Wykład XIV   Mechanika kwantowa

Przybliżenie quasiklasyczne (metoda WKB)[1]

Klasyczne równanie Hamiltona-Jacobiego

Rozważamy pojedynczą cząstkę klasyczna poruszającą się w niezależnym od czasu potencjale. Wówczas energia cząstki E jest stałą ruchu, czyli

$$H(\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t)) = E\,.$$

Ponieważ w równaniu Hamiltona-Jacobiego zmiennymi niezależnymi są składowe położenia cząstki w danej chwili czasu, więc z powyższego równania należy wyeliminować zmienne pędowe. Rozważmy w tym celu działanie, czyli

$$S(t) = \int_0^t dt'\,L(t') = \int_0^t dt'\big(T(t') - V(t')\big),$$

gdzie T i V oznaczają energię kinetyczną i potencjalną cząstki. Skoro $T + V = E$, więc $V = E - T$ i mamy

$$S(t) = \int_0^t dt'\big(2T(t') - E\big) = 2\int_0^t dt' T(t') - Et\,.$$

A zatem $dS = 2T(t)dt - Edt$. Ponieważ $T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$, znajdujemy

$$dS = 2T(t)dt - Edt = m\left(\frac{dx}{dt}dx + \frac{dy}{dt}dy + \frac{dz}{dt}dz\right) - Edt = p_x dx + p_y dy + p_z dz - Edt\,.$$

Dostajemy więc relację $\nabla S = \left(\frac{\partial S}{\partial x},\frac{\partial S}{\partial y},\frac{\partial S}{\partial z}\right) = \mathbf{p}$ i otrzymujemy równanie Hamiltona-Jacobiego $H(\mathbf{r},\nabla S)) = E$, co zapisujemy w jawnej postaci jako

$$\frac{(\nabla S)^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E\,.$$

Cząstka swobodna

Dla cząstki swobodnej ($V = 0$) mamy

$$(\nabla S)^2 = 2mE = \mathbf{p}^2 \quad \Rightarrow \quad S = \mathbf{p}\cdot\mathbf{r} + C\,,$$

gdzie C jest dowolną stałą. Znajdujemy ją jako $C = -Et$ ze wzoru na działanie: $S = 2Tt - Et = \frac{\mathbf{p}^2}{m}t - Et = \mathbf{p}\cdot\frac{\mathbf{p}}{m}t - Et$. Ponieważ $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{p}}{m}t$, ostatecznie mamy

$$\boxed{S = \mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et}$$

[1] Wentzel-Kramers-Brillouin

Równanie Schrödingera

Rozważmy teraz równanie Schrödingera bez czasu

$$\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r}),$$

przyjmując funkcję falową w postaci $\varphi(\mathbf{r})=e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{r})}$. Szukając równania na nieznaną funkcję $S(\mathbf{r})$ obliczamy:

$$\nabla\varphi(\mathbf{r})=\varphi(\mathbf{r})\frac{i}{\hbar}\nabla S(\mathbf{r}),$$

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r})=\nabla\varphi(\mathbf{r})\frac{i}{\hbar}\nabla S(\mathbf{r})+\varphi(\mathbf{r})\frac{i}{\hbar}\nabla^2 S(\mathbf{r})=-\varphi(\mathbf{r})\frac{1}{\hbar^2}(\nabla S(\mathbf{r}))^2+\varphi(\mathbf{r})\frac{i}{\hbar}\nabla^2 S(\mathbf{r}),$$

co daje

$$\boxed{\frac{1}{2m}(\nabla S(\mathbf{r}))^2-\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2 S(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})=E}$$

Widzimy, że w granicy $\hbar\to 0$, dostajemy równanie Hamiltona-Jacobiego, czyli w tej granicy funkcja *S* pokrywa się z klasycznym działaniem.

