltonian cząstki klasycznej. W polu zachowawczym energia cząstki jest stała, zaś  $\vec{r}_{kl}$  oraz  $\vec{p}_{kl}$  są dobrze określonymi (przez równania ruchu) funkcjami czasu. W przypadku klasycznym, cząstka jest dobrze zlokalizowana, dlatego też przyjmiemy, że związany z nią pakiet fal de Broglie'a jest wąski – istotnie różny od zera w obszarze małym w porównaniu z jakimikolwiek innymi rozmiarami układu fizycznego. Możemy więc przyjąć, że  $\vec{r}_{kl}$  i  $\vec{p}_{kl}$  z dobrym przybliżeniem opisują ruch centrum pakietu falowego. Co więcej, możemy uznać, że energia  $V(\vec{r})$  jest wolnozmienna w obszarze, gdzie zlokalizowany jest pakiet. Wobec tego możemy napisać

$$V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \approx V(\vec{r}_{kl}) \psi(\vec{r}, t). \quad (2.17)$$

W ciągu krótkich przedziałów czasu zmiany pędu  $\vec{p}_{kl}$  są bardzo małe. Wobec tego zarówno  $E_{kl}$  jak i  $\vec{p}_{kl}$  są prawie stałe. W pakiecie falowym  $E \approx E_{kl}$  oraz  $\vec{p} \approx \vec{p}_{kl}$  są więc też prawie niezmiennne. Możemy zatem wynieść je przed całki w relacjach (2.11)–(2.12). W rezultacie otrzymujemy przybliżone relacje

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \approx E_{kl} \psi(\vec{r}, t), \quad (2.18)$$

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \approx \vec{p}_{kl}^2 \psi(\vec{r}, t). \quad (2.19)$$

Składając trzy powyższe relacje dostajemy

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - V \psi \approx \left( E_{kl} - \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} - V(\vec{r}_{kl}) \right) \psi \approx 0. \quad (2.20)$$

A zatem pakiet falowy, przynajmniej w przybliżeniu, spełnia równanie stojące po lewej, czyli właśnie równanie Schrödingera.

Powyższe uzasadnienie można uznać za wystarczające w ramach omawianego przybliżenia – dla wąskiego pakietu falowego. Gdy jednak warunki przybliżenia nie są spełnione, to wówczas postulujemy, że równanie Schrödingera nadal obowiązuje. Na zakończenie powiedzmy, że w literaturze przedmiotu można znaleźć inne uzasadnienia równania Schrödingera. Zawsze jednak trzeba zdawać sobie sprawę, że równanie to jest w gruncie rzeczy jednym z postulatów nierelatywistycznej mechaniki kwantowej.

### 2.2.3 Dalsze uwagi i komentarze

W powyższym uzasadnieniu równania Schrödingera skorzystaliśmy z klasycznego związku

$$E_{kl} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t), \quad (2.21)$$

właściwego dla fizyki nierelatywistycznej. Wnioskujemy, że równanie Schrödingera jest równaniem nierelatywistycznym. Oczekujemy więc, że dotyczy ono cząstek, których energie są znacznie mniejsze niż ich energie spoczynkowe

$$E \ll mc^2. \quad (2.22)$$

Konsekwencje tego warunku omówimy w dalszej części wykładu. Wspomnimy tutaj, że można również podać równania relatywistyczne, będące uogólnieniem równania Schrödingera. Takimi równaniami są np. równanie Kleina–Gordona (dla cząstek bezspinowych, patrz *Uzupełnienia*) i równanie Diraca (dla elektronu, cząstek o spinie 1/2).

Jak wiadomo, w przyrodzie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek (przy czym spełnione być muszą odpowiednie zasady zachowania), np. elektron i pozyton mogą zanihilować, emitując przy tym energię unoszoną przez fotony. Aby jednak procesy anihilacji-kreacji mogły mieć miejsce, muszą być dostępne dostatecznie duże energie, bliskie energiom spoczynkowym cząstek. Warunek (2.22) nie jest spełniony, konieczne są wtedy teorie relatywistyczne. A zatem nierelatywistyczne równanie Schrödingera nie opisuje zjawisk, w których mogą zachodzić procesy anihilacji-kreacji (jest ono niewystarczające do ich poprawnego opisu). Z dyskusji tej i z warunku (2.22) wynika więc ograniczenie stosowalności teorii schrödingerskiej.

Omawiając dalej powyższe uzasadnienie równania Schrödingera zauważmy, że odpowiednie różniczkowania wykonane w równaniach (2.11)–(2.13) pozwalają wypisać odpowiedniości

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow E - \text{energia}, \quad (2.23a)$$

$$-i\hbar \nabla \longrightarrow \vec{p} - \text{pęd}. \quad (2.23b)$$

Relacje te wskazują na bliski związek pomiędzy operatorami (w tym wypadku różniczkowymi) działającymi na funkcje falowe, a wielkościami o dobrze określonym sensie fizycznym i mierzalnymi doświadczalnie. Nie będziemy w tym miejscu dalej komentować tej odpowiedniości. Jest ona jednak niezwykle dalekosiężna i ogromnie ważna w całym formalizmie mechaniki kwantowej. W dalszym ciągu wykładu wrócimy do szczegółowej dyskusji operatorów działających na funkcje falowe. Omówimy ich znaczenie, własności, sposoby formalnego ich obliczania, itd.

