

Rozdział 4

Równanie Schrödingera

Równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej określającym tzw. dynamikę. Zada-je ono (przy odpowiednio dobranym warunku początkowym) ewolucję funkcji falowej opisującej stan układu fizycznego. Przejdziemy teraz dyskusji różnorodnych, a bardzo ważnych, wniosków płynących z równania Schrödingera, które zapiszemy w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \quad (4.1)$$

gdzie \hat{H} jest hamiltonianem – hermitowskim operatorem odpowiadającym energii układu fizycznego. Będziemy starać się prowadzić dość ogólne rozważania, więc nie precyzujemy jaka jest konkretna postać operatora \hat{H} . Posługiwać się będziemy tutaj tylko jednym wektorem \vec{r} – argumentem funkcji falowej. Intuicyjnie więc mamy przed oczami układ fizyczny złożony po prostu z jednej cząstki. Możemy jednak uważać, że \vec{r} symbolizuje zbiór położeń, a $d\vec{r}$ oznacza odpowiedni element wielowymiarowej (dla wielu cząstek) objętości. Dlatego też rozważania nasze można łatwo uogólnić, wobec czego twierdzimy, że odnoszą się one do ogólnego (choć na razie bliżej nieokreślonego) układu fizycznego.

4.1 Zachowanie normy wektora stanu – funkcji falowej

Dyskutując probabilistyczną interpretację funkcji falowej wprowadziliśmy pojęcia gęstości i prądu prawdopodobieństwa (por. definicje (2.38) i (2.44)). Co więcej, biorąc pod uwagę równanie Schrödingera dla jednej cząstki wyprowadziliśmy równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa (2.45), a także wykazaliśmy, że norma funkcji falowej jest stała w czasie (patrz (2.48)). Wykażemy teraz fakt ogólniejszy. Równanie Schrödingera z dowolnym hamiltonianem zachowuje normę funkcji falowej, to jest

$$\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \text{const.}, \quad (4.2)$$

czyli norma $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2$ nie zależy od czasu. Dowolna funkcja falowa (stan układu fizycznego) raz unormowana do jedności (na przykład w chwili początkowej), pozostaje unormowana w dowolnej innej chwili czasu. Pokażemy, że jest to konsekwencją hermitowskości hamiltonianu. Aby wykazać to stwierdzenie, rozważymy sprzężone równanie Schrödingera, tj. równanie hermitowsko sprzężone do (4.1):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) = \hat{H}^\dagger \psi^*(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi^*(\vec{r}, t) \quad (4.3)$$

bo \hat{H} – hermitowski. Nie ma znaczenia, czy \hat{H} jest jawnie zależny od czasu, czy też nie. Badamy teraz pochodną kwadratu normy. Korzystamy z reguł różniczkowania oraz z równań (4.1) i (4.3).

Otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 &= \int d^3r \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \left[(\hat{H}\psi^*) \psi - \psi^* (\hat{H}\psi) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\langle \hat{H}\psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H}\psi \rangle \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\langle \psi | \hat{H}^\dagger \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H}\psi \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

gdzie, w przedostatnim kroku skorzystaliśmy z hermitowskości \hat{H} i z definicji iloczynu skalarnego, zaś w ostatnim, z reguł sprzęgania hermitowskiego. Ponieważ zaś $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$, więc sprzężenie w ostatnim wzorze nie ma znaczenia. W ten sposób dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = 0. \quad (4.5)$$

A zatem

$$\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \text{const.} = \|\psi(\vec{r}, t_0)\|^2, \quad (4.6)$$

czyli unormowana funkcja falowa ewoluująca zgodnie z równaniem Schrödingera pozostaje zawsze unormowana. Dzięki temu możemy łatwo utrzymać probabilistyczną interpretację funkcji falowej. Stwierdzenie to odzwierciedla fakt, że cząstki nie giną, więc prawdopodobieństwo ich znalezienia w całej dostępnej przestrzeni jest zawsze równe 1, co wydaje się być intuicyjnie oczywiste.

