11 Związki z mechaniką klasyczną

11.1 Twierdzenie Ehrenfesta

Twierdzenie Ehrenfesta mówi, że wartości oczekiwane operatorów takich jak położenie czy pęd spełniają klasyczne równania ruchu. Przypomnijmy

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle, \quad -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi, t| = \langle \psi, t| \hat{H}. \tag{11.1}$$

Zatem

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi, t| \hat{Q} |\psi, t\rangle &= -\langle \psi, t| \hat{H}\hat{Q} |\psi, t\rangle + i\hbar \langle \psi, t| \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} |\psi, t\rangle + \langle \psi, t| \hat{Q}\hat{H} |\psi, t\rangle \\ &= \langle \psi, t| \left[\hat{Q}, \hat{H}\right] |\psi, t\rangle + i\hbar \langle \psi, t| \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} |\psi, t\rangle . \end{aligned} \tag{11.2}$$

Na ogół operatory nie zależą od czasu, więc

$$\frac{d}{dt} \left\langle \hat{Q} \right\rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi, t| \left[\hat{Q}, \hat{H}\right] |\psi, t\rangle . \tag{11.3}$$

Jeżeli operator $\hat{Q}$ komutuje z hamiltonianem, to jego wartość oczekiwana w dowolnym stanie nie zależy od czasu – Q jest zachowane. Wtedy także $\hat{Q}^2$ komutuje z $\hat{H}$, a zatem dyspersja jest też zachowana. Q jest nazywane "dobrą liczbą kwantową".

Jeżeli $|\psi, t\rangle = |E, t\rangle$ jest stanem własnym energii

$$\langle E, t| \left[\hat{Q}, \hat{H}\right] |E, t\rangle = \langle E, t| \left(\hat{H}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{H}\right) |E, t\rangle = 0. \tag{11.4}$$

Zatem każdy (jawnie niezależny od czasu) operator $\hat{Q}$ ma w stanie własnym energii zachowaną wartość oczekiwaną. Dlatego stany własne energii nazywane są stanami stacjonarnymi.

Dla operatora pędu

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

mamy

$$\left[\vec{p}, \hat{H}\right] = -i\hbar \vec{\nabla} V,$$

co daje

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = -\left\langle \vec{\nabla} V \right\rangle . \tag{11.5}$$

Jest to kwantowy odpowiednik równania Newtona. Podobnie

$$\left[\hat{x}, \hat{H}\right] = \frac{1}{2m} \left[\hat{x}, \hat{p}^2\right] = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} \left[\hat{x}, \hat{p}\right] + \left[\hat{x}, \hat{p}\right] \hat{p}\right) = \frac{i\hbar}{m} \hat{p},$$

co daje

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle . \tag{11.6}$$

Równania Ehrenfesta są przykładem *zasady korespondencji.*

11.2 Twierdzenie o wiriale

Jako ilustrację wprowadzonych pojęć wyprowadzimy związek między energią kinetyczną a potencjalną. Zastosujmy twierdzenie, że średnia dowolnego operatora $\hat{Q}$ w stanach stacjonarnych jest stała w czasie (11.4) dla operatora $\hat{Q} = \vec{x} \cdot \vec{p}$:

$$
\begin{aligned}
0 &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \cdot \vec{p} \rangle = \langle E | \left[\vec{x} \cdot \vec{p}, \hat{H} \right] | E \rangle \\
&= \frac{1}{2m} \langle E | \left[\vec{x} \cdot \vec{p}, \vec{p}^2 \right] | E \rangle + \langle E | \left[\vec{x} \cdot \vec{p}, V(\vec{x}) \right] | E \rangle . \qquad (11.7)
\end{aligned}
$$

Policzmy komutatory

$$
\begin{aligned}
\left[\vec{x} \cdot \vec{p}, \vec{p}^2 \right] &= \sum_{j,k} \left[\hat{x}_j \hat{p}_j, \hat{p}_k^2 \right] = \sum_{j,k} \left[\hat{x}_j, \hat{p}_k^2 \right] \hat{p}_j = 2i\hbar m \, \vec{p}^2, \\
\left[\vec{x} \cdot \vec{p}, V(x) \right] &= -i\hbar \, \vec{x} \cdot \vec{\nabla} V. \qquad (11.8)
\end{aligned}
$$

Dostajemy

$$2 \langle E | \frac{\hat{p}^2}{2m} | E \rangle = \langle E | \; \vec{x} \cdot \vec{\nabla} V \, | E \rangle . \qquad (11.9)$$

Dla potencjałów centralnych

$$V = C r^\alpha$$

mamy

$$\vec{x} \cdot \vec{\nabla} V(r) = r \frac{\partial}{\partial r} V(r) = \alpha V(r), \qquad (11.10)$$

co daje

$$2 \langle E | \frac{\hat{p}^2}{2m} | E \rangle = \alpha \langle E | \; V \, | E \rangle . \qquad (11.11)$$

Dla oscylatora $\alpha = 2$, zatem energia kinetyczna i potencjalna są równe. Dla potencjału Coulomba $\alpha = -1$, zatem suma podwojonej energii kinetycznej i energii potencjalnej jest równa 0. Lub inaczej: całkowita energia jest równa minus energii kinetycznej.

