Stan cząstki określa funkcja falowa Ψ zależna od współrzędnych określających położenie cząstki i od czasu (t).

Dla cząstki, która może poruszać się tylko w jednym wymiarze (tu x)

$$\Psi = \Psi(x,t) \tag{1}$$

Wartości funkcji mogą być zespolone

$\Psi^*(x,t)$ to wartość sprzężona zespolona do $\Psi(x,t)$

Statystyczna interpretacja funkcji falowej (Max Born 1926)

$$\mathrm{P}(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\mathrm{d}x = |\Psi|^2\mathrm{d}x, \tag{2}$$

gdzie $|\Psi|$ oznacza moduł funkcji zespolonej, określa prawdopodobieństwo tego, że w chwili t cząstka znajduje się w przedziale (x,x+dx)

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w chwili t w przedziale (a,b) oblicza się jako $\int_a^b \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\mathrm{d}x$

- prawdopodobieństwo zdarzenia pewnego równa się 1
- jeśli cząstka może przebywać w nieograniczonym obszarze

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\mathrm{d}x = 1 \tag{3}$$

  funkcja **znormalizowana**

Dla cząstki poruszającej się w przestrzeni trójwymiarowej (układ współrzędnych kartezjańskich x, y, z) funkcja falowa $\Psi = \Psi(x,y,z,t)$

$\Psi^*(x,y,z,t)\Psi(x,y,z,t)\mathrm{d}\tau$ określa prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w nieskończenie małej objętości dτ=dxdydz w punkcie o współrzędnych x,y,z w chwili t

$\Psi^*(x,y,z,t)\Psi(x,y,z,t)$ - gęstość prawdopodobieństwa

funkcja znormalizowana

$$\int \Psi^*(x,y,z,t)\Psi(x,y,z,t)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 \tag{4}$$

uproszczony zapis

$$\int \Psi^*(x,y,z,t)\Psi(x,y,z,t)\mathrm{d}\tau = 1 \tag{5}$$

Stany kwantowe (np. cząsteczek), które nie zmieniają się w czasie.

Dla cząstki, która może poruszać się tylko w jednym wymiarze (tu x)

$$\psi = \psi(x) \tag{6}$$

$$\mathrm{P}(x) = \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = |\psi|^2\mathrm{d}x, \tag{7}$$

prawdopodobieństwo tego, że cząstka znajduje się w przedziale (x,x+dx)

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w przedziale (a,b) oblicza się jako $\int_a^b \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$

Warunek normalizacji funkcji:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = 1 \tag{8}$$

Funkcja znormalizowana.

Dla cząstki poruszającej się w przestrzeni trójwymiarowej (układ współrzędnych kartezjańskich x, y, z) funkcja falowa $\psi = \psi(x, y, z)$

$\psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)\mathrm{d}\tau$ określa prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w nieskończenie małej objętości dτ=dxdydz w punkcie o współrzędnych x,y,z

$\psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)$ - gęstość prawdopodobieństwa

Warunek normalizacji funkcji:

$$\int \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 \tag{9}$$

uproszczony zapis

$$\int \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)\mathrm{d}\tau = 1 \tag{10}$$

Funkcja znormalizowana.

RÓWNANIE WŁASNE

(operator)·(funkcja) = LICZBA ·(ta sama funkcja)

zwykle

$$\text{(operator)}\cdot\text{(funkcja)} = \text{(inna funkcja)}$$

na przykład: $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}x^3 = 6x$

Jeśli

$$\textbf{(operator)}\cdot f = a \cdot f$$

to funkcja f - funkcja własna operatora, liczba a - wartość własna operatora

np. $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sin(x) = -1 \cdot \sin(x)$

Równanie Schrödingera niezależne od czasu dla cząstki poruszającej się tylko w jednym wymiarze

- $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi + V(x)\psi = E\psi \tag{11}$$