Z faktu zachowania normy funkcji falowej nie wynika, że lokalna gęstość prawdopodobieństwa $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest też stała (pamiętajmy, że \vec{r} symbolizuje, o ile to potrzebne, zbiór położeń wielu (kilku) cząstek). Wręcz odwrotnie, spodziewamy się, że skoro cząstka może się poruszać, to prawdopodobieństwo znalezienia jej w różnych częściach dostępnego obszaru będzie się w czasie zmieniać. Innymi słowy, prawdopodobieństwo "przelewa" się z jednego podobszaru do drugiego. W przypadku jednej cząstki ilustruje to prawo zachowania prądu prawdopodobieństwa (2.45) lub (2.46). Uogólnienia tego prawa na przypadek wielu cząstek nie będziemy badać. Poprzestaniemy na wynikach dla jednej cząstki, a zatem nie ma potrzeby powtarzać rozważań z rozdziału 2.

4.2 Równanie Schrödingera dla układu konserwatywnego

Układ fizyczny nazywamy konserwatywnym (lub zachowawczym) jeśli jego hamiltonian nie zależy od czasu. W takim wypadku, za pomocą zasady odpowiedniości można dość łatwo skonstruować hamiltonian. Jeśli tylko znamy hamiltonian klasyczny H_{kl} jako funkcję kanonicznych położeń i pędów, to hamiltonian kwantowo-mechaniczny będzie postaci

$$\hat{H} = H_{kl}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}) = H_{kl}(\vec{r}, -i\hbar\nabla), \quad (4.7)$$

czyli będzie tą samą funkcją operatorów położenia i pędu. Oczywiście, w myśl naszej umowy, operatory $\hat{\mathbf{R}}$ oraz $\hat{\mathbf{P}}$ mogą oznaczać odpowiednie rodziny, na przykład numerowane indeksami odpowiadającymi cząstkom tworzącym badany układ fizyczny.

Jak wiemy z dyskusji w rozdziale 2 (patrz (2.49) – (2.56)) funkcja falowa układu, którego hamiltonian nie zależy od czasu wyraża się jako iloczyn

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(\vec{r}), \quad (4.8)$$

w którym zmienne przestrzenne i czas są rozseparowane, zaś E oznacza energię układu. Funkcja $\varphi(\vec{r})$ jest niezależna od czasu, spełnia równanie

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}), \quad (4.9)$$

i musi być unormowana $\|\varphi\| = 1$. Równanie powyższe jest zagadnieniem własnym dla operatora Hamiltona $\hat{H} = H(\vec{r}, -i\hbar\nabla)$. Równanie to nazwalismy stacjonarnym równaniem Schrödingera. Funkcję falową (stan kwantowo-mechaniczny) $\psi(\vec{r}, t)$ określony równaniem (4.8) nazwiemy stanem stacjonarnym.

Konkretna postać równania (4.9) oczywiście zależy od postaci hamiltonianu, a więc od tego z jakim układem fizycznym mamy do czynienia. W dalszym ciągu wykładu (i ćwiczeń) rozważymy cały szereg różnorodnych przykładów układów konserwatywnych (z hamiltonianem niezależnym jawnie od czasu), dla których będziemy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera, tj. zagadnienie własne dla odpowiedniego hamiltonianu. Tutaj zaś przedstawimy pewne ogólne własności stacjonarnego równania Schrödingera.

Twierdzenie 4.1 *Jeśli stan układu zachowawczego jest stanem stacjonarnym, to wartość oczekiwana energii jest stała w czasie. To znaczy*

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \text{const.} = E, \quad \text{dla stanu stacjonarnego } \psi(\vec{r}, t). \quad (4.10)$$

Dowód. Ponieważ układ jest z założenia konserwatywny, więc hamiltonian nie zależy od czasu. Na mocy (4.8) mamy więc

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \int d^3r \, \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3r \, e^{iE(t-t_0)/\hbar} \varphi^*(\vec{r}) \hat{H} e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(\vec{r}) \\ &= \int d^3r \, \varphi^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.11)$$

bowiem człony wykładnicze się znoszą. Widzimy więc, że wartość oczekiwana energii nie zależy od czasu, a więc jest stała. Co więcej, na mocy (4.9) mamy $\hat{H}\varphi = E\varphi$, skąd już wynika druga część tezy. ■

