CURSUL 7

FORMALISMUL SCHRÖDINGER

Între anii 1923 şi 1927 au fost puse bazele teoriei cuantice în două formulări echivalente: ***mecanica cuantică matriceală***, datorată lui ***Heisenberg***, ***Born*** şi ***Jordan***, şi ***mecanica cuantică ondulatorie,*** întemeiată cam în acelaşi timp de ***Erwin Schrödinger*** (1887 – 1961).

Mecanica matriceală *asociază observabilelor fizice matrici*, operând astfel cu o algebră necomutativă în care *ecuațiile de mişcare ale variabilelor dinamice ale unui sistem cuantic sunt ecuații între matrici*, admițându-se în baza principiului de corespondență că *aceste ecuații sunt formal identice cu ecuațiile asociate sistemului de fizica clasică*.

Mecanica ondulatorie *porneşte de la teoria de Broglie asupra undelor de materie*. Schrödinger aprofundează şi generalizează această noțiune, construind ecuația de propagare a funcției de undă care descrie un sistem cuantic. El a arătat că – deşi, aparent ireconciliabile – *cele două formalisme sunt echivalente fiind două formulări particulare ale aceleiaşi teorii*. ***Dirac*** a definitivat formalismul general al teoriei cuantice, *obținând o teorie cuantică nerelativistă a particulelor materiale* şi a completat-o *cu o teorie cuantică a câmpului electromagnetic, pentru a reuşi să trateze coerent problema interacției câmpului electromagnetic cu sistemul de particule materiale în aproximația nerelativistă*. Tot Dirac a elaborat şi *teoria cuantică relativistă a electronului* în baza lucrărilor lui ***Born***, ***Heisenberg*** şi ***Bohr***.

Formalismul Schrödinger permite o abordare mai comodă a bazelor mecanicii cuantice, operând cu un limbaj mai familiar şi anume *cu acela folosit în teoria undelor* şi cu o matematică mai *simplă aceea a ecuațiilor cu derivate parțiale*. Acestea sunt motivele pentru care expunem formalismul general al teoriei cuantice ***"în varianta mecanicii ondulatorii".***

7.1 ECUAȚIA *SCHRÖDINGER*

Ecuația fundamentală a mecanicii cuantice nerelativiste este ***ecuația lui Schrödinger*** **:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U\,\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (7.1)$$

În această ecuație, ***m*** *reprezintă* ***masa particulei***, ***U energia sa potențială***, $\hbar$ ***constanta lui Planck*** *exprimată în unități* 2π, $(\hbar = \frac{h}{2\pi})$, simbolul ***Δ operatorul lui Laplace***, ***Ψ funcția de undă asociată microparticulei***, ***t timpul***, iar $i = \sqrt{-1}$.
Se consideră că $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$, astfel că $\Delta\Psi = \nabla^2\Psi \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

iar expresia explicită a funcției ***Ψ*** depinde de ***U***, *adică de natura forțelor ce se exercită asupra particulei cuantice.Ecuația lui Schrödinger nu poate fi dedusă din alte ecuații, fiind de sine stătătoare în teoria cuantică.*

Mecanica ondulatorie se dezvoltă în baza acestei ecuații, *considerată ca unul dintre principiile fundamentale ale teoriei cuantice.* Schrödinger a construit această ecuație în baza unei analogii între ***principiul lui Fermat*** din optică ce stabileşte *traiectoria razei de lumină*, şi ***principiul minimei acțiuni*** din mecanica analitică *ce defineşte traiectoria particulei.*

Într-un câmp de forțe staționar, funcția ***U*** *nu depinde explicit de timp.* În acest caz, funcția $\Psi(\vec{r}, t)$ admite o descompunere sub forma unui produs între un factor spațial şi unul dependent numai de timp:

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\exp(-i\frac{E}{\hbar}t) \qquad (7.2)$$

în care ***E*** reprezintă ***energia particulei,*** care în cazul staționar rămâne constantă în timp. Introducând (2.252) în (2.251) se obține după simplificări

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = E\psi \qquad (7.3)$$

Această formă a ecuației lui Schrödinger se numeşte ***ecuație Schrödinger pentru stări staționare*** sau ***independentă de timp***, spre deosebire de *ecuația* (2.251) pe care o vom recunoaşte ca ***ecuație Schrödinger temporală.***

7.1.1. ECUATIA SCHRODINGER PENTRU PARTICULA

Justificăm ecuația Schrödinger (2.251) pornind de la expresia undei de Broglie asociate microparticulei:

$$\Psi = a\exp[-i(\omega t - kx)] \qquad (7.4)$$

Ținând seama de relațiile $\omega = \frac{E}{\hbar}$ şi $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h}$, se obține

$$\Psi = a\exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] \qquad (7.5)$$

Această ultimă formă conduce prin derivare la expresiile:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi, \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p^2\Psi.$$

Rezultă $E = \frac{1}{\Psi} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, $p^2 = -\frac{1}{\Psi} \hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ şi cum în mecanica nerelativistă $\frac{p^2}{2m} = E - U$, ajungem la ecuaţia $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ care *reprezintă cazul particular unidimensional al ecuaţiei* (7.1) .