  $V(x)$ - wyrażenie dla energii potencjalnej (zależy od układu, np. $V(x) = 0$ albo $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$)

  m - masa cząstki, $\hbar = h/2\pi$, gdzie h - stała Plancka

  uproszczony zapis ψ zamiast $\psi(x)$

- $$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\cdot \tag{12}$$

  $\hat{H}$ **operator**

równanie Schrödingera

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{13}$$

ψ - funkcja własna operatora $\hat{H}$

E - wartość własna operatora $\hat{H}$

(można udowodnić, że jest to zawsze liczba rzeczywista) znane $\hat{H}$, szukane ψ i E

rozwiązać równanie Schrödingera - znaleźć funkcje własne $\hat{H}$ i odpowiadające im wartości własne E

Funkcje własne operatora $\hat{H}$ - funkcje falowe, które opisują stany cząstki o określonej energii

Wartości własne operatora $\hat{H}$ - możliwe wartości energii układu (cząstki)

Na przykład, operator $\hat{H}$ dla jakiejś cząstki ma 3 funkcje własne:

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \tag{14}$$

$$\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2 \tag{15}$$

$$\hat{H}\psi_3 = E_3\psi_3 \tag{16}$$

cząstka ta może mieć energię o wartościach E_1, E_2 albo E_3. Kiedy jest w stanie opisywanym przez funkcję falową ψ_1, to w wyniku pomiaru energii cząstki otrzymamy wartość E_1, itd.

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{17}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\cdot \tag{18}$$

$\hat{H}$ to operator odpowiadający energii cząstki (reprezentujący energię całkowitą układu),

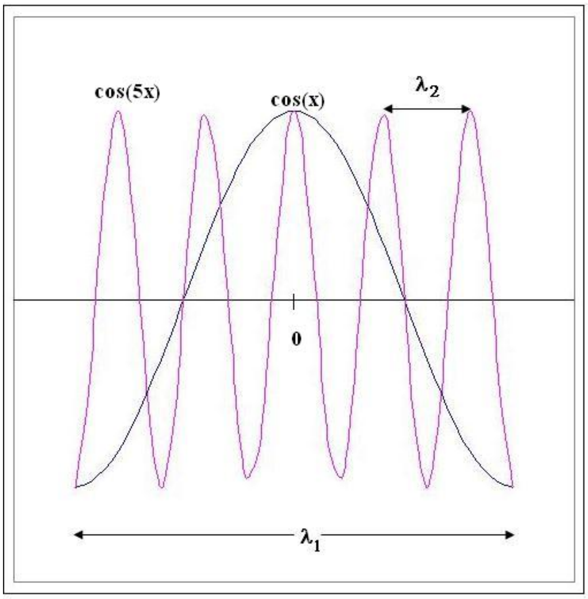
$\hat{H}$ **operator Hamiltona** (**hamiltonian**)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$\hat{V}$ operator energii potencjalnej - jego działanie na funkcję polega na pomnożeniu tej funkcji przez $V(x)$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ - to operator energii kinetycznej (jednej cząstki poruszającej się w jednym wymiarze (x)) oznaczany $\hat{T}$

Druga pochodna funkcji a energia kinetyczna cząstki



Średnia wartość bezwzględna drugiej pochodnej $\cos 5x$ większa niż wartosć bezwzględna drugiej pochodnej $\cos x$

$\lambda_2 < \lambda_1$, czyli (wobec relacji de Broglie'a $\lambda = \frac{h}{p}$) $p_2 > p_1$

Energia kinetyczna cząstki, której odpowiada fala o większej długości jest mniejsza.

Równania Schrödingera nie można wyprowadzić

W jaki sposób Schrödinger mógł wpaść na pomysł, żeby zaproponować właśnie takie równanie?

Rozważanie - L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN 2003, str.70

Równanie Schrödingera niezależne od czasu dla cząstki w przestrzeni trójwymiarowej

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(x,y,z)\psi = E\psi \tag{19}$$

$$\Delta = \nabla^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) \tag{20}$$