4.2.1 Ewolucja w czasie dla stanu stacjonarnego

Przedyskutujemy nieco dokładniej rozwiązanie równania Schrödingera (2.24) dla układu zachowawczego. Pełne rozwiązanie równania różniczkowego pierwszego rzędu względem czasu wymaga znajomości warunku początkowego

$$\psi(\vec{r}, t_0) \equiv \psi_0(\vec{r}), \quad (4.12)$$

w którym unormowaną do jedności funkcję $\psi_0(\vec{r})$ przyjmujemy za znaną. Naszym celem będzie zbadanie postaci funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$ dla chwil czasu $t > t_0$. Załóżmy, że znamy rozwiązania zagadnienia własnego dla hamiltonianu, tzn. umiemy znaleźć zbiór funkcji $\{u_{n\alpha}\}$ i energii własnych $\{E_n\}$ takich, że spełnione jest równanie

$$\hat{H} u_{n\alpha}(\vec{r}) = E_n u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (4.13)$$

gdzie dodatkowy indeks α uwzględnia możliwość degeneracji. Funkcje własne hamiltonianu (obserwabi – operatora hermitowskiego) tworzą bazę w przestrzeni funkcji falowych badanego układu i spełniają relacje ortonormalności i zupełności

$$\langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_n \sum_{\alpha} u_{n\alpha}^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (4.14)$$

Dowolny stan układu opisany funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$ może być rozłożony w bazie

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (4.15)$$

przy czym cała informacja o zależności od czasu jest zawarta we współczynnikach $c_{n\alpha}(t)$. Opis zależności stanu układu od czasu sprowadza się więc do znalezienia tych współczynników. Aby je obliczyć podstawiamy rozkład (4.15) do równania Schrödingera (4.1). Korzystając z liniowości operatora \hat{H} otrzymujemy

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} u_{n\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) \hat{H} u_{n\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (4.16)$$

Mnożymy teraz obustronnie przez $u_{m\beta}^*(\vec{r})$

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} u_{m\beta}^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) u_{m\beta}^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}). \quad (4.17)$$

Całkujemy obie strony po d^3r w całej przestrzeni (obliczamy więc iloczyny skalarne)

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle. \quad (4.18)$$

Korzystamy z relacji ortonormalności (4.14)

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} \delta_{mn} \delta_{\beta\alpha} = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) \delta_{mn} \delta_{\beta\alpha}. \quad (4.19)$$

Wykonując sumowanie otrzymujemy równanie ruchu dla współczynników $c_{n\alpha}(t)$:

$$\frac{d c_{m\beta}(t)}{dt} = - \frac{i E_n}{\hbar} c_{m\beta}(t). \quad (4.20)$$

Zwróćmy uwagę, że równanie to możemy otrzymać od razu z (4.16) odwołując się do jednoznaczności przedstawienia wektorów (funkcji) w bazie. Całkowanie równania (4.20) jest bardzo proste (zmienne się rozdziela). W rezultacie otrzymujemy

$$c_{m\beta}(t) = c_{m\beta}(t_0) e^{-i E_n (t-t_0)/\hbar}. \quad (4.21)$$

Wstawiamy teraz wynik (4.21) do rozkładu (4.15) i mamy

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) e^{-i E_n (t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}). \quad (4.22)$$

Współczynniki $c_{n\alpha}(t_0)$ oczywiście zależą od warunku początkowego (4.12), który jest dany. Nie trudno jest więc je wyliczyć. Bierzemy wyrażenie (4.22) dla chwili początkowej

$$\psi_0(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, t_0) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) u_{n\alpha}(\vec{r}). \quad (4.23)$$

Mnożymy obustronnie z lewej przez $u_{m\beta}^*(\vec{r})$, obliczamy iloczyny skalarne (całkujemy) i korzystamy z ortonormalności funkcji własnych hamiltonianu

$$\langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = c_{m\beta}(t_0). \quad (4.24)$$

Obliczone w ten sposób współczynniki podstawiamy do (4.22):

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle e^{-i E_n (t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (4.25)$$

co stanowi poszukiwane rozwiązanie równania Schrödingera dla układu konserwatywnego. Widzimy więc, że uzyskane rozwiązanie jest kombinacją liniową wyrażeń typu (4.8). Oczywiście ogólne rozwiązanie musi być, zgodnie z zasadą superpozycji wynikającą z liniowości równania Schrödingera, kombinacją liniową rozwiązań szczególnych.

Uzyskane wyniki pozwalają nakreślić procedurę rozwiązywania równania Schrödingera dla układów zachowawczych (z hamiltonianem niezależnym jawnie od czasu).

1. Rozwiązujemy stacjonarne równanie Schrödingera (4.13), czyli zagadnienie własne dla operatora Hamiltona. Znajdujemy więc wartości (energje) własne i odpowiednie funkcje własne tworzące bazę w przestrzeni funkcji falowych układu.
2. Rozkładamy stan początkowy w bazie stanów własnych, tj. obliczamy współczynniki wzdług wzoru (4.24).
3. Konstruujemy funkcję falową dla $t > t_0$ na podstawie relacji (4.22) lub (4.25).