### 2.2.4 Uogólnienie

Równanie Schrödingera (2.6) dla pojedynczej, bezspinowej cząstki możemy zapisać w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t), \quad (2.24)$$

gdzie  $\hat{H}$  jest operatorem zdefiniowanym wzorem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t), \quad (2.25)$$

który nazwiemy operatorem Hamiltona (w skrócie hamiltonianem) dla (bezspinowej) cząstki o masie  $m$  poruszającej się polu, w którym ma ona energię potencjalną  $V(\vec{r}, t)$ . Nazwa ta nie powinna być zdumiewająca, bowiem działanie operatora  $\hat{H}$  na funkcję falową jest równoważne działaniu operatora z lewej strony, a ten jak wiemy, sprawia iż pojawia się energia cząstki. Dlatego też hamiltonian uznajemy za operator energii cząstki. Nazewnictwo to pochodzi oczywiście z mechaniki klasycznej, gdzie z energią cząstki utożsamiamy jej klasyczny hamiltonian. Podkreślimy jednak, że klasyczny hamiltonian to funkcja współrzędnych i pędów uogólnionych, zaś hamiltonian kwantowo-mechaniczny to operator, który działa na funkcję falową cząstki. Sens fizyczny hamiltonianu pozostaje więc podobny – jest to operator energii – ale jego natura matematyczna jest radykalnie inna.

Zapis równania Schrödingera w formie (2.24) jest nie tylko wygodnym, skrótowym zapisem równania (2.6) dla pojedynczej cząstki, ale także punktem wyjścia do bardzo istotnych uogólnień. Przyjmijmy następujący postulat, uogólniający tezę (2.6).

Niech  $\hat{H}$  oznacza hamiltonian (operator energii) pewnego układu fizycznego. Wówczas funkcja falowa  $\Psi(t)$  opisująca w pełni stan fizyczny tegoż układu spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (2.26)$$

które określa ewolucję funkcji falowej w czasie. Do jego rozwiązania potrzebna jest znajomość funkcji falowej  $\Psi_0 = \Psi(t_0)$  w pewnej chwili początkowej  $t_0$ .

Nie zaznaczyliśmy tu zależności funkcji falowej od innych zmiennych (dla pojedynczej cząstki było to  $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ ). W ogólnym przypadku inne zmienne, od których zależy funkcja falowa układu mogą być bardzo różne. Ich charakter matematyczny, sens fizyczny, a także ich ilość, zależy od tego, jaki układ fizyczny jest obiektem naszych badań. Oczywiście rozwiązanie równania (2.26) jest możliwe dopiero wtedy, gdy wiemy jak należy skonstruować hamiltonian dla danego układu fizycznego. Odpowiedzi na to pytanie będziemy poszukiwać w dalszych rozdziałach.

## 2.3 Własności funkcji falowych

### 2.3.1 Probabilistyczna interpretacja funkcji falowej

Do tej pory niewiele powiedzieliśmy o samych funkcjach falowych. Równanie Schrödingera pozwala wyznaczyć funkcje falowe. Jak jednak należy je interpretować, jaki jest ich sens fizyczny?

Formułując bardzo ogólną odpowiedź, stwierdzamy, że funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  jest interpretowana jako amplituda prawdopodobieństwa. Aby lepiej zrozumieć znaczenie tego sformułowania ponownie skupimy uwagę na pojedynczej cząstce.

Dla pojedynczej cząstki funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu  $\vec{r}$  w chwili  $t$ . Gęstości prawdopodobieństwa, a nie samym prawdopodobieństwem, bowiem argumenty  $\vec{r}$  stanowią zbiór ciągły, dlatego

$$dP(\vec{r}, t) = C |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r, \quad (2.27)$$

Jest prawdopodobieństwem tego, że cząstka znajduje się w objętości  $d^3r$  wokół punktu  $\vec{r}$  w chwili  $t$ . Stała  $C$  jest konieczna na to, aby zapewnić właściwe normowanie. Chodzi o to, aby prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek w przestrzeni  $\mathbb{R}^3$  było równe jedności. Jednak  $\vec{r}$  nie jest położeniem cząstki w typowym – klasycznym sensie, funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  określa amplitudę prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu danego punktu  $\vec{r}$ . Innymi słowy, wektor  $\vec{r}$  jest położeniem określonym jedynie z pewną gęstością prawdopodobieństwa, równą  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ . Wynika stąd ponownie, że nie możemy określić trajektorii cząstki, w mechanice kwantowej pojęcie to traci sens.

Prawdopodobieństwo (2.27) musi być unormowane, co oznacza, że musi być spełniony warunek

$$\int_{\mathbb{R}^3} dP(\vec{r}, t) = 1. \quad (2.28)$$

Podstawiając relację (2.27) wnioskujemy, że musi być

$$C \int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1. \quad (2.29)$$

Stąd wynika, że funkcja falowa musi spełniać warunek

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 < \infty, \quad (2.30)$$

a więc musi być całkowalna w kwadracie. Z relacji (2.29) ewidentnie wynika, że

$$C = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2} = \frac{1}{\|\psi\|^2}. \quad (2.31)$$

Wobec tego funkcja falowa (prim wcale nie musi oznaczać pochodnej)

$$\psi'(\vec{r}, t) = \sqrt{C} \psi(\vec{r}, t) = \frac{\psi(\vec{r}, t)}{\|\psi\|}, \quad (2.32)$$

ma już pożądaną własność

$$\int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi'(\vec{r}, t)|^2 = 1. \quad (2.33)$$

Tak więc ograniczając klasę dopuszczalnych funkcji falowych do przestrzeni funkcji całkowalnych w kwadracie, możemy funkcję taką zawsze unormować w sensie powyższych relacji. Będziemy więc, jako funkcje falowe opisujące układ fizyczny, zawsze brać funkcje unormowane do jedynki.

**Wniosek :** Nie wszystkie matematycznie poprawne rozwiązania równania Schrödingera są fizycznie sensowne. Sens funkcji falowej mają rozwiązania należące do klasy funkcji całkowalnych z kwadratem. Klasa dopuszczalnych fizycznie rozwiązań jest węższa niż klasa wszystkich możliwych rozwiązań. Ograniczenie to ma, jak dalej pokażemy, niezwykle istotne konsekwencje fizyczne.