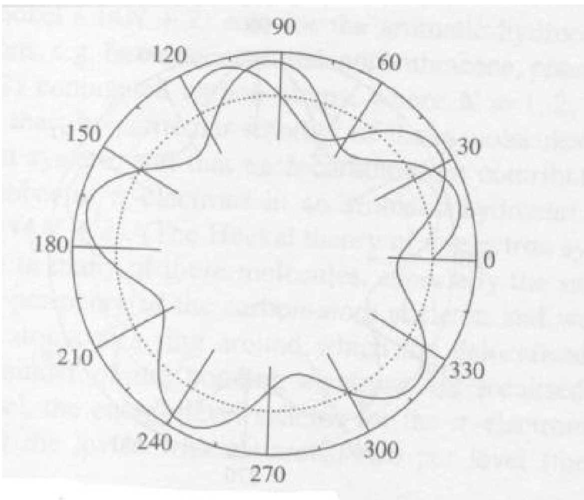
Δ laplasjan (operator Laplace'a)

Interpretacja kwadratu modułu funkcji falowej jako gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki narzuca wymagania, które muszą spełniać możliwe do przyjęcia funkcje własne operatora $\hat{H}$.

funkcje porządne albo funkcje klasy Q

- ciągłe
- jednoznaczne
- całkowalne w kwadracie
- muszą mieć ciągłą pierwszą pochodną (bo musi istnieć druga pochodna)

Przykład funkcji, która nie jest jednoznaczna:



Aby znaleźć funkcje falowe opisujące stany układu o określonej energii należy:

- znaleźć funkcje własne operatora Hamiltona
- wybrać tylko funkcje własne, które są funkcjami porządnymi, odpowiadające im wartości własne to wartości energii układu
- pojawia się **kwantowanie** energii - energia układu nie może mieć dowolnych wartości (może mieć tylko wartości, które odpowiadają funkcjom własnym spełniającym odpowiednie warunki)

Każda wielkość mechaniczna reprezentowana jest przez operator

- operator współrzędnej x wektora położenia: $\hat{x} = x\cdot$
- operator współrzędnej p_x wektora pędu: $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$
- aby utworzyć operator reprezentujący inną wielkość mechaniczną należy wyrazić tę wielkość za pomocą x, y, z i p_x, p_y, p_z i zastąpić współrzędne wektorów położenia i pędu przez ich operatory
- np. operator współrzędnej L_x wektora momentu pędu $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ($L_x = yp_z - zp_y$):
$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \tag{21}$$

Niech: $\hat{\alpha} f_i = a_i f_i$; $\quad \hat{\alpha} f_j = a_j f_j$

Dla operatorów stosowanych w mechanice kwantowej, które są tzw. operatorami hermitowskimi:

$\int f_i^* f_j \mathrm{d}\tau = 0$, jeśli $a_i \neq a_j$ funkcje *ortogonalne*

Funkcje własne operatora, odpowiadające różnym wartościom własnym, są ortogonalne

Wartości własne operatora są rzeczywiste.

(w tym przypadku: a_i, a_j - liczby rzeczywiste)

W. Kołos, J. Sadlej "Atom i cząsteczka" (Uzup. 6.2), WNT 2008

L. Piela, "Idee chemii kwantowej" (Dod. B.5)

Wynik pomiaru wielkości mechanicznej

Wielkość mechaniczną A reprezentuje operator $\hat{\alpha}$

$$\hat{\alpha} f_1 = a_1 f_1, \quad \hat{\alpha} f_2 = a_2 f_2 \tag{22}$$

$$\hat{\alpha} f_3 = a_3 f_3, \ldots \hat{\alpha} f_n = a_n f_n \tag{23}$$

Stan układu opisuje f_1. Wynik pomiaru A to a_1.

Wartość średnia pomiaru wielkości mechanicznej

Wielkość mechaniczną A reprezentuje operator $\hat{\alpha}$. Stan układu opisuje funkcja g, która nie jest funkcją własną operatora $\hat{\alpha}$.

- Możliwe wyniki pomiaru A: a_1, a_2, a_3 ..., a_n (z określonym prawdopodobieństwem)
- Wartość średnia $\bar{a}$ dużej liczby pomiarów wielkości mechanicznej A:

$$\bar{a} = \int g^* \hat{\alpha} g \mathrm{d}\tau \tag{24}$$

-

$$\hat{\alpha} f_1 = a_1 f_1, \quad \hat{\alpha} f_2 = a_2 f_2 \tag{25}$$

-

$$g = c_1 f_1 + c_2 f_2 \tag{26}$$

- $c_1^* c_1$ -prawdopodobieństwo uzyskania wyniku a_1,
  $c_2^* c_2$ -prawdopodobieństwo uzyskania wyniku a_2

PRZYKŁAD:

Pewnej wartości mechanicznej A odpowiada operator $\hat{\alpha}$.