Podkreślmy, że kluczową rolę odgrywa tu pierwszy punkt. Jest on zresztą zazwyczaj technicznie najtrudniejszy.

4.2.2 Normowanie stacjonarnej funkcji falowej (4.25)

Udowodniliśmy już, że równanie Schrödingera zachowuje normę funkcji falowej i to niezależnie od tego czy hamiltonian jest, czy też nie jest funkcją czasu. Mimo to, zrobimy proste ćwiczenie rachunkowe, w którym wykażemy, że funkcja falowa (4.25) jest rzeczywiście unormowana. Istotnie, z definicji normy

$$\begin{aligned}
 \|\psi\|^2 &= \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} d^3r \left[\sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}) \right]^* \\
 &\quad \times \left[\sum_{m,\beta} \langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\vec{r}) \right] \\
 &= \sum_{n,\alpha} \sum_{m,\beta} \langle \psi_0 | u_{n\alpha} \rangle e^{-i(E_n-E_m)(t-t_0)/\hbar} \langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle \int_{\mathcal{V}} d^3r u_{n\alpha}^*(\vec{r}) u_{m\beta}(\vec{r}) \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

Całka w ostatniej linii to po prostu iloczyn skalarny $\langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$ (ortonormalność funkcji bazy). Wykonując więc sumowania po m i β widzimy, że w czynniku wykładniczym energie się znoszą. W ten sposób mamy

$$\begin{aligned}
 \|\psi\|^2 &= \sum_{n,\alpha} \langle \psi_0 | u_{n\alpha} \rangle \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle \\
 &= \sum_{n,\alpha} \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi_0^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}) \int_{\mathcal{V}} d^3x u_{n\alpha}^*(\vec{x}) \psi_0(\vec{x}) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} d^3r \int_{\mathcal{V}} d^3x \psi_0^*(\vec{r}) \left[\sum_{n,\alpha} u_{n\alpha}^*(\vec{x}) u_{n\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_0(\vec{x}) \\
 &= \int_{\mathcal{V}} d^3r \int_{\mathcal{V}} d^3x \psi_0^*(\vec{r}) \delta(\vec{x} - \vec{r}) \psi_0(\vec{x}), \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z warunku zupełności funkcji tworzących bazę. Dalsze kroki są już trywialne

$$\|\psi\|^2 = \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{r}) = 1, \quad (4.28)$$

bowiem początkowa funkcja falowa jest, z założenia, unormowana. Pokażemy później, wprowadzając tzw. notację Diraca, jak można wykonać analogiczne rachunki w sposób niemalże automatyczny.

4.2.3 Stan początkowy – stan własny hamiltonianu

Rozważmy teraz pewien szczególny przypadek. Niech stan początkowy $\psi(\vec{r}, t_0) = \psi_0(\vec{r})$ będzie jednym ze stanów własnych hamiltonianu odpowiadającym energii E_n . W wypadku, gdy E_n jest g_n -krotnie zdegenerowane, to $\psi_0(\vec{r})$ kombinacją liniową

$$\psi_0(\vec{r}) = \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (4.29)$$

bowiem wszystkie $u_{n\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, g_n$) odpowiadają tej samej (g_n -krotnie zdegenerowanej) wartości własnej energii. Na mocy relacji (4.25) stan układu dla dowolnego $t > t_0$

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{m,\beta} \langle u_{m\beta} | \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha} \rangle e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\vec{r}) \\ &= \sum_{m,\beta} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\vec{r}) \\ &= \sum_{m,\beta} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \delta_{m\alpha} \delta_{\beta\alpha} e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\vec{r}) \\ &= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha}(\vec{r}) = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \psi_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (4.30)$$

A więc oba stany: początkowy $\psi_0(\vec{r})$ i końcowy $\psi(\vec{r}, t)$ różnią się tylko globalnym (niezależnym od położenia \vec{r}) czynnikiem fazowym. Różnica ta nie ma żadnego znaczenia fizycznego. Stan początkowy i końcowy niosą dokładnie tę samą informację. Dlatego też stany stacjonarne (stany własne hamiltonianu) są tak nazwane. Ponadto widzimy tutaj jak istotne jest rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu (stacjonarnego równania Schrödingera).