Funkcje nienormowalne nie mogą odpowiadać dopuszczalnym fizycznie stanom cząstki. Mimo to jednak, w niektórych sytuacjach wygodnie jest posługiwać się funkcjami nienormowanymi, nie należącymi do klasy funkcji całkowalnych w kwadracie. Dotyczy to tzw. fal płaskich, które omówimy w dalszej części rozdziału, konieczne bowiem będą pewne dodatkowe kroki interpretacyjne.

Ograniczamy więc na razie nasze rozważania do funkcji normowalnych, to jest całkowalnych w kwadracie. Z warunku normalizacyjnego (2.30) lub (2.33) wynikają następujące wnioski.

- Funkcja falowa ma wymiar objętości do potęgi  $(-\frac{1}{2})$ . Element objętości  $d^3r$  ma wymiar  $m^3$ , więc na to aby całka w (2.33) była bezwymiarowa potrzeba by kwadrat modułu  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  miał wymiar  $m^{-3}$ . Stąd wynika, że wymiar funkcji falowej wynosi

$$[\psi(\vec{r}, t)] = m^{-3/2}, \quad \text{dla pojedynczej cząstki.} \quad (2.34)$$

- Żądanie unormowania fizycznie sensownej funkcji falowej sprawia, że dwie funkcje falowe różniące się o stały czynnik (tj.  $\psi_1 = \alpha\psi_2$ , gdzie  $\alpha \in \mathbb{C}$ ) możemy utożsamić. Przedstawiają one ten sam stan fizyczny układu, bowiem w wyniku normowania uzyskamy jedną i tę samą funkcję falową. Do bardziej szczegółowej dyskusji tego wniosku powrócimy w dalszych częściach wykładu.
- W granicy  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$  funkcja falowa powinna zerować się

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (2.35)$$

co jest konieczne dla zapewnienia całkowalności w kwadracie.

Jak już wspominaliśmy, teoria schrödingerska jest nierelatywistyczna i nie opisuje procesów anihilacji-kreacji cząstek. A więc w teorii tej, cząstki nie mogą się pojawiać, ani też znikać. Łącząc ten fakt z interpretacją probabilistyczną funkcji falowych stwierdzamy, że funkcja falowa musi być przynajmniej ciągła, bowiem zapewnia to ciągłość gęstości prawdopodobieństwa. Skok gęstości prawdopodobieństwa oznaczałby, że cząstki (z pewnym prawdopodobieństwem) ulegają anihilacji lub kreacji. Warunek ten znów ogranicza klasę dopuszczalnych fizycznie rozwiązań równania Schrödingera. Pokażemy dalej, że musi być spełniony silniejszy warunek, nie tylko funkcja falowa musi być ciągła, ale także (choć przy pewnych ograniczeniach) musi być ciągła pochodna  $\nabla\psi(\vec{r}, t) \equiv \text{grad } \psi(\vec{r}, t)$ .

Rozwiązania równania Schrödingera (dzięki jego liniowości) spełniają zasadę superpozycji: kombinacja liniowa  $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$  funkcji falowych  $\psi_1$  oraz  $\psi_2$  jest także funkcją falową. Kombinacja ta, ewentualnie po odpowiednim unormowaniu, jest także amplitudą prawdopodobieństwa. Prowadzi ona do gęstości prawdopodobieństwa  $|\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2$ , z której wynika pojawianie się efektów interferencyjnych typowych dla teorii falowej. Istotnie,

$$\begin{aligned} |\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2 &= (\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2)^* (\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + \alpha_1^* \alpha_2 \psi_1^* \psi_2 + \alpha_1 \alpha_2^* \psi_1 \psi_2^* \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re} \{ \alpha_1^* \alpha_2 \psi_1^* \psi_2 \}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Pierwsze dwa składniki ostatniej równości odpowiadają prawdopodobieństwom związanym z obiema funkcjami  $\psi_1$  oraz  $\psi_2$  oddzielnie, podczas gdy trzeci składnik jest typowym wyrażeniem interferencyjnym (warto porównać kształt tego wyrażenia ze wzorem (1.8)). Dzięki temu równanie Schrödingera wraz z interpretacją probabilistyczną funkcji falowej zapewniają możliwość opisu efektów interferencyjnych.

Funkcja falowa jest więc amplitudą prawdopodobieństwa. Za jej pomocą możemy obliczyć jakie jest prawdopodobieństwo tego, że cząstka znajduje się w danym podobszarze dostępnej dla niej przestrzeni. Funkcja falowa niczego nie mówi o trajektorii cząstki. Pojęcie toru ruchu, tak ważne w fizyce klasycznej nie ma sensu w odniesieniu do obiektów kwantowo-mechanicznych. Ponadto, zasada superpozycji sprawia, że możliwe są efekty interferencyjne.

### 2.3.2 Gęstość i prąd prawdopodobieństwa

Dodatkowym uzasadnieniem probabilistycznej interpretacji funkcji falowej jest następujące rozumowanie.