11.3 Gęstość prądu prawdopodobieństwa

Całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdzieś w przestrzeni wynosi 1, a zatem:

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 \, dV = 1. \qquad (11.12)$$

Jest to tzw. warunek normalizacyjny dla funkcji ψ. Oznacza on w gruncie rzeczy, że całka (11.12) jest skończona; rzeczywiście wówczas zawsze można dobrać pewną stałą c: $\psi \to \psi' = \psi / c$, że funkcja ψ' ma normę równą 1. Warunek (11.12) oznacza, że funkcja $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ w nieskończoności znika na tyle szybko, że całka po dV jest skończona. W myśl interpretacji statystycznej oznacza to, że cząstka jest zlokalizowana w przestrzeni.

Warto jeszcze zauważyć, że pomnożenie funkcji ψ prze fazę $e^{i\theta}$ nie zmienia gęstości prawdopodobieństwa, a zatem z fizycznego punktu widzenia funkcje

$$\psi \quad \text{i} \quad e^{i\theta}\psi$$

są równoważne.

O funkcjach spełniającyh (11.12) mówimy, że są całkowalne w kwadracie.

Zauważmy, że formalnie całka (11.12) jest funkcją czasu. Ale aby interpretacja statystyczna miała sens, warunek normalizacyjny (11.12) powinien być spełniony dla każdej chwili t, czyli powinien być niezależny od t:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int P(\vec{r},t)\,dV = \frac{\partial}{\partial t}\int |\psi(\vec{r},t)|^2 dV = 0. \tag{11.13}$$

W całce po dV ograniczymy się najpierw do skończonego obszaru V, który następnie „rozedmiemy" do nieskończoności. Wchodząc z pochodną po czasie pod całkę otrzymujemy

$$\int\limits_V \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi\right) dV = \frac{1}{i\hbar}\int\limits_V \left(\psi^*\,\hat{H}\psi - \psi\,\hat{H}^*\psi^*\right) dV,$$

gdzie ostatnia równość wynika z równania Schrödnigera. Ponieważ $\hat{H} = -\hbar^2/2m\,\vec{\nabla}^2 + V$, gdzie V jest rzeczywistą funkcją położenia, człony z V kasują się i otrzymujemy

$$\frac{i\hbar}{2m}\int\limits_V \left(\psi^*\,\vec{\nabla}^2\psi - \psi\,\vec{\nabla}^2\psi^*\right) dV = \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_V \vec{\nabla}\cdot\left(\psi^*\,\vec{\nabla}\psi - \psi\,\vec{\nabla}\psi^*\right) dV. \tag{11.14}$$

Do ostatniej całki zastosujemy twierdzenia Gaussa

$$\int\limits_V \vec{\nabla}\cdot\vec{S}\;dV = \int\limits_{\partial V} d\vec{a}\cdot\vec{S}, \tag{11.15}$$

gdzie $d\vec{a}$ jest skierowanym elementem powierzchni, a ∂V oznacza brzeg obszaru V. Oznaczając

$$\vec{S} = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\,\vec{\nabla}\psi - \psi\,\vec{\nabla}\psi^*\right) \tag{11.16}$$

i stosując (11.15) do ostatniej całki po dV w (11.14) mamy ostatecznie

$$\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V |\psi(\vec{r},t)|^2 dV = -\int\limits_{\partial V} d\vec{a}\cdot\vec{S}.$$

Jeśli funkcja ψ znika dla dużych $\vec{r}$ to w granicy $\partial V \to \infty$ znika także całka po powierzchni i otrzymujemy wzór (11.13).

Wyrażenia (11.13) i (11.14) można przepisać w postaci

$$\int\limits_V \left(\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{S}\right) dV = 0. \tag{11.17}$$

Ponieważ (11.17) jest spełnione dla każdego V, musi zachodzić *równanie ciągłości*:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t)+\vec{\nabla}\cdot\vec{S}=0. \tag{11.18}$$

Równanie to jest identyczne z równaniem dla cieczy, gdzie P oznacza gęstość cieczy, a wektor $\vec{S}$ gęstość prądu (w przypadku cieczy $\vec{S}=P\,\vec{v}$, gdzie $\vec{v}$ jest prędkością cieczy). Stąd (11.16) nazywamy gęstością prądu prawdopodobieństwa.