Co więcej, w rozważanym stanie gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} jest niezależna od czasu. Istotnie, z (4.30) mamy od razu

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_0(\vec{r})|^2, \quad (4.31)$$

bo czynnik wykładniczy ma moduł równy jedności.

Rozważmy jeszcze wartość oczekiwaną obserwabli $\hat{A} = \hat{A}(\vec{r}, \vec{p})$ niezależnej jawnie od czasu dla układu znajdującego się w stanie stacjonarnym (4.30) – stanie własnym hamiltonianu (energii). Bezpośrednio z definicji mamy

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int_V d^3r \psi_0^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_0(\vec{r}) = \langle \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle = \langle A \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Wnioskujemy więc, że dla układu w stanie własnym hamiltonianu wartości oczekiwane niezależnych od czasu obserwabli są także od czasu niezależne.

4.2.4 Uwagi o zachowaniu energii

Z powyższych rozważań wynika, że stan własny hamiltonianu (dla układu konserwatywnego) w wyniku ewolucji czasowej pozostaje stanem własnym odpowiadającym tej samej energii. Możemy więc powiedzieć, że energia jest zachowana.

Inne spojrzenie na uzyskane rezultaty jest następujące. W chwili początkowej t_0 mierzymy energię układu. Otrzymujemy jedną z wartości własnych, np. E_n . Po pomiarze, stan układu (funkcja falowa) redukuje się do stanu własnego energii (o postaci typu (4.29)). Jest to stan stacjonarny, którego ewolucja w czasie polega na pojawieniu się fizycznie nieistotnego czynnika fazowego. Ponowny pomiar energii da ten sam wynik, czyli energia układu jest stała.

Oczywiście w obecności oddziaływań zewnętrznych lub oddziaływania zależnego od czasu sytuacja się komplikuje. Do dyskusji takich zagadnień wrócimy w dalszych częściach wykładu.

4.3 Ewolucja wartości oczekiwanej obserwabli

4.3.1 $\langle A \rangle_t$ – liczbowa funkcja czasu

Niech \hat{A} będzie operatorem hermitowskim (obserwabłą) odpowiadającym pewnej wielkości fizycznej. Stan układu opisany jest funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$ spełniającą równanie Schrödingera (4.1) lub równanie sprzężone (4.3). Podkreślmy, że rozważana wielkość fizyczna może (ale nie musi) być jawną funkcją czasu. Powstaje wówczas pytanie jak zależy od czasu wartość oczekiwana

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t). \quad (4.33)$$

Ważne jest zrozumienie, że $\langle A \rangle_t$ jest liczbową funkcją czasu, z czego zdaje sprawę umieszczony u dołu indeks t .

Przyjmijmy, że $A_{kl}(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl}, t)$ jest pewną klasyczną wielkością charakteryzującą układ fizyczny (np. cząstkę bezspinową). W mechanice klasycznej \vec{r}_{kl} i \vec{p}_{kl} są funkcjami czasu, ich ewolucję rządzą hamiltonowskie równania ruchu. A więc klasyczna wielkość $A(\vec{r}, \vec{p}, t)$ zależy od czasu w sposób niejawny (uwikłany) poprzez \vec{r} i \vec{p} , a także jawnie, na co wskazuje jej trzeci argument.

Przechodzimy teraz do mechaniki kwantowej, według zasady odpowiedniości

$$A(\vec{r}, \vec{p}, t) \longrightarrow \hat{A}(\vec{r}, -i\hbar\nabla, t). \quad (4.34)$$

Operatory położenia i pędu od czasu nie zależą (tzw. obraz Schrödingera). Cała zależność od czasu siedzi w trzecim argumentcie. Przy obliczaniu wartości oczekiwanej według (4.33) dodatkowa zależność od czasu wchodzi poprzez odpowiednią zależność funkcji falowej $\psi(t)$. Otrzymana całka względem d^3r jest oczywiście niezależna od \vec{r} , daje ona liczbę zależną od czasu. A zatem $\langle A \rangle_t$ jest funkcją czasu, tj. dla dowolnego t jest liczbą. Wyjątkiem jest sytuacja (por. (4.32)), gdy $\psi(\vec{r}, t)$ jest stanem własnym hamiltonianu, a obserwabla \hat{A} nie zależy jawnie od czasu. Jeżeli jednak $\hat{A} = \hat{A}(t)$ (obserwabla jest funkcją czasu), to wartość oczekiwana $\langle A \rangle_t$ jest funkcją czasu nawet wtedy, gdy stan ψ jest stanem własnym energii.