> Przybliżenie quasiklasyczne polega na poszukiwaniu rozwiązań równania Schrödingera w postaci $\varphi(\mathbf{r})=e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{r})}$ i traktowaniu członu z $\hbar$ równania
>
> $$(\nabla S(\mathbf{r}))^2-i\hbar\nabla^2 S(\mathbf{r})=2m(E-V(\mathbf{r})),$$
>
> jako niewielkie zaburzenie ruchu klasycznego, co pozwala przedstawić funkcję *S* w postaci szeregu $S=S_0+\hbar S_1+\hbar^2 S_2+\ldots$

Cząstka swobodna

Jak wiemy, rozwiązanie swobodnego równania Schrödingera z czasem, ma postać $\psi(t,\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}$, więc funkcja *S* jest wówczas równa klasycznemu działaniu.

Rozwiązania quasiklasyczne równania Schrödingera

Rozważamy jednowymiarowe równanie Schrödingera bez czasu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\varphi(x)=E\varphi(x),$$

z funkcją falową w postaci $\varphi(x)=e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}$, gdzie funkcja $S(x)$ spełnia równanie

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2-i\hbar\frac{d^2S(x)}{dx^2}=2m\bigl(E-V(x)\bigr).$$

Rozwiązania poszukujemy w postaci szeregu $S=S_0+\hbar S_1+\hbar^2 S_2+\ldots$.

Rząd zerowy

W pierwszym kroku pomijamy człon zawierający $\hbar$, co daje równanie na S_0

$$\left(\frac{dS_0(x)}{dx}\right)^2=2m\bigl(E-V(x)\bigr).$$

Jeśli $E\geq V(x)$, wówczas wprowadzamy dodatnią, rzeczywistą funkcję $p(x)\equiv\sqrt{2m\bigl(E-V(x)\bigr)}$ mającą sens wartości bezwglednej klasycznego pędu. Gdy $E<V(x)$, definiujemy dodatnią, rzeczywistą funkcję $\chi(x)\equiv\sqrt{2m\bigl(V(x)-E\bigr)}$. Równanie na S_0 ma wtedy postać

$$\frac{dS_0(x)}{dx}=\begin{cases}\pm p(x), & \text{gdy} \quad E\geq V(x),\\ \pm i\chi(x), & \text{gdy} \quad E<V(x),\end{cases}$$

więc rozwiązania zerowego rzędu równe są

$$S_0(x)=\begin{cases}\pm\int^x dx'\,p(x'), & \text{gdy} \quad E\geq V(x),\\ \pm i\int^x dx'\,\chi(x'), & \text{gdy} \quad E<V(x).\end{cases}$$

Dolne granice całkowania nie są na razie określone. Funkcja falowa ma postać

$$\varphi(x)=e^{\frac{i}{\hbar}S_0(x)}=\begin{cases}A\exp\left[\pm\frac{i}{\hbar}\int^x dx'\,p(x')\right], & \text{gdy} \quad E\geq V(x),\\ B\exp\left[\mp\frac{1}{\hbar}\int^x dx'\,\chi(x')\right], & \text{gdy} \quad E<V(x),\end{cases}$$

gdzie A i B są stałymi normalizacyjnymi. Warto zauważyć, że w przypadku cząstki swobodnej rozwiązanie zerowego rzędu jest rozwiązaniem ścisłym, gdyż wówczas $S(x)=px$ i $S''(x)=0$.

Pierwszy rząd

Równanie na S_1, czyli pierwszą poprawkę do klasycznego działania S_0, otrzymujemy, wstawiając $S = S_0 + \hbar S_1$ do równania

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2 - i\hbar\frac{d^2S(x)}{dx^2} = 2m\big(E - V(x)\big).$$

Pomijając wyrazy zawierające $\hbar$ w potędze wyższej niż pierwsza, dostajemy

$$\left(\frac{dS_0(x)}{dx}\right)^2 + 2\hbar\frac{dS_0(x)}{dx}\frac{dS_1(x)}{dx} - i\hbar\frac{d^2S_0(x)}{dx^2} = 2m\big(E - V(x)\big).$$