### Gęstość prądu prawdopodobieństwa

Rozważmy znów pojedynczą cząstkę (bezsピンową) poruszającą się w polu o potencjale (energii potencjalnej)  $V(\vec{r}, t)$ . Funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  tej cząstki spełnia więc równanie Schrödingera, zaś  $\psi^*(\vec{r}, t)$  równanie sprzężone

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t), \quad (2.37a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t) \quad (2.37b)$$

Oznaczmy teraz gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu  $\vec{r}$  przez  $\rho$ , czyli więc

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.38)$$

Niech  $\mathcal{V}_1$  oznacza mały (choć w zasadzie dowolny) podobszar całej przestrzeni dostępnej dla cząstki. Scałkujemy gęstość prawdopodobieństwa po obszarze  $\mathcal{V}_1$  i zróżniczkujemy po czasie. Obliczamy więc pochodną

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right). \quad (2.39)$$

Za pomocą równań (2.37) eliminujemy po prawej stronie (2.39) pochodne czasowe i mamy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left[ \left( +\frac{\hbar}{2mi} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} V \psi^* \right) \psi \right. \\ \left. + \psi^* \left( -\frac{\hbar}{2mi} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V \psi \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ponieważ działanie potencjału  $V$  na funkcje falowe sprowadza się do mnożenia, zatem człony drugi i czwarty się skracają. Dostajemy więc

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left[ -\frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \right]. \quad (2.41)$$

Odwołamy się teraz do tożsamości znanej z analizy wektorowej, (tzw. twierdzenie Greena), której tu nie będziemy dowodzić, a która obowiązuje dla dowolnych funkcji  $\psi(\vec{r})$  i  $\phi(\vec{r})$ :

$$\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi = \operatorname{div} [\phi (\nabla \psi) - \psi (\nabla \phi)]. \quad (2.42)$$

Na mocy (2.42) z (2.41) otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{2mi} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \operatorname{div} [\psi^* (\nabla \psi) - \psi (\nabla \psi^*)]. \quad (2.43)$$

Wprowadzamy teraz pojęcie prądu prawdopodobieństwa, zdefiniowanego wzorem

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\vec{r}, t) (\nabla \psi(\vec{r}, t)) - \psi(\vec{r}, t) (\nabla \psi^*(\vec{r}, t))]. \quad (2.44)$$

Stwierdzamy zatem, że gęstość i prąd prawdopodobieństwa określone odpowiednio w (2.38) i (2.44), spełniają równanie (2.43), to jest

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \operatorname{div} [\vec{J}(\vec{r}, t)], \quad (2.45)$$

które nazwiemy całkowym prawem ciągłości prawdopodobieństwa.

## Równanie ciągłości prawdopodobieństwa

Uzyskane prawo możemy interpretować na dwa sposoby. Po pierwsze, obszar  $\mathcal{V}_1$ , po którym całkowaliśmy jest całkowicie dowolny. Wobec tego, z (2.45) wynika równanie ciągłości prawdopodobieństwa w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = - \operatorname{div} \vec{J}(\vec{r}, t). \quad (2.46)$$

Zwróćmy uwagę na formalną identyczność powyższego równania ciągłości prawdopodobieństwa z równaniem ciągłości ładunku znanym z elektrodynamiki klasycznej. Zbieżność formalnej postaci równań jest zresztą typowa dla relacji opisujących ciągłość takiej czy innej wielkości fizycznej (np. równanie ciągłości masy w hydrodynamice). Równanie różniczkowe (2.46) jest więc lokalnym prawem zachowania, stwierdza ono, że prawdopodobieństwo nie znika, a może jedynie "przepływać" z jednego podobszaru przestrzeni do innego. Jeszcze lepiej to widać, gdy nieco inaczej zinterpretujemy nasze rezultaty.

Z drugiej strony, możemy po prawej stronie równania (2.45) zastosować całkowite twierdzenie Gaussa. Otrzymujemy wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \oint_{\partial\mathcal{V}_1} d\vec{S} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t). \quad (2.47)$$

gdzie  $\partial\mathcal{V}_1$  oznacza powierzchnię zamkniętą ograniczającą objętość  $\mathcal{V}_1$ , a  $d\vec{S}$  jest elementem powierzchni stanowiącym wektor prostopadły do powierzchni i skierowany na zewnątrz. Równanie (2.47) jest ewidentnym prawem zachowania. Jeśli wektory  $\vec{S}$  i  $\vec{J}$  tworzą kąt większy niż  $90^\circ$ , wówczas prąd prawdopodobieństwa wpływa do badanej objętości  $\mathcal{V}_1$ , iloczyn skalarny pod całką jest ujemny. Cała prawa strona równania (2.47) jest dodatnia. A zatem i lewa strona jest dodatnia, co oznacza, że gęstość prawdopodobieństwa wzrasta. Sytuacja, w której kąt między omawianymi wektorami jest kątem ostrym, mamy do czynienia z wypływem prądu prawdopodobieństwa, a więc gęstość  $\rho$  maleje.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że jeśli rozszerzymy  $\mathcal{V}_1$  do całej przestrzeni  $\mathbb{R}^3$ , to na mocy warunku (2.35) całka po prawej stronie wzoru (2.47) redukuje się do zera. W ten sposób dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \|\psi\|^2 = 0. \quad (2.48)$$

Oczywiście oznacza to, że norma funkcji falowej jest stała. Nie jest to wynik nieoczekiwany, bowiem funkcji falowa jest unormowana do jedności, więc rzeczywiście jej norma jest stała i równa 1.

## 2.4 Stacjonarne równanie Schrödingera

### 2.4.1 Wprowadzenie

Zbadajmy teraz równanie Schrödingera dla pojedynczej cząstki o masie  $m$ , której hamiltonian (a więc energia potencjalna) nie zależy od czasu, tj. równanie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (2.49)$$

Szukajmy rozwiązania tego równania w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) g(t). \quad (2.50)$$