Menţionăm că *această schemă de raţionament are un caracter pur formal şi nu constituie o deducere a ecuaţiei lui Schrödinger*. Pentru a evidenţia o *interpretare a funcţiei de undă* Ψ conţinute în ecuaţia lui Schrödinger, să observăm că trecerea de la unda plană clasică (7.4) la unda plană cuantică (7.5) a presupus o relaţie cuantică între vectorul de undă $\vec{k}$ şi impulsul $\vec{p}$ al microparticulei, concretizată prin apariţia constantei $\hbar$ a lui Planck, *ce are caracter pur cuantic*.

În timp ce *funcţia* Ψ *din* (7.4) are o interpretare fizică clară, fiind *elongaţia undei monocromatice plane la momentul t în punctul de abscisă* x, cu implicaţii în definirea intensităţii undei, *funcţia* Ψ *din* (7.5) exprimă *o undă plană cuantică*, *o undă generalizată a cărei semnificaţie fizică nu mai ţine de prescripţiile fizicii clasice ale unei atribuiri individuale, ci are un caracter statistic*. Semnificaţia funcţiei Ψ care intervine în ecuaţia (7.5) va rezulta clar în urma analizei rezultatelor obţinute în experienţele de difracţie a particulelor pe reţele de difracţie sau pe lame policristaline, cunoscute ca experienţe de tipul ***Debye –Scherrer***.

Într-o astfel de experienţă se trimite un fascicul de electroni pe reţea, în spatele reţelei fiind plasată o placă fotografică, pe care se vor forma inele de difracţie succesive. Maximele de diferite ordine ce se vor forma pe placă se datorează ciocnirilor între electroni şi grăunţii de bromură de argint ai plăcii fotografice. Mai exact, fiecare electron va activa un grăunte de bromură de argint. Un singur electron nu poate produce o figură de difracţie, deoarece – fiind indivizibil – electronul nu poate activa mai multe grăunţe de material fotosensibil. Rezultă deci că electronii vor coopera în formarea maximelor de interferenţă, fără însă a putea preciza care electron a participat la formarea maximului de un anumit ordin. Repetând experienţa de mai multe ori cu acelaşi număr N de electroni, vom constata că aceeaşi fracţiune $\frac{N_1}{N}$ de electroni au definit maximul de ordinul întâi, o altă fracţiune $\frac{N_2}{N}$ – totdeauna aceeaşi – este răspunzătoare de formarea maximului de ordinul al doilea şi aşa mai departe. O atare situaţie reclamă considerarea calculului probabilităţilor. Un astfel de calcul se impune ori de câte ori o anumită experienţă efectuată în condiţii prestabilite poate conduce la rezultate diferite, fără însă a putea preciza la începutul experimentului care dintre rezultate se va obţine. Repetând experienţa de un număr mare de ori în condiţii identice se constată că fracţiunea din numărul total de experienţe care conduc la acelaşi rezultat este un număr bine determinat, numit ***probabilitatea de realizare*** a rezultatului respectiv.

În cazul difracției electronilor, intensitatea unui maxim este proporțională cu numărul de elctroni care lovesc placa fotografică în zona respectivă pe de o parte, iar pe de altă parte este proporțională cu $|\Psi|^2$.
Constatăm astfel că expresia

$$|\Psi(x_1, x_2, x_3, t)|^2 dx_1 dx_2 dx_3 \qquad (7.6)$$

*este proporțională cu probabilitatea de a localiza particula la momentul **t** în elementul de volum* $dx_1 dx_2 dx_3$ *,centrat pe punctul de coordonate* x_1, x_2, x_3.

Condiția care se impune însă pentru ca expresia să reprezinte o probabilitate este ca *suma probabilităților de realizare a tuturor rezultatelor posibile să fie egală cu unu*. Cu siguranță, particula se va afla undeva în spațiu şi, ca urmare, integrala pe întreg spațiul din expresia de mai sus trebuie să aibe valoarea unu, ceea ce înseamnă că *funcția **Ψ** trebuie să fie normată*. În aceste condiții mărimea $|\Psi|^2$ ar reprezenta ***densitatea de probabilitate*** de localizare a microparticulei în elementul de volum $dx_1 dx_2 dx_3$. Se observă însă că unda de Broglie

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, t) = Ce^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \qquad (7.7)$$

nu este normabilă, întrucât tinde la infinit pentru $r \to \infty$. Fasciculul de electroni însă ocupă un domeniu finit din spațiu, astfel că unda va fi descrisă de (7.7) numai în acest domeniu, fiind nulă în afara acestuia. În acest mod, unda (7.7) este normabilă dar *nu este normată*. Prin alegerea corespunzătoare a constantei ***C***, ea poate deveni normată.