4.3.2 Równanie ruchu dla $\langle A \rangle_t$

Aby odpowiedzieć na postawione powyżej pytanie, szukamy równania ruchu mówiącego jak zachowuje się wartość oczekiwana $\langle A \rangle_t$ jako funkcja czasu. Ponieważ jest to funkcja tylko t , więc różniczkując równanie (4.33) dostajemy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t &= \frac{\partial}{\partial t} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int d^3r \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

W środkowym składniku dopuściliśmy, że operator \hat{A} może jawnie zależeć od czasu. Posługując się równaniem Schrödingera (4.1) i równaniem sprzężonym (4.3) eliminujemy pochodne czasowe

funkcji falowej

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \int d^3r \left[-\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi^*) \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{A} (\hat{H}\psi) \right]. \quad (4.36)$$

Drugi człon to po prostu wartość oczekiwana pochodnej czasowej operatora \hat{A} . Zapisując powyższe wyrażenie nieco formalniej mamy

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H}\psi | \hat{A}\psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A}\hat{H}\psi \rangle. \quad (4.37)$$

Przerzucając w drugim członie hamiltonian z lewego składnika iloczynu skalarnego do prawego, korzystamy z jego hermitowskości

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{H}\hat{A}\psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A}\hat{H}\psi \rangle, \quad (4.38)$$

a następnie łączymy dwa ostatnie składniki otrzymując

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | \psi \rangle. \quad (4.39)$$

Widzimy, że ostatni człon to po prostu wartość oczekiwana komutatora, wobec tego piszemy poszukiwane równanie ruchu w postaci

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right\rangle. \quad (4.40)$$

Ostatni składnik jest obecny tylko wtedy, gdy obserwabla \hat{A} jest jawnie zależna od czasu. Zwróćmy też uwagę, że w tym wyprowadzeniu nie zakładaliśmy, że hamiltonian \hat{H} jest od czasu niezależny.

Pożytek z równania (4.40) jest w praktycznych obliczeniach na ogół mały. Wynika to stąd, że do obliczenia jego prawej strony potrzebne nam są dwie wartości oczekiwane

$$\begin{aligned} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle &= \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle, \\ \left\langle \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right\rangle &= \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} | \psi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Aby policzyć te wartości oczekiwane musimy znać $|\psi(t)\rangle$ – rozwiązania równania Schrödingera. Możemy wówczas bezpośrednio obliczyć $\langle A \rangle_t$ ze wzoru (4.33). Nie ma wtedy potrzeby budowania wzoru (4.40), a następnie jego całkowania.

Mimo to relacja (4.40) ma zastosowania formalno-teoretyczne, pozwalające omówić ważne aspekty mechaniki kwantowej.

- Dla obserwabli niezależnej jawnie od czasu drugi składnik wyrażenia (4.40) znika, a zatem pozostaje równanie

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle. \quad (4.42)$$

Jeżeli więc obserwabla \hat{A} komutuje z hamiltonianem, to jest stałą ruchu. Mamy więc następujące stwierdzenie

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0 \\ [\hat{A}, \hat{H}] = 0 \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = 0, \\ \langle A \rangle_t = \text{const.} \end{array} \right\}. \quad (4.43)$$

W szczególności, w układach fizycznych, których hamiltonian nie zależy jawnie od czasu energia jest zachowana.

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0, \quad \implies \quad E = \text{const.}, \quad (4.44)$$

co wykazaliśmy (inną metodą) już uprzednio. Warto w tym miejscu przypomnieć, że w mechanice klasycznej stałą ruchu jest wielkość fizyczna, której nawiasy Poissona z hamiltonianem znikają (zerują się). Przy kwantowaniu nawiasy Poissona przechodzą w komutatory, więc stwierdzenie (4.43) możemy uznać za kwantowo-mechaniczny odpowiednik twierdzenia mechaniki klasycznej.

- Relacja (4.40) jest przydatna do wyprowadzenia tzw. równań Ehrenfesta. Równania te pozwalają wyjaśnić sposób przejścia od mechaniki kwantowej do klasycznej.