Wykorzystując to podstawienie w równaniu (2.49) otrzymujemy

$$i\hbar \varphi(\vec{r}) \frac{dg(t)}{dt} = g(t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}), \quad (2.51)$$

skąd oczywiście wynika, że

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}). \quad (2.52)$$

Lewa strona jest funkcją wyłącznie czasu, a prawa zależy jedynie od  $\vec{r}$ . Równanie (2.52) musi być spełnione dla dowolnej chwili czasu i dla dowolnego  $\vec{r} \in \mathcal{V}$ . Wnioskujemy więc, że funkcje (różnych zmiennych) po obu stronach równania muszą być równe pewnej stałej, którą oznaczymy symbolem  $E$  i umówimy się nazywać energią cząstki. Znaczenie tak wprowadzonej terminologii wyjaśnimy szczegółowo w trakcie dalszej dyskusji. W myśl poczynionych uwag, stwierdzamy, że równanie (2.52) sprowadza się do pary równań

$$\frac{dg(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} g(t) \quad (2.53a)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (2.53b)$$

Rozwiązanie równania (2.53a) jest trywialne

$$g(t) = C_0 \exp \left[ -\frac{iE}{\hbar} (t - t_0) \right], \quad (2.54)$$

gdzie  $t_0$  oznacza pewną chwilę początkową. Stałą całkowania  $C_0$  możemy tutaj opuścić, bowiem w iloczynie (2.50) włączymy ją do funkcji  $\varphi(\vec{r})$ . Jest to wygodne, bowiem pisząc teraz

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \exp \left[ -\frac{iE}{\hbar} (t - t_0) \right], \quad (2.55)$$

widzimy, że  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$  i automatycznie normowanie pełnej funkcji falowej sprowadza się do normowania funkcji  $\varphi(\vec{r})$ . Co więcej, cała zależność czasowa pełnej funkcji falowej zawarta jest w czynniku eksponencjalnym. Utożsamienie stałej separacji  $E$  z energią cząstki jest więc zgodne z postulatem de Broglie'a.

Rozwiązanie równania (2.53b) jest oczywiście zależne od postaci energii potencjalnej  $V(\vec{r})$ , a więc od tego jaki konkretnie układ fizyczny jest obiektem naszych rozważań. Równanie to – nie zawierające już czasu – nazwiemy stacjonarnym równaniem Schrödingera i zapiszemy nieco ogólniej, w postaci

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}), \quad (2.56)$$

gdzie dla pojedynczej cząstki hamiltonian  $\hat{H}$  dany jest wzorem (2.25). Równanie (2.56) jest o tyle ogólniejsze od (2.53b), że również dopuszcza hamiltoniany inne niż ten właściwy dla jednej cząstki. Zauważmy, że stacjonarne równanie Schrödingera (2.56) ma postać zagadnienia własnego dla operatora  $\hat{H}$ . Aby lepiej je zrozumieć i oswoić się z użyciem operatorów, następny rozdział poświęćmy omówieniu narzędzi matematycznych koniecznych do dalszych studiów nad mechaniką kwantową.

Stacjonarne równanie Schrödingera jest niemal tak samo ważne jak równanie pełne (2.6). Wynika to stąd, że dla układu zachowawczego (czyli takiego, w którym energia potencjalna nie

zależy od czasu), separacja (2.50) jest zawsze możliwa. Wtedy pełna funkcja falowa ma postać (2.55) i rozwiązanie pełnego równania Schrödingera redukuje się do równania stacjonarnego. Dlatego też kwestiom związanym z rozwiązywaniem stacjonarnego równania Schrödingera poświęcimy najwięcej uwagi.

Ponieważ (zazwyczaj) dopuszczalne energie tworzą zbiór  $\{E_n\}$  więc i dopuszczalne (fizycznie sensowne) funkcje falowe stanowią pewną rodzinę funkcyjną. Może tak się zdarzyć, że dla pewnych wartości  $E_n$  istnieje kilka funkcji  $\varphi_n^{i_n}(\vec{r})$  spełniających równanie (2.53b). Mówimy wówczas, że energia  $E$  jest zdegenerowana. Górny indeks  $i_n$  przebiegający zbiór  $\{1, 2, \dots, g_n\}$  numeruje funkcje falowe odpowiadające jednej i tej samej energii  $E_n$ , a liczbę  $g_n$  nazywamy stopniem degeneracji danej wartości energii. Jeśli zaś danej wartości energii odpowiada tylko jedna funkcja  $\varphi(\vec{r})$  to mówimy, że energia  $E$  jest niezdegenerowana i górny indeks  $i_n \equiv 1$  jest zbędny, więc zwykle go wtedy pomijamy. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera jest więc (na mocy zasady superpozycji) kombinacją liniową

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} \alpha_n^{i_n} \varphi_n^{i_n}(\vec{r}) \exp \left[ -\frac{iE_n}{\hbar}(t - t_0) \right], \quad \alpha_n^{i_n} \in \mathbb{C}, \quad (2.57)$$

którą trzeba (choć bywa to nieproste) odpowiednio unormować.

Poczynione tu uwagi nie są ani w pełni ścisłe, ani wyczerpujące. Są one jednak potrzebne po to, aby móc rozpocząć rozwiązywanie prostych przykładów stacjonarnego równania Schrödingera. W następnych rozdziałach, po wprowadzeniu odpowiednich narzędzi matematycznych, wrócimy do szczegółowej dyskusji, naszkicowanych tu skrótowo, kwestii związanych z własnościami równania Schrödingera i jego fizycznie dopuszczalnych rozwiązań.

### 2.4.2 Cząstka swobodna

Uzasadniając równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej posłużyliśmy się pojęciem pakietu falowego – superpozycji fal płaskich. Przyjmując równanie Schrödingera jako postulat teorii pokazemy teraz, że fale płaskie (mimo pewnych trudności interpretacyjnych, które także omówimy) są rzeczywiście rozwiązaniami. Dla prostoty rachunków rozważymy problem jednowymiarowy. Uogólnienie do trzech wymiarów nie powinno być trudne, a chcemy uniknąć bardziej złożonej notacji. Będziemy omawiać cząstkę (bezzspinową, o masie  $m$ ) swobodną, nie oddziałującą z niczym. Oczywiście jej energia potencjalna jest trywialna

$$V(x) = 0. \quad (2.58)$$

Nie wprowadzamy tu *a priori* żadnych ograniczeń współrzędnej  $x$ , a więc przyjmujemy, że  $x \in \mathbb{R}$  (rozważamy cząstkę w całej przestrzeni).