Această interpretare statistică a soluțiilor **Ψ** conținute în ecuația lui Schrödinger se poate generaliza pentru un sistem de ***N*** particule identice Astfel expresia

$$|\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_{3N}, t)|^2 dx_1 dx_2 \ldots dx_{3N} \qquad (7.8)$$

*este proporțională cu probabilitatea ca la momentul **t**, punctul reprezentativ al configurației sistemului să se găsească în elementul de volum* $dx_1 dx_2 \ldots dx_{3N}$, *centrat pe punctul de coordonate* $x_1, x_2, \ldots, x_{3N}$. Dacă funcția **Ψ** este şi normată, expresia (7.8) reprezintă *chiar **probabilitatea de localizare** a punctului repezentativ în elementul de volum specificat.*

7.1.2 ECUATIA SCHRÖDINGER *PENTRU UN SISTEM DE PARTICULE*

Considerăm un sistem de *particule independente* şi *admitem că la scară cuantică, există o funcție* $\Psi(x_1, x_2, ..., x_n, t)$ *de forma*

$$\Psi(x_1, x_2, ..., x_n, t) = Ce^{\frac{i}{\hbar}(\sum p_k x_k - E \cdot t)} \qquad (7.9)$$

pe care o vom numi ***funcție de undă de Broglie pentru sistemul de particule independente.***Această *"undă"* se *"propagă"* în spațiul cu ***n*** dimensiuni al variabilelor ***x***, adică *în spațiul configurațiilor* şi *are caracter specific cuantic.*

Semnificația ei este cu totul diferită de semnificația undelor clasice ce se propagă în spațiul tridimensional şi a fost specificată în secțiunea anterioară. În expresia undei (7.9) , E reprezintă ***energia totală a sistemului de particule***

$$E = \sum_{k} \frac{p_k^2}{2m_k} + U \tag{7.10}$$

iar $p_k \quad (k = 1, 2, ..., n)$ reprezintă componentele impulsurilor diferitelor parti - cule. Ecuația Schrödinger asociată sistemului de particule se scrie

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} + U\Psi = 0 \tag{7.11}$$

şi *admitem valabilitatea ei şi în cazul când* U *depinde de variabilele de poziție şi – eventual – de timp*. Dacă *energia potențială* U *nu depinde de timp*, ecuația (7.11) – pe care o vom recunoaşte ca ***ecuație Schrödinger temporală*** – admite soluții de forma (7.2)

$$\Psi(x_1, x_2, ..., x_n, t) = \psi(x_1, x_2, ..., x_n) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{7.12}$$

în care funcția $\Psi(x_1, x_2, ..., x_n)$ verifică ecuația:

$$-\sum_{k=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} + U\Psi = E\Psi \tag{7.13}$$

numită ***ecuație a lui Schrödinger atemporală*** (***independentă de timp***).

Pentru simplificarea scrierii, notăm $x \equiv (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ şi $\overline{dx} \equiv dx_1 dx_2 \ldots dx_n$ astfel că $\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_n, t) \equiv \Psi(x, t)$.

- În baza interpretării statistice a funcției de undă Ψ observăm că soluțiile cele mai importante ale ecuației Schrödinger sunt acelea pentru care integrala multiplă

$$\int \ldots \int \Psi^*(x,t)\, \Psi(x,t) \overline{d}x = \langle \Psi | \Psi \rangle \tag{7.14}$$

extinsă la întreg spațiul configurațiilor sistemului de particule, are o valoare finită. Aceasta presupune ca Ψ să aibă *o comportare asimptotică corectă*, înțelegând prin aceasta că *atunci când* $x \to \infty$ *în spațiul configurațiilor, funcția* Ψ *să se anuleze convenabil. Funcțiile* Ψ *pentru care integrala* (7.14) *este finită se numesc* ***normabile***. *Rădăcina pătrată din* $\langle \Psi | \Psi \rangle$ *în determinarea sa pozitivă se numeşte* ***normă a funcției*** Ψ, *iar funcțiile* Ψ *a căror normă este egală cu unitatea se numesc* ***normate***.

- Funcțiile de undă normabile se pot norma prin alegerea unui factor numeric convenabil.
- Presupunând că Ψ_1 şi Ψ_2 sunt două soluții normabile ale ecuației Schrödinger, evident $(|\Psi_1| - |\Psi_2|)^2 \geq 0$ din care rezultă $|\Psi_1||\Psi_2| \leq \frac{1}{2}|\Psi_1|^2 + \frac{1}{2}|\Psi_2|^2$

sau, încă

$$\int_D |\Psi_1||\Psi_2| \overline{d}x \leq \frac{1}{2}\int_D |\Psi_1|^2 \overline{d}x + \frac{1}{2}\int_D |\Psi_2|^2 \overline{d}x \tag{7.15}$$