12 Rozpraszanie w jednym wymiarze

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej rozpraszanie rozumiemy jako proces zmiany funkcji falowej opisującej rozpraszany obiekt przy przejściu przez obszar działania znanego potencjału. W rzeczywistości źródłem potencjału jest inny obiekt, np. jądro atomowe w tzw. tarczy. Pełny opis uwzględniający ten fakt możliwy jest dopiero w relatywistycznej mechanice kwantowej.

Choć na pierwszy rzut oka wydaje się, że rozpraszanie cząstki na pewnym potencjale powinno być opisywane przy pomocy równania Schrödingera zależnego od czasu, to w praktyce stosuje się równoważny opis stacjonarny. Odpowiada to założeniu, że z nieskończoności nadbiega na zlokalizoawny potencjał ciągły strumień cząstek. W przypadku jednowymiarowym cząstki te z pewnym prawdopodobieństwem odbijają się od potencjału oraz przechodzą „na drugą” stronę. Mamy więc do czynienia jeszcze z dwoma strumieniami: odbitym i przechodzącym. Zakładając, że potencjał jest zlokalizowany wokół $x=0$ funkcje falowe dla $x\ll 0$ lub $x\gg 0$ opisywane są przez fale płaskie. Funkcja falowa cząstki padającej (z lewa na prawo)

$$\Psi_p(x)=A\,e^{-iEt/\hbar}e^{+ikx}\ \text{dla}\ x\ll 0 \tag{12.19}$$

Funkcja falowa stanu końcowego: odbicie i przejście przez potencjał

$$\begin{aligned}\Psi_k(x) &= B\,e^{-iEt/\hbar}e^{-ikx}\ \text{dla}\ x\ll 0\\ &+ C\,e^{-iEt/\hbar}e^{+ikx}\ \text{dla}\ x\gg 0.\end{aligned} \tag{12.20}$$

W podejściu stacjonarnym musimy zatem rozwiązać równanie Schrödingera z warunkami brzegowymi

$$\begin{aligned}\psi(x) &= A\,e^{+ikx}+B\,e^{-ikx}\ \text{dla}\ x\ll 0\\ \psi(x) &= C\,e^{+ikx}\ \text{dla}\ x\gg 0.\end{aligned} \tag{12.21}$$

Zauważmy, że energia jest tu zachowana, nie zostaje ona przekazana „tarczy”, stąd to samo k we wszystkich kawałkach funkcji falowej.

Warunki (12.21) potraktujemy jako warunki brzegowe dla równania Schrödingera opisujące cząstkę o masie m o dodatniej energii

$$E=\frac{k^2}{2m\hbar^2}, \tag{12.22}$$

które wygodnie zapisać w postaci (w dowolnej liczbie wymiarów):

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{r})\psi(\vec{r}). \tag{12.23}$$

Sens fizyczny współczynników A, B i C można odczytać rozważając gęstość prądu $S(x)$ z równania ciągłości

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} = 0 \tag{12.24}$$

$$S(x) = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*(x)\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - \psi(x)\frac{\partial\psi^*(x)}{\partial x}\right) \tag{12.25}$$

dla $x \ll 0$

$$S(x) = -\frac{i\hbar}{2m}\left(|A|^2\, ik - |B|^2\, ik\right) = \frac{p}{2m}\left(|A|^2 - |B|^2\right) = v\left(|A|^2 - |B|^2\right) \tag{12.26}$$

i dla $x \gg 0$

$$S(x) = v\,|C|^2\,, \tag{12.27}$$

gdzie v jest prędkością cząstki. Interpretacji poddają się jedynie stosunki

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2,\ T = \left|\frac{C}{A}\right|^2 \tag{12.28}$$

określane jako współczynniki odbicia (R) i przejścia (T). Jak widać absolutna normalizacja jest nieistotna. Wygodna „norma” $A = 1/\sqrt{v}$, wówczas padający strumień wynosi 1.

Powyższe wzory nie stosują się, jeżeli potencjał po lewej i po prawej stronie zmierza asymptotycznie do różnych wartości (np. „schodek”). Wówczas:

$$k_L = \sqrt{\frac{2m(E - V_L)}{\hbar^2}},\ k_P = \sqrt{\frac{2m(E - V_P)}{\hbar^2}} \tag{12.29}$$

i mamy dla $x \ll 0$

$$S(x) = \frac{\hbar k_L}{2m}\left(|A|^2 - |B|^2\right) \tag{12.30}$$

oraz dla $x \gg 0$

$$S(x) = \frac{\hbar k_P}{2m}\,|C|^2\,. \tag{12.31}$$

Wówczas współczyniki przejścia jest zmodyfikowany

$$T = \frac{k_P^2}{k_L^2}\left|\frac{C}{A}\right|^2$$

Przejście nad potencjałem i tunelowanie.