4.4 Twierdzenie Ehrenfesta

4.4.1 Wyprowadzenie równań Ehrenfesta

Rozważmy cząstkę bezspinową poruszającą się w polu o potencjale (energii potencjalnej) $V(\vec{r})$. Oczywiście jej hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (4.45)$$

Zastosujemy wyżej omawiany formalizm do operatorów położenia i pędu $\hat{\mathbf{R}}$ oraz $\hat{\mathbf{P}}$ cząstki. Żaden z tych operatorów nie zależy jawnie od czasu, wobec czego, na mocy (4.40) otrzymujemy równania ruchu dla wartości oczekiwanych

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle_t = \langle [\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] \rangle, \quad (4.46a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle_t = \langle [\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] \rangle. \quad (4.46b)$$

Wartości oczekiwane obliczamy dla pewnego stanu $|\psi\rangle$ układu, nie ma jednak tutaj konieczności dokładniejszego precyzowania tego stanu. Aby wykorzystać równania ruchu (4.46b) musimy obliczyć występujące w nich komutatory. Pierwszy z nich to

$$[\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}^2] + [\hat{\mathbf{R}}, V(\vec{r})]. \quad (4.47)$$

Drugi komutator znika, bo działanie operatora położenia i jego funkcji polega na mnożeniu funkcji falowej, a takie działania są przemienne. Wobec tego, pisząc zgodnie z (3.97) $\hat{\mathbf{R}} = \vec{r}$, otrzymujemy

$$\begin{aligned} [\vec{r}, \hat{H}] &= \frac{1}{2m} [\vec{r}, \hat{\mathbf{P}}^2] = \frac{1}{2m} [\vec{e}_k \hat{x}_k, \hat{P}_n \hat{P}_n] \\ &= \frac{\vec{e}_k}{2m} \{ [\hat{x}_k, \hat{P}_n] \hat{P}_n + \hat{P}_n [\hat{x}_k, \hat{P}_n] \} = \frac{\vec{e}_k}{2m} (i\hbar \delta_{kn} \hat{P}_n + i\hbar \delta_{kn} \hat{P}_n) \\ &= \frac{i\hbar}{m} \vec{e}_k \hat{P}_k = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{P}}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Przechodzimy teraz do obliczeń komutatora operatora pędu i hamiltonianu, potrzebnego w (4.46b). Niech $\psi(\vec{x})$ oznacza dowolną funkcję falową badanej cząstki, wówczas mamy

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] \psi(\vec{r}) &= [\hat{\mathbf{P}}, V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = -i\hbar \vec{e}_k [\nabla_k, V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) \\ &= -i\hbar \vec{e}_k \{ \nabla_k (V(\vec{r}) \psi(\vec{r})) - V(\vec{r}) \nabla_k \psi(\vec{r}) \} \\ &= -i\hbar \vec{e}_k (\psi(\vec{r}) \nabla_k V(\vec{r}) + V(\vec{r}) \nabla_k \psi(\vec{r}) - V(\vec{r}) \nabla_k \psi(\vec{r})). \end{aligned} \quad (4.49)$$

Drugi i trzeci składnik wzajemnie się znoszą, a zatem wobec dowolności funkcji falowej $\psi(\vec{x})$ otrzymujemy

$$[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] = -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \nabla_k V(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \nabla V(\vec{\mathbf{r}}). \quad (4.50)$$

Wykorzystując obliczone komutatory (4.48) i (4.50) w równaniach (4.46), po skróceniu czynników $i\hbar$ dostajemy

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle_t = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle_t, \quad (4.51a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{p}} \rangle_t = - \langle \nabla V(\vec{\mathbf{r}}) \rangle. \quad (4.51b)$$

Powyższe równania stanowią treść tzw. twierdzenia Ehrenfesta. Są to kwantowo-mechaniczne równania ruchu dla wartości oczekiwanych położenia i pędu cząstki (bezsponowej) poruszającej się w polu o potencjale $V(\vec{x})$.

Równania (4.51) są bardzo podobne do klasycznych równań ruchu cząstki

$$\frac{d}{dt} \vec{x}_{kl}(t) = \frac{1}{m} \vec{p}_{kl}(t), \quad (4.52a)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_{kl}(t) = - \text{grad } V(\vec{x}) = \vec{\mathbf{F}}_{kl}, \quad (4.52b)$$

gdzie $\vec{\mathbf{F}}_{kl}$ jest klasyczną siłą działającą na cząstkę. Analogia pomiędzy równaniami (4.51) i (4.52) jest ewidentna, lecz wymaga starannej dyskusji.