D fiind un domeniu finit din spațiul configurațiilor şi cum

$$\left| \int_D \Psi_1^*(x,t)\Psi_2(x,t)\bar{d}x \right| \leq \int_D |\Psi_1(x,t)||\Psi_2(x,t)|\bar{d}x \qquad (7.16)$$

iar *integralele din membrul drept al relației* (7.15) *rămân finite când domeniul D se extinde la întregul spațiu al configurațiilor* $\boldsymbol{\Omega}$, din (7.16) rezultă că *şi integrala din membrul întâi ale acestei relații va rămâne finită*, ceea ce demonstrează că *produsul scalar al funcțiilor* $\boldsymbol{\Psi_1}$ *şi* $\boldsymbol{\Psi_2}$ *normabile*, există:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_D \Psi_1^*(x,t)\Psi_2(x,t)\bar{d}x \qquad (7.17)$$

- Ecuația Schrödinger *fiind liniară şi omogenă, orice combinație liniară cu coeficienți* $\boldsymbol{c_1}$ *şi* $\boldsymbol{c_2}$ *constanți- în general complecşi- a funcțiilor normabile* $\boldsymbol{\Psi_1}$ *şi* $\boldsymbol{\Psi_2}$, $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ *va fi normabilă*. În plus, produsul scalar $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ va manifesta *următoarele* ***proprietăți:***

$$i.\quad \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

$$ii.\quad \langle \Psi_1 | c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 \rangle = c_2\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle + c_3\langle \Psi_1 | \Psi_3 \rangle$$

$$iii.\quad \langle c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 | \Psi_2 \rangle = c_0^*\langle \Psi_0 | \Psi_2 \rangle + c_1^*\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

Normarea unei soluții $\boldsymbol{\Psi}$ normate a ecuației Schrödinger nu se modifică prin înmulțirea funcției $\boldsymbol{\Psi}$ cu $e^{i\alpha}$, în care $\boldsymbol{\alpha}$ *este un număr real, oarecare.*

- Expresia

$$\mathrm{dP} = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\bar{d}x \qquad (7.18)$$

reprezintă ***probabilitatea ca la momentul t**, coordonatele carteziene ale particulelor sistemului să aibe valori cuprinse în intervalul* $(x_k, x_k + dx_k)$ $k = 1,2,...,n$

- ***Valoarea medie*** *la momentul* ***t*** a unei funcții de variabilele de poziție $\boldsymbol{x}$, se scrie:

$$\bar{F}(t) = \int F(x_1, x_2, ..., x_n)\,\mathrm{dP} = \int F(x)|\Psi(x,t)|^2 \bar{d}x = \langle \Psi | F(x) | \Psi \rangle \qquad (7.19)$$

-dacă funcția ***F(x)*** este reală, $\bar{F}(t) = \langle F\Psi | \Psi \rangle$;

-dacă ***F(x)*** este complexă, $\bar{F}(t) = \langle F^*\Psi | \Psi \rangle$.

7.1.3 ECUATIA DE CONTINUITATE

Să considerăm ecuația (7.11) înmulțită cu Ψ^* şi ecuația complex-conjugată

$$i\hbar\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_k}\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_k^2} + U\Psi^* = 0$$

înmulțită cu Ψ. Obținem, adunând membru cu membru, ecuația sumă

$$-i\hbar\frac{\partial \Psi^*\Psi}{\partial t} - \sum_{k=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_k}\left(\Psi^*\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} - \Psi\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_k^2}\right) = 0$$

sau observând că

$$\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_k^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_k^2} = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_k} \right)$$

rezultă

$$\frac{\partial \Psi^* \Psi}{\partial t} + \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\hbar}{2im_k}\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_k} \right) = 0 \qquad (7.20)$$

ecuație care *pentru un sistem de particule identice*, ia forma:

$$\frac{\partial \Psi^* \Psi}{\partial t} + \nabla \vec{J} = 0 \qquad (7.21)$$

Se observă că *am introdus un nou vector* $\vec{J}$ *de componente* j_1, j_2, j_3 *în spațiul tridimensional "al particulei de masă* m*"*. De asemenea, în baza relației de definiție (7.18), vom nota

$$\mathrm{P} = \Psi^* \Psi \qquad (7.22)$$

astfel că ecuația (7.21) capătă forma unei ***ecuații de continuitate***

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathrm{P} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \qquad (7.23)$$

ce exprimă- ca orice ecuație de continuitate – *o lege de conservare*, pe care va trebui *să o interpretăm statistic, în baza principiului de corespondență*. Astfel vom recunoaşte mărimea P ca o ***densitate de probabilitate de localizare în spațiu a microparticulei***, iar pe $\vec{J}$ ca o **densitate a curentului de probabilitate.**
"Componentele" j_k ale *densității curentului* în spațiul configurațiilor în cazul sistemului de particule oarecare, apar în mod evident în ecuația generală (7.20)

$$j_k = \frac{\hbar}{2im_k}\left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_k} \right) \qquad (7.24)$$

Revenind la *cazul tridimensional al particulelor identice*, ecuația de continuitate *integrată pe un domeniu tridimensional finit* ***D***, capătă forma

$$\frac{d}{dt}\iiint_D \mathrm{P}\ (x_1, x_2, x_3, t)\, dx_1 dx_2 dx_3 + \iiint_D \nabla \vec{J}\, dx_1 dx_2 dx_3 =$$

$$= \frac{d}{dt}\iiint_D \mathrm{P}\ (x_1, x_2, x_3, t)\, dx_1 dx_2 dx_3 + \iint_{\Sigma_D} j_n d\sigma$$

în care Σ_D reprezintă *suprafața ce include domeniul* ***D***, iar j_n, componenta normală a vectorului $\vec{J}$ în sensul normalei exterioare la suprafața Σ_D .