Ponieważ spełnione jest równanie zerowego rzędu $\left(\frac{dS_0(x)}{dx}\right)^2 = 2m\big(E - V(x)\big)$ mamy

$$2\frac{dS_0(x)}{dx}\frac{dS_1(x)}{dx} - i\frac{d^2S_0(x)}{dx^2} = 0.$$

Równanie pierwszego rzędu zapisujemy w postaci

$$\frac{dS_1(x)}{dx} = \frac{i}{2}\frac{\dfrac{d^2S_0(x)}{dx^2}}{\dfrac{dS_0(x)}{dx}},$$

co daje

$$\frac{dS_1(x)}{dx} = \frac{i}{2}\begin{cases}\dfrac{1}{p(x)}\dfrac{dp(x)}{dx}, & \text{gdy} \quad E \ge V(x),\\[2mm] \dfrac{1}{\chi(x)}\dfrac{d\chi(x)}{dx}, & \text{gdy} \quad E < V(x),\end{cases} \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_1(x)}{dx} = \frac{i}{2}\begin{cases}\dfrac{d}{dx}\ln p(x), & \text{gdy} \quad E \ge V(x),\\[2mm] \dfrac{d}{dx}\ln \chi(x), & \text{gdy} \quad E < V(x).\end{cases}$$

Rozwiązanie równe jest

$$S_1(x) = \frac{i}{2}\begin{cases}\ln p(x) + C_1, & \text{gdy} \quad E \ge V(x),\\ \ln \chi(x) + C_2, & \text{gdy} \quad E < V(x),\end{cases}$$

gdzie C_1, C_2 są dowolnymi stałymi. Zauważając, że $\exp\left[-\frac{1}{2}\ln a\right] = \exp\left[\ln\frac{1}{\sqrt{a}}\right] = \frac{1}{\sqrt{a}}$, funkcję falową w pierwszym rzędzie zapisujemy jako

$$\varphi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\left(S_0(x) + \hbar S_1(x)\right)} = \begin{cases}\dfrac{A}{\sqrt{p(x)}}\exp\left[\pm\dfrac{i}{\hbar}\int^x dx'\, p(x')\right], & \text{gdy} \quad E \ge V(x),\\[3mm] \dfrac{B}{\sqrt{\chi(x)}}\exp\left[\mp\dfrac{1}{\hbar}\int^x dx'\, \chi(x')\right], & \text{gdy} \quad E < V(x),\end{cases}$$

gdzie A i B są stałymi normalizacyjnymi.

Wykład XIV cd. Mechanika kwantowa

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki

Dla rozwiązania z $E \geq V(x)$ mamy

$$|\varphi(x)|^2 dx = \frac{A^2}{p(x)} dx = \frac{A^2}{m}\frac{dx}{v(x)} = \frac{A^2}{m} dt ,$$

gdzie $v(x)$ jest prędkością cząstki. Prawdopodobieństwo więc znalezienia cząstki w przedziale $(x, x+dx)$ jest proporcjonalne do czasu dt, który cząstka spędza w tym przedziale, poruszając się z prędkością $v(x)$.

Stosowalność przybliżenia quasiklasycznego

Przybliżenie jest stosowalne, jeśli w równaniu

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2 - i\hbar\frac{d^2S(x)}{dx^2} = 2m\big(E - V(x)\big)$$

człon zawierający $\hbar$ jest faktycznie dużo mniejszy niż człon „klasyczny", czyli

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)^2 >> \hbar\left|\frac{d^2S(x)}{dx^2}\right| .$$

Aby wyjaśnić sens tego warunku, podstawiamy $\frac{dS(x)}{dx} = \frac{dS_0(x)}{dx} = \pm p(x)$, co daje

$$p^2(x) >> \hbar\left|\frac{dp(x)}{dx}\right| .$$

Ponieważ długość fali de Broglie'a $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p}$, dostajemy $\boxed{2\pi >> \left|\frac{d\lambda(x)}{dx}\right|}$

A więc przybliżenie quasiklasyczne jest stosowalne, jeśli pęd cząstki lub długość fali de Broglie'a ulega podczas ruchu niedużym zmianom.