Funkcję falową cząstki opisuje pełne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t). \quad (2.59)$$

Jak wiemy, równanie to separuje się, więc

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp \left( -\frac{iEt}{\hbar} \right), \quad (2.60)$$

gdzie  $E$  jest energią cząstki, zaś funkcja  $\phi(x)$  spełnia stacjonarne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x). \quad (2.61)$$

Wygodnie jest wprowadzić następujące oznaczenia

$$E = \hbar\omega, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \in \mathbb{R}_+, \quad (2.62)$$

za pomocą których zapiszemy równanie (2.61) w postaci

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2 \phi(x) = 0. \quad (2.63)$$

Jest to dobrze znane równanie (tzw. równanie typu oscylatora harmonicznego). Rozwiązaniem jest kombinacja liniowa

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}. \quad (2.64)$$

Wobec tego, pełna funkcja falowa (2.60) cząstki swobodnej ma postać

$$\psi(x, t) = A e^{ikx - i\omega t} + B e^{-ikx - i\omega t}, \quad (2.65)$$

gdzie skorzystaliśmy z oznaczeń (2.62). Podstawienie tej funkcji falowej do równania Schrödingera (2.59) prowadzi do związku dyspersyjnego

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (2.66)$$

Postulat de Broglie'a mówi, że pęd cząstki  $p = \hbar k$ , zatem energia

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.67)$$

Energię  $E$  identyfikujemy więc z energią kinetyczną cząstki. Energia  $E$  jest dodatnia, co tłumaczy czemu w (2.62) napisaliśmy  $k \in \mathbb{R}_+$  (ogólnie rzecz biorąc  $k$  mogłoby być liczbą zespoloną).

Funkcja falowa  $\psi(x, t)$  jest więc złożona z dwóch fal płaskich rozchodzących się w przeciwnych kierunkach z prędkością fazową  $v_f = \omega/k$ . Aby lepiej zrozumieć sens fizyczny uzyskanego rozwiązania równania Schrödingera obliczmy gęstość prawdopodobieństwa

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = \left| \left( A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) e^{-i\omega t} \right|^2 \\ &= \left| A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right|^2 \\ &= |A|^2 + |B|^2 + \left( A^* B e^{-2ikx} + A B^* e^{2ikx} \right). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Gęstość prądu prawdopodobieństwa obliczamy adaptując do jednego wymiaru wyrażenie (2.44). Otrzymujemy więc

$$J(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \phi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} - \phi(x) \frac{d\phi^*(x)}{dx} \right), \quad (2.69)$$

bowiem czynnik wykładniczy z czasem się skraca. I dalej, z (2.64) dostajemy

$$\begin{aligned} J(x, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left[ \left( A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx} \right) (ik) \left( A e^{ikx} - B e^{-ikx} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) (-ik) \left( A^* e^{-ikx} - B^* e^{ikx} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar k}{m} \left( |A|^2 - |B|^2 \right). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Warto tu zwrócić uwagę na następujące sprawy.

- Wyrażenie dla  $\rho(x, t)$  zawiera ewidentny człon interferencyjny. Dwie fale (przeciwbieżne) o tej samej częstotliwości są spójne, więc mogą interferować tworząc falę stojącą. Najlepiej to zobaczyć, jeśli położymy  $A = B$ . Wtedy

$$\rho(x, t) = 2 |A|^2 + |A|^2 (e^{-2ikx} + e^{2ikx}) = 2 |A|^2 \cos(2kx), \quad (2.71)$$

co istotnie przedstawia falę stojącą.

- Fala  $e^{ikx-i\omega t}$  o amplitudzie  $A$  biegnie z lewa na prawo (w kierunku rosnących  $x$ ), na co wskazuje pierwszy składnik (dodatni) w prądzie prawdopodobieństwa. Fala  $e^{-ikx-i\omega t}$  o amplitudzie  $B$  biegnie zaś z prawa na lewo (w kierunku malejących  $x$ ).

### Fale płaskie

Wracamy do dyskusji funkcji falowej (2.64). Jeżeli nie ma jakichś, narzuconych z zewnątrz powodów, rozsądnie jest rozważać dwie fale oddzielnie

- $A \neq 0$  i  $B = 0 \Rightarrow J > 0$  – fala biegnąca w prawo;
- $A = 0$  i  $B \neq 0 \Rightarrow J < 0$  – fala biegnąca w lewo.

Do tej pory przyjmowaliśmy, że  $k$  dane w (2.62) jest dodatnie i fale biegnące w przeciwnych kierunkach rozróżnialiśmy po znaku stojącym w wykładniku. Aby móc wygodnie dyskutować fale biegnące i w lewo i w prawo dopuścimy, że  $k \in \mathbb{R}$  (obojska znaków). Oba powyższe przypadki możemy teraz zapisać jednym wzorem

$$\psi(x, t) = C \exp(ikx - i\omega t), \quad (2.72)$$

gdzie  $E = \hbar\omega$ ,  $k^2 = 2m\omega/\hbar$ , a także

$$\rho(x, t) = |C|^2, \quad J(x, t) = \frac{\hbar k}{m} |C|^2. \quad (2.73)$$

Wartość parametru  $k$  określa więc wartości pędu i energii cząstki, zaś znak  $k$  pozwala identyfikować fale biegnące w prawo ( $k > 0$ ) i w lewo ( $k < 0$ ).