Este foarte important să observăm că, *în baza relației* (7.24), *componentele* $\boldsymbol{j_k}$ *sunt reale*. Într-adevăr, paranteza se exprimă printr-o cantitate complexă care va pierde factorul imaginar i prin simplificare cu numitorul factorului numeric.
Prin extinderea domeniului $\boldsymbol{D}$ în toate direcțiile şi considerând acele soluții $\boldsymbol{\Psi}$ ale ecuației Schrödinger care sunt normabile, *funcțiile* $\boldsymbol{\Psi}$ *se vor anula pe suprafața de la infinit*, rezultând că $\left. j_n \right|_{\Sigma_\infty} = 0$ şi

$$\frac{d}{dt}\iiint_{\infty} \mathsf{P}\,(x,t)\,d\bar{x} = \iiint \frac{\partial}{\partial t}\,\mathsf{P}\,(x,t)\,d\bar{x} = 0 \qquad (7.25)$$

În baza acestei relații constatăm că, *deşi funcțiile* $\boldsymbol{\Psi}$ *depind de timp, integrala mărimii* P *pe tot spațiul nu depinde de timp*, fiind deci constantă în timp, astfel că relația (7.25) evidențiază *conservarea densității de probabilitate* $\boldsymbol{\mathsf{P}}$ *de localizare a microparticulei.*

Evident, integrala $\iint\ldots\int|\Psi|^2 d\bar{x}$ *este un număr real şi pozitiv*. Funcțiile $\boldsymbol{\Psi}$ normabile conduc la funcții de undă normate, prin înmulțirea cu o constantă – în general, complexă – ce urmează a fi determinată *impunând condiția de normare a funcției de undă*. *Rezultă* în acest mod *numai modulul constantei de normare, factorul de fază fiind arbitrar şi nesemnificativ pentru localizarea particulelor.*

Într-adevăr, să presupunem că am găsit o funcție $\boldsymbol{\Psi}$ soluție a ecuației Schrodinger temporale, care să fie *integrabilă în modul pătrat* (sau "*de pătrat integrabil*"), adică,

$$\int_{\Sigma_\infty}|\Psi|^2 d\bar{x} = constant = C \qquad (7.26)$$

Considerăm funcția $\Psi' = N\Psi$, ştiind că *atunci când* $\boldsymbol{N}$ *este o constantă complexă şi această funcție verifică ecuația Schrödinger*.
Impunem condiția de normare pentru Ψ':

$$\int|\Psi'|^2 d\bar{x} = 1 = N^2\int|\Psi|^2 d\bar{x} = N^2 C$$

din care rezultă $|N| = \frac{1}{C}$ şi cum $\boldsymbol{N}$ este – în general – un număr complex, *forma*

$$N = |N|e^{i\varphi} \qquad (7.27)$$

cu ***faza*** $\boldsymbol{\varphi}$ arbitrară şi ***factorul de fază*** $\boldsymbol{e^{i\varphi}}$, *este compatibilă cu funcția de undă normată,* Ψ'. Aşadar, condiția de normare determină $\boldsymbol{N}$ *până la un factor de fază ce poate fi ales arbitrar, întrucât alegerea lui nu are repercursiuni asupra previziunilor fizice ale teoriei.*

7.2 PARTICULA LIBERĂ

Vom înțelege prin **particulă liberă** o particulă asupra căreia nu acționează forțe sau cele care acționează îşi fac echilibru, astfel că aceasta se mişcă rectiliniu şi uniform pe o direcție pe care o putem considera ca axă ***Ox***.
Cum *forța rezultantă care acționează asupra particulei libere derivă din energia potențială **U** şi este nulă, rezultă că energia potențială **U** este constantă* şi o putem lua ca un *"zerou de referință"*. Într-adevăr, această alegere este permisă de următorul raționament: considerăm ecuația Schrödinger temporală

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi' + U\Psi' = i\hbar\frac{\partial\Psi'}{\partial t} \tag{7.28}$$

şi facem o schimbare de funcție:

$$\Psi' = \Psi\, exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ut\right) \tag{7.29}$$

cu U cunoscut. Obținem:

$$\frac{\partial\Psi'}{\partial t} = \frac{\partial\Psi}{\partial t}exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ut\right) - \frac{i}{\hbar}U\Psi'$$

Introducem această expresie în (2.278) şi obținem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{7.30}$$