$\hat{\alpha} f_1 = 2.0 \cdot f_1$, $\hat{\alpha} f_2 = 3.5 \cdot f_2, \hat{\alpha} f_3 = 5.2 \cdot f_3$

$\int f_i^* f_j \mathrm{d}\tau = 0$, jeśli $i \neq j$ i $\int f_i^* f_i \mathrm{d}\tau = 1$

Funkcje f_1, f_2, f_3 są wzajemnie ortogonalne i znormalizowane.

Stan układu opisuje funkcja $g = \frac{1}{3} f_1 + \frac{\sqrt{6}}{3} f_2 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_3$

czyli $c_1 = \frac{1}{3}$, $c_2 = \frac{\sqrt{6}}{3}$, $c_3 = \frac{\sqrt{2}}{3}$

Wartość średnia pomiaru A:

$$\bar{a} = \int g^* \hat{\alpha} g \mathrm{d}\tau \tag{27}$$

$$\bar{a} = \int \left(\frac{1}{3} f_1^* + \frac{\sqrt{6}}{3} f_2^* + \frac{\sqrt{2}}{3} f_3^* \right) \hat{\alpha} \left(\frac{1}{3} f_1 + \frac{\sqrt{6}}{3} f_2 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_3 \right) \mathrm{d}\tau \tag{28}$$

$\bar{a} = \int \frac{1}{3} f_1^* \hat{\alpha} \frac{1}{3} f_1 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{6}}{3} f_2^* \hat{\alpha} \frac{1}{3} f_1 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{2}}{3} f_3^* \hat{\alpha} \frac{1}{3} f_1 \mathrm{d}\tau +$

$\int \frac{1}{3} f_1^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{6}}{3} f_2 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{6}}{3} f_2^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{6}}{3} f_2 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{2}}{3} f_3^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{6}}{3} f_2 \mathrm{d}\tau +$

$\int \frac{1}{3} f_1^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{2}}{3} f_3 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{6}}{3} f_2^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{2}}{3} f_3 \mathrm{d}\tau + \int \frac{\sqrt{2}}{3} f_3^* \hat{\alpha} \frac{\sqrt{2}}{3} f_3 \mathrm{d}\tau =$

$\frac{1}{9} \cdot 2.0 \cdot \int f_1^* f_1 \mathrm{d}\tau + \frac{\sqrt{6}}{9} \cdot 2.0 \cdot \int f_2^* f_1 \mathrm{d}\tau + \frac{\sqrt{2}}{9} \cdot 2.0 \cdot \int f_3^* f_1 \mathrm{d}\tau +$

$\frac{\sqrt{6}}{9} \cdot 3.5 \cdot \int f_1^* f_2 \mathrm{d}\tau + \frac{6}{9} \cdot 3.5 \cdot \int f_2^* f_2 \mathrm{d}\tau + \frac{2\sqrt{3}}{9} \cdot 3.5 \cdot \int f_3^* f_2 \mathrm{d}\tau +$

$\frac{\sqrt{2}}{9} \cdot 5.2 \cdot \int f_1^* f_3 \mathrm{d}\tau + \frac{2\sqrt{3}}{9} \cdot 5.2 \cdot \int f_2^* f_3 \mathrm{d}\tau + \frac{2}{9} \cdot 5.2 \cdot \int f_3^* f_3 \mathrm{d}\tau =$

$$\frac{1}{9} \cdot 2.0 + \frac{2}{3} \cdot 3.5 + \frac{2}{9} \cdot 5.2 \approx 3.71$$

prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru wartości 2.0 wynosi

$$\frac{1}{9}$$

prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru wartości 3.5 wynosi

$$\frac{2}{3}$$

prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru wartości 5.2 wynosi

$$\frac{2}{9}$$

Równanie Schrödingera zależne od czasu

Zmiana w czasie funkcji falowej $\psi(x, y, z, t)$ jest określona równaniem:

$$-\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi \tag{29}$$