Klasyczna prędkość cząstki (o wątpliwym sensie w mechanice kwantowej) wynosi  $v_{kl} = p/m = \hbar k/m$ . Mówimy o tym, aby zestawzić  $v_{kl}$  z prędkościami charakteryzującymi falę. Fala związana z cząstką ma prędkość fazową

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{p^2}{2mp} = \frac{p}{2m} = \frac{v_{kl}}{2}. \quad (2.74)$$

Natomiast jej prędkość grupowa wynika ze związku dyspersyjnego (2.66)

$$v_g = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{d}{dk} \left( \frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = v_{kl}. \quad (2.75)$$

Widzimy więc, że na gruncie mechaniki kwantowej, gdzie cząstkę opisuje funkcja falowa, koncepcja prędkości cząstki (w ścisłym, klasycznym znaczeniu) jest rzeczywiście wątpliwa. Znacznie bezpieczniej jest mówić o pędzie cząstki.

Zauważmy, że z postaci gęstości  $\rho(x, t)$  danej czy to w (2.68) czy w (2.73) wynika problem z normowaniem funkcji falowej. Widzimy, że  $\int dx \rho(x, t)$  obliczana na całej osi jest rozbieżna, i nie może być skojarzona z prawdopodobieństwem. Fale płaskie nie mogą więc przedstawiać dopuszczalnych fizycznie stanów cząstki i tym samym sprawiają kłopot natury interpretacyjnej. Warto sobie zdać sprawę, że fale płaskie w nieograniczonej przestrzeni są także kłopotliwe w

zwykłych zagadnieniach fizyki klasycznej. Jednym ze sposobów, i to chyba najbardziej eleganckim, uniknięcia kłopotów "normalizacyjnych" jest konsekwentny opis cząstek za pomocą pakietów falowych. Przykład takiego opisu zamieszczony jest w *Uzupełnieniach*.

Inny sposób polega na zmianie interpretacji. Łącząc wzory (2.73) i (2.75) dostajemy  $J(x, t) = v_{kl}|C|^2 = v_{kl}\rho(x, t)$ . Wyrażenie to przypomina klasyczną formułę dla gęstości prądu elektrycznego  $\vec{j}_q = \rho_q \vec{v}$  związanego z ładunkami elektrycznymi o gęstości  $\rho_q$  poruszającymi się z prędkością  $\vec{v}$ . Analogia ta pozwala interpretować fale płaskie jako fale odpowiadające ciągłemu strumieniowi cząstek. Amplituda  $|C|^2$  jest wtedy miarą gęstości strumienia cząstek – tego ile cząstek zawiera się w jednostce objętości strumienia. Można wykazać (choć nie jest to wcale proste), że uzyskane w ten sposób przewidywania fizyczne są identyczne z przewidywaniami otrzymanymi dla pakietów falowych.

Mimo omówionych problemów interpretacyjnych fale płaskie typu (2.72) bywają pożytecznym, bo matematycznie prostym, narzędziem w wielu zagadnieniach mechaniki kwantowej. Przy posługiwaniu się nimi należy jednak wykazać się sporą dozą ostrożności. Problem w tym, że fale płaskie są nienormowalne. Nazywanie ich funkcjami falowymi wydaje się więc być pewnym nadużyciem terminologicznym (niestety dość częstym). Do dyskusji tych problemów wrócimy raz jeszcze po wprowadzeniu pojęć reprezentacji położeniowej i pędowej.

### 2.4.3 Stany związane i rozproszeniowe

Prowadząc dalszą dyskusję pozostajemy przy bezspinowej cząstce poruszającej się w pewnym polu tak, że jej energia potencjalna nie zależy od czasu. Rozwiązania równania Schrödingera mają postać sfaktoryzowaną (2.55), przy czym funkcja  $\varphi(\vec{r})$  spełnia równanie stacjonarne (2.53b). Oczywiście jest, że wartość  $E$  całkowitej energii cząstki determinuje charakter rozwiązań. Załóżmy, że energia potencjalna  $V(\vec{r})$  zmienia się w granicach

$$V_{min} \leq V(\vec{r}) \leq V_{max}. \quad (2.76)$$

Energia całkowita cząstki jest sumą energii kinetycznej (dodatniej) i potencjalnej. Oczywiście więc  $E \geq V_{min}$ . Rozwiązania równania Schrödingera dla  $E < V_{min}$  są niemożliwe (niefizyczne). Pozostają więc do rozważenia dwa przypadki

$$(i) \quad V_{min} < E < V_{max}, \quad (2.77a)$$

$$(ii) \quad E > V_{max}. \quad (2.77b)$$

Te dwie sytuacje są zasadniczo różne. Scharakteryzujemy je bez podawania ścisłych dowodów matematycznych.

**ad (i)** Rozwiązania równania Schrödingera odpowiadające energiom  $E < V_{max}$  nazwiemy stanami związanymi. Nazwa ta bierze się z mechaniki klasycznej, gdzie ruch cząstki jest w takim przypadku ograniczony. Stany związane odpowiadają normowalnym funkcjom falowym (znikającym przy dużych  $|\vec{r}|$ , patrz (2.35)). Funkcje te odpowiadają z kolei energiom, które tworzą zbiór dyskretny. Tylko pewne energie z przedziału  $(V_{min}, V_{max})$  prowadzą do fizycznie sensownych rozwiązań równania Schrödingera. Stany związane mają więc skwantowane poziomy energetyczne.