Această formă a ecuației Schrödinger coincide cu forma ce se obține din (7.28) pentru $U=0$. Funcțiile Ψ şi Ψ' *diferă printr-un factor de fază constant şi previziunile fizice ce se obțin vor fi identice în cazul ambelor funcții de undă.*

Teorema transformării Fourier afirmă că, *fiind dată o funcție normabilă $\Psi(x,t)$, aceasta se poate reprezenta ca o suprapunere de "unde plane" în spațiul configurațiilor şi se poate descompune în integrală Fourier.*

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \Phi\left(\vec{p},t\right) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}}\, d\vec{p} \tag{7.31}$$

S-a notat $d\vec{p}$ **elementul de volum în spațiul impulsurilor** : $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$

În cazul aceleiaşi teoreme constatăm *că şi funcția $\Phi(\vec{p},t)$ este complet determinată de funcția $\Psi(\vec{r},t)$, prin inversarea transformării* (7.31)

$$\Phi\left(\vec{p},t\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \Psi\left(\vec{r},t\right) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}}\, d\vec{r} \tag{7.32}$$

în care s-a notat cu $d\vec{r}$ **elementul de volum din spațiul pozițiilor** : $d\vec{r} \equiv dxdydz$

Considerăm o funcție Ψ normată, soluție a ecuației Schrödinger. În baza relației (7.31), găsim relațiile:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}}\, d\vec{p}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \frac{ip_x}{\hbar}\Phi e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}}d\vec{p}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Phi e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}}d\vec{p}$$

$$\Delta\Psi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int -\frac{\vec{p}^{\,2}}{\hbar^2}\Phi e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}}d\vec{p}$$

astfel că, ținând seama de (7.30), obținem:

$$0=i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\left[i\hbar\frac{\partial \Phi}{\partial t}-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\Phi\right]e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}}d\vec{p}$$

Deducem că *paranteza dreaptă este **transformata Fourier a lui zero***, deci

$$i\hbar\frac{\partial \Phi}{\partial t}=\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\Phi \qquad (7.33)$$

care se integrează şi rezultă

$$\Phi(\vec{p},t)=\varphi(\vec{p})\,e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}t} \qquad (7.34)$$

care introdusă în (7.31) conferă o nouă formă acestei ecuații

$$\Psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \varphi\left(\vec{p}\right)e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\,\vec{r}-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}t\right)}d\vec{p} \qquad (7.35)$$

Funcția $\varphi(\vec{p})$ este *o funcție arbitrară de* $\vec{p}$, *astfel aleasă încât integrala să fie convergentă. Funcția de undă* $\Psi(\vec{r},t)$, exprimată prin relația (7.35), reprezintă *soluția generală a ecuației Schrödinger pentru particula liberă* şi se numeşte ***pachet de unde de Broglie***.

Vom arăta în continuare că *forma oricărei soluții a ecuației Schrödinger pentru particula liberă la un moment **t>0** este unic determinată de forma soluției* $\Psi_0(\vec{r})$ *la **t=0***.Într-adevăr, punând ***t=0*** în (7.35), obținem:

$$\Psi_0(\vec{r},0)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{p}}\varphi(\vec{p})\,e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}}d\vec{p} \qquad (7.36)$$

relație ce reprezintă ***dezvoltarea în integrală Fourier a funcției*** $\Psi_0(\vec{r})$ în care

$$\varphi(p)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{r}'}\Psi_0(\vec{r}\,')e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\,\vec{r}'}d\vec{r}\,'$$

Introducând această expresie în (7.35), obținem:

$$\Psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{p}}\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{r}'}\Psi_0\left(\vec{r}'\right)e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}'}d\vec{r}'\right]e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r}-\frac{\vec{p}^2}{2m}t\right)}d\vec{p}$$

Presupunem că sunt îndeplinite condițiile în care se poate schimba ordinea de inte - grare:

$$\Psi(\vec{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{r}'}\Psi_0\left(\vec{r}'\right)\left[\int_{\vec{p}}e^{\frac{i}{\hbar}\left[\vec{p}\left(\vec{r}-\vec{r}'\right)-\frac{\vec{p}^2}{2m}t\right]}d\vec{p}\right]d\vec{r}' \qquad (7.37)$$

Introducem funcția

$$G\left(\vec{r},t\right)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{\vec{p}}e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r}-\frac{\vec{p}^2}{2m}t\right)}d\vec{p} \qquad (7.38)$$

numită ***funcția Green*** şi obținem:

$$\Psi(\vec{r},t)=\int_{\vec{r}'}\Psi_0(\vec{r}')\,G(\vec{r}-\vec{r}',t)\,d\vec{r}' \qquad (7.39)$$

Observând că

$$\vec{p}\vec{r}-\frac{\vec{p}^2}{2m}t=\left(p_x x-\frac{p_x^2}{2m}t\right)+\left(p_y y-\frac{p_y^2}{2m}t\right)+\left(p_z z-\frac{p_z^2}{2m}t\right)$$

integrala conținută în (7.38) se desface în produsul a trei integrale de acelaşi tip

$$g(\lambda,t)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}e^{\frac{i}{\hbar}\left(q\lambda-\frac{q^2}{2m}t\right)}dq \qquad (7.40)$$