4.4.2 Dyskusja. Granica klasyczna

Założmy, że $\psi(\vec{x}, t)$ przedstawia pewien pakiet falowy opisujący rozważaną cząstkę. Wówczas wartość oczekiwaną $\langle \vec{x}(t) \rangle$ nazwiemy centrum pakietu. Zbiór położzeń $\{\langle \vec{x}(t) \rangle\}$ sparametryzowany czasem t stanowi wówczas trajektorię, wzdłuż której porusza się centrum pakietu. Podkreślimy, że nie mówimy tu o trajektorii cząstki, ale o pakiecie, który nieodzownie ma pewne rozmycie. Jeżeli szerokość przestrzenna pakietu jest mała w porównaniu ze wszelkimi innymi odległościami istotnymi dla badanego układu, to położenie pakietu jest dobrze określone (choć tylko w pewnym przybliżeniu) przez położenie jego centrum. W takiej granicy nie ma istotnej różnicy pomiędzy opisami klasycznym, a kwantowo-mechanicznym.

Powstaje jednak wtedy pytanie, czy ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki klasycznej? Równanie (4.51a) stwierdza, że prędkość pakietu (jego środka) jest równa średniemu pędowi podzielonemu przez masę cząstki. A więc lewa strona równania (4.51b) może być interpretowana jako $m \cdot d^2 \langle \vec{x}(t) \rangle / dt^2$. Odpowiedź na postawione pytanie byłaby pozytywna, jeśli prawa strona (4.51b) byłaby równa klasycznej sile

$$\vec{\mathbf{F}}_{kl} = - \text{grad } V(\vec{x}) \Big|_{\vec{x} = \langle \vec{x} \rangle} \quad (4.53)$$

a więc gradientowi energii potencjalnej wziętemu w centrum pakietu. Jednakże prawa strona równania (4.51b) jest równa średniej sile, uśrednionej po całym pakiecie. Na ogół zaś średnia siła

$$\langle \text{grad } V(\vec{x}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{x}, t) [\nabla V(\vec{x})] \psi(\vec{x}, t) \neq \text{grad } V(\vec{x}) \Big|_{\vec{x} = \langle \vec{x} \rangle}, \quad (4.54)$$

bowiem inaczej mówiąc, średnia wartość funkcji na ogół nie jest równa wartości funkcji obliczonej dla średniej wartości jej argumentu. Wnioskujemy więc, że ściśle rzecz biorąc odpowiedź na

postawione pytanie jest negatywna: w ogólnym przypadku ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki kwantowej, a **NIE** klasycznej.

Uzyskane wyniki pozwalają na dalszą, choć już przybliżoną dyskusję. W relacji (4.54) równość nie zachodzi. Jednakże możemy lewą część (4.54) zapisać w postaci

$$\langle \text{grad } V(\vec{x}) \rangle = \int d^3r |\psi(\vec{x}, t)|^2 \nabla V(\vec{x}). \quad (4.55)$$

Jeżeli więc funkcja $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ jest ostro wypikowana w okolicach $\langle \vec{x} \rangle$, tzn. $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ szybko zmienia się w obszarze, gdzie $\nabla V(\vec{x})$ jest wolnozmienny (innymi słowy, jeżeli w okolicach $\langle \vec{x} \rangle$ wyrażenie $\text{grad } V(\vec{x})$ jest praktycznie stałe), to możemy powyższą całkę przybliżyć wzorem

$$\begin{aligned} \langle \text{grad } V(\vec{x}) \rangle &\approx \nabla V(\vec{x}) \Big|_{\vec{x} = \langle \vec{x} \rangle} \int d^3r |\psi(\vec{x}, t)|^2 \\ &= \text{grad } V(\vec{x}) \Big|_{\vec{x} = \langle \vec{x} \rangle}, \end{aligned} \quad (4.56)$$

ze względu na normowanie funkcji (pakietu) falowej.

W granicy makroskopowej (klasycznej) długość fali de Broglie'a λ_B , związanej z rozważaną cząstką, jest znacznie mniejsza niż odległości na jakich $V(\vec{x})$ zmienia się w istotny sposób. Rozmiary pakietu falowego są zazwyczaj rzędu kilku λ_B , więc relacja (4.56) jest dobrym przybliżeniem. W takim przypadku ruch pakietu falowego jest w dobrym przybliżeniu klasyczny i odpowiada ruchowi cząstki klasycznej o masie m w polu o potencjale $V(\vec{x})$.

Wynik ten jest bardzo ważny, bowiem pozwala wykazać, że równania mechaniki klasycznej wynikają z równania Schrödingera w określonej sytuacji granicznej, która jest dobrze spełniona dla zdecydowanej większości układów makroskopowych.