**ad (ii)** Gdy energia całkowita cząstki  $E > V_{max}$  wówczas dozwolone rozwiązania równania Schrödingera są możliwe dla dowolnych energii. Innymi słowy, dozwolone energie (większe niż  $V_{max}$ ) tworzą zbiór ciągły. W tym przypadku rozwiązaniami równania Schrödingera są funkcje nienormowalne, które dla  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$  zachowują się jak fale płaskie. Stany takie nazywamy rozproszeniowymi, ponieważ w przypadku klasycznym ruch cząstki

byłby nieograniczony i odpowiadałby, przy  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ , cząstce swobodnej, która ulega rozpraszaniu na potencjale  $V(\vec{r})$ . Konsekwentne stosowanie pakietów falowych pozwala ominąć problemy związane z funkcjami nienormalnymi. Niestety jest to znacznie bardziej złożone matematycznie. W praktyce, przy dyskusji stanów rozproszonych, posługujemy się falami płaskimi, reinterpreterując ich amplitudy jako miary gęstości strumienia cząstek.

Na zakończenie ogólnej dyskusji stanów związanych i rozproszonych zwróćmy uwagę, że wartości  $V_{min}$  i  $V_{max}$  nie muszą być skończone, co omówimy na przykładach.

- nieskończona jednowymiarowa jama potencjału określona jest za pomocą potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ +\infty, & \text{dla } |x| > a. \end{cases} \quad (2.78)$$

Ruch cząstki możliwy jest jedynie w obszarze  $|x| < a$ , bo energia całkowita nie może być nieskończona. Funkcja falowa poza obszarem  $|x| < a$  znika. Wewnątrz tego obszaru spodziewamy się stanów związanych opisanych normalnymi funkcjami falowymi. Energie tych stanów będą skwantowane – tworzą dyskretny zbiór wartości i leżą w przedziale  $0 < E < V_{max} = +\infty$ .

- Jednowymiarowa skończona jama potencjału odpowiada przykładowo energii potencjalnej

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ V_0, & \text{dla } |x| > a \end{cases} \quad \text{przy czym } V_0 > 0. \quad (2.79)$$

W tym przypadku  $V_{min} = 0$  oraz  $V_{max} = V_0$ , mamy więc dwie możliwe sytuacje. Dla energii całkowitych  $0 < E < V_0$  oczekujemy, że w jamie będą stany związane odpowiadające skwantowanym (dyskretnym) poziomom energetycznym. Natomiast dla energii  $E > V_{max} = V_0$  spodziewamy się stanów rozproszonych o dowolnych (dodatnich) energiach, które daleko od jamy (tj. dla  $|x| \gg a$ ) zachowują się jak fale płaskie.

- Energia potencjalna jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie  $m$  i częstości  $\omega$  dana jest wzorem

$$V_{osc}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad (2.80)$$

więc  $V_{min} = 0$  zaś  $V_{max} = +\infty$ . Energie oscylatora leżą więc w przedziale  $(0, \infty)$ . Oczekujemy jedynie stanów związanych odpowiadających dyskretnym energiom. Dozwolone poziomy energetyczne oscylatora są skwantowane.

- W atomie wodoru proton i elektron oddziałują coulombowsko. Energia potencjalna elektronu wynosi

$$V(\vec{r}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|}, \quad (2.81)$$

a więc  $V_{min} \rightarrow -\infty$ , natomiast  $V_{max} = 0$ . Dla energii  $E < 0$  spodziewamy się stanów związanych. Jest to intuicyjnie zrozumiałe, bowiem aby zjonizować atom trzeba elektronowi dostarczyć energię niezbędną do "zerwania" wiązania. Jeśli zaś energia elektronu  $E > 0$  to oczekujemy stanów rozproszonych. Swobodny elektron może ulec rozproszeniu na protonie i po oddziaływaniu ponownie być swobodny.

Wszystkie z tych przykładów są przedmiotem szczegółowej dyskusji w dalszych rozdziałach lub w *Uzupełnieniach*.

### 2.4.4 Warunki ciągłości dla funkcji falowych

Jak już wspominaliśmy, funkcja falowa powinna być ciągła, zapewnia to bowiem, że nie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek. Prawo ciągłości prawdopodobieństwa (2.47) wymaga ponadto, aby i prąd prawdopodobieństwa był ciągły. Skoro  $\rho$  nie doznaje skoku, to również i prąd  $\vec{J}$  powinien być ciągły. Z określenia (2.44) wynika więc, że funkcja falowa powinna być ciągła wraz z przestrzennymi pochodnymi pierwszego rzędu.

Powyższe warunki ciągłości dla funkcji falowych obowiązują w przypadku gdy energia potencjalna cząstki jest ciągła, co ma miejsce w realnych sytuacjach fizycznych. Czasami jednak modelujemy rzeczywistość nieciągłą energią potencjalną (jak na przykład w (2.78) i (2.79). Jeżeli skok potencjału jest skończony, wówczas żądanie ciągłości funkcji falowej wraz z pochodnymi pozostaje w mocy.

Jeżeli natomiast w pewnym obszarze mamy  $V = \infty$ , to obszar ten jest dla cząstki niedostępny (energia cząstki nie może być nieskończona). Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w takim obszarze jest tożsamościowo równe zeru, więc i funkcja falowa musi w nim zniknąć. Wobec tego na granicach obszaru dostępnego dla cząstki gęstość prawdopodobieństwa, która musi być ciągła, powinna spadać do zera. A więc na brzegu dostępnego dla cząstki obszaru mamy  $\psi|_{\partial V} = 0$ . Skoro więc funkcja falowa znika na brzegu, to również znika tam prąd  $\vec{J}$ . Wewnątrz obszaru mamy  $\vec{J} \neq 0$ , na brzegu i na zewnątrz  $\vec{J} = 0$ . Z faktów tych nie wynika jednak, że na granicy dostępnego obszaru pochodne przestrzenne funkcji falowej powinny być ciągłe. A zatem w punktach, gdzie energia potencjalna doznaje skoku nieskończonego, żądamy ciągłości (czyli zerowania się) tylko funkcji falowej.

\* \* \* \* \*