în care λ desemnează variabilele x, y şi z iar variabila q ,componentele p_x , p_y , p_z *ale impulsului.*

Expresia (7.40) se reduce la o ***integrală Fresnel***, observând că,

$$\frac{i}{\hbar}\left(q\lambda-\frac{q^2}{2m}t\right)=-\frac{it}{2m\hbar}\left(q^2-\frac{2mq\lambda}{t}+\frac{m^2\lambda^2}{t^2}-\frac{m^2\lambda^2}{t^2}\right)=$$

$$=-\frac{it}{2m\hbar}\left(q-\frac{m\lambda}{t}\right)^2+\frac{im\lambda^2}{2\hbar t}$$

rezultă

$$g(\lambda,t)=\frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{im\lambda^2}{2\hbar t}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{it}{2m\hbar}\left(q-\frac{m\lambda}{t}\right)^2}dq \qquad (7.41)$$

Pentru calculul integralei introducem o nouă variabilă

$$u\equiv\sqrt{\frac{t}{2m\hbar}}\left(q-\frac{m\lambda}{t}\right)$$

şi folosind relațiile

$$e^{-iu^2} = \cos u^2 - i \sin u^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cos u^2 du = \int_{-\infty}^{\infty} \sin u^2 du = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iu^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{2}}(1 - i) = \sqrt{\pi} e^{-i\frac{\pi}{4}}$$

obținem

$$g(\lambda, t) = e^{-i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} e^{i\frac{m\lambda^2}{2\hbar t}} \tag{7.42}$$

şi, în definitiv

$$G(\vec{r}, t) = e^{-i\cdot\frac{3\pi}{4}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar t}\right)^{3/2} e^{i\frac{mr^2}{2\hbar t}} \tag{7.43}$$

care se introduce în (7.39) şi rezultă,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{\infty} \Psi_0(\vec{r}\,') G(\vec{r} - \vec{r}\,', t)\, d\vec{r}\,' \tag{7.44}$$

oricare ar fi $t > 0$.

Cunoaşterea funcției de undă $\Psi(\vec{r}, t)$, permite în cazul particulei libere

- să se calculeze $P(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$
- să se calculeze valoarea medie $\overline{f}$ a unei funcții $f(\vec{r})$ cu formula:

$$\overline{f} = \int_{\infty} f(\vec{r}) P(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

- să se observe că $\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = \int |\Phi(\vec{p}, t)|^2 d\vec{p}$.

Într-adevăr, ținând seama de (7.44) şi de relația de completitudine, (6.18) scrisă sub forma

$$|\Phi(\vec{p}, t)|^2 = |\varphi(\vec{p})|^2 \tag{7.45}$$

obținem:

$$\int_{\vec{r}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = \int_{\vec{p}} |\Phi(\vec{p}, t)|^2 d\vec{p} = \int_{\vec{p}} |\varphi(\vec{p})|^2 d\vec{p} \tag{7.46}$$

Această relație ne permite să observăm că *dacă funcția* $\Psi(\vec{r}, t)$ *este normată în spațiul pozițiilor, atunci şi funcția* $\Phi(\vec{p}, t)$ *va fi normată în spațiul impulsurilor*. Am menționat cu altă ocazie că în mecanica clasică starea unei particule este determinată nu numai de poziție, ci şi de impuls. Vom nota în continuare cu λ oricare dintre coordonatele microparticulei x, y sau z şi vom considera relația de definiție clasică a componentei v_λ a vitezei: $v_\lambda(t) = \lim\limits_{\Delta t \to 0} \frac{\lambda(t + \Delta t) - \lambda(t)}{\Delta t}$.

Cum în mecanica cuantică, *coordonatele* λ *ale microparticulei sunt determinate statistic şi componentele de viteză* v_λ *vor fi statistic determinate*, astfel că va trebui să considerăm într-o situaţie statistic determinată, valoarea medie $\overline{v_\lambda}$ a componentei v_λ a a vitezei:

$$\overline{v_\lambda} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\overline{\lambda(t+\Delta t) - \lambda(t)}}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\overline{\lambda}(t+\Delta t) - \overline{\lambda}(t)}{\Delta t} = \frac{d}{dt}\overline{\lambda}(t)$$

Pe de altă parte, în baza definiţiei (7.19) , $\overline{\lambda}(t) = \int_{\vec{r}} \lambda \left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2 d\vec{r}$ unde *am notat formal* cu $d\vec{r}' \equiv dxdydz$ şi cu $\int_{\vec{r}}$ integrala *pe tot spaţiul coordonatelor*. Obţinem deci

$\overline{v_\lambda} = \frac{d\overline{\lambda}(t)}{dt} = \int_{\vec{r}} \lambda \frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} d\vec{r}'$ şi vom exprima derivata din ecuaţia de continuitate :

$$\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} = -\sum_{\lambda'} \frac{\partial j_{\lambda'}}{\partial \lambda'};\ \lambda, \lambda' \equiv x, y, z$$

Rezultă $\overline{v_\lambda}(t) = -\int_{\vec{r}} \lambda \sum_{\lambda'} \frac{\partial j_{\lambda'}}{\partial \lambda'} d\vec{r}$ în care se foloseşte identitatea $\lambda \sum_{\lambda'} \frac{\partial j_{\lambda'}}{\partial \lambda'} =$

$= \sum_{\lambda'} \frac{\partial(\lambda j_{\lambda'})}{\partial \lambda'} - j_\lambda$ şi se obţine $\overline{v_\lambda}(t) = -\int_{\vec{r}} j_\lambda d\vec{r} - \int_{\vec{r}} \sum_{\lambda'} \frac{\partial(\lambda j_{\lambda'})}{\partial \lambda} d\vec{r}$.

În această expresie *integrala a doua se anulează pe suprafaţa de la infinit*, în baza teoremei "flux – divergenţă", *datorită anulării funcţiei* Ψ *care presupune şi anula - rea densităţii curentului de probabilitate*. Rămâne, $\overline{v_\lambda}(t) = \int_{\vec{r}} j_\lambda(\vec{r},t) d\vec{r}$ în care ţinem seama de (7.24) pentru *media* $\overline{p_\lambda}(t)$ *a componentei* λ *a impulsului*, expre - sia: $\overline{p}_\lambda(t) = m\overline{v}_\lambda(t) = -\frac{i\hbar}{2}\int_{\vec{r}} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial \lambda} \right) d\vec{r}$

Pe de altă parte, $|\Psi|^2$ se anulează pe o suprafaţă ce tinde la infinit, ceea ce permite să observăm că $0 = -\frac{i\hbar}{2}\int_{\vec{r}} \frac{\partial|\Psi|^2}{\partial \lambda} d\vec{r} = -\frac{i\hbar}{2}\int_{\vec{r}} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\vec{r}$ astfel că, prin adunarea ultimelor două relaţii, rezultă $\overline{p}_\lambda(t) = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} d\vec{r} = -\int \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi^*}{\partial \lambda} \Psi d\vec{r}$

sau în scriere echivalentă *sub forma produselor scalare*

$$\overline{p}_\lambda(t) = \left\langle \Psi \middle| -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle = \left\langle -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \middle| \Psi \right\rangle \qquad (7.47)$$

Concluzia ce se desprinde din acest rezultat este că *dacă se cunoaşte funcţia normată* $\Psi(\vec{r},t)$ *se pot calcula valorile medii ale componentelor impulsurilor*.

Vom nota cu $\Psi' \equiv -i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda}$ şi vom deriva ambii membri ai relaţiei (7.31) în raport cu variabila λ, care figurează la exponent în produsul $\vec{p}\vec{r} = \sum_{\lambda} p_\lambda \cdot \lambda$.

Obţinem: $\Psi' = -i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda} = \dfrac{2}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{p}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \cdot p_\lambda \Phi(\vec{p},t) d\vec{p}$ din care se observă că *produsul* $p_\lambda \Phi(\vec{p},t)$ *reprezintă transformata Fourier a funcţiei* $\Psi'(\vec{r},t)$ *şi, în baza invarianţei produsului scalar la transformarea Fourier*, se poate scrie:

$$\begin{aligned}\overline{p_\lambda(t)} &= \left\langle \Psi \middle| -i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda} \right\rangle = \langle \Psi | \Psi' \rangle = \langle \Phi | \Phi' \rangle = \\ &= \langle \Phi | p_\lambda \Phi \rangle = \int_{\vec{p}} p_\lambda |\Phi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p}\end{aligned} \tag{7.48}$$

Această relaţie, împreună cu relaţia (complementară ei) (7.46) ne permit să observăm că expresia $|\Phi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p}$ reprezintă *probabilitatea ca la momentul* t, *componentele impulsurilor să aibă valori cuprinse în intervalele* $(p_\lambda, p_\lambda + dp_\lambda)$, $\lambda \equiv x, y$ sau z. În baza acestui rezultat, vom putea calcula valoarea medie la momentul t a unei observabile fizice $G(p)$, exprimate ca funcţie numai de variabila impuls

$$\overline{G}(t) = \int_{\vec{p}} G(p) |\Phi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{7.49}$$

sau scrisă ca produs scalar,

$$\overline{G}(t) = \langle \Phi | G(p)\Phi \rangle = \langle G^*(p)\Phi | \Phi \rangle \tag{7.50}$$

- Relaţia (7.49) permite *estimarea mediilor puterilor observabilelor coordonată şi impuls, cu ajutorul transformărilor Fourier, pornind de la expresiile funcţiilor de undă:*

$$\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{p}} \Phi(\vec{p},t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{p} \tag{7.51}$$

$$\Phi(\vec{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{r}} \Psi(\vec{r},t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{r} \tag{7.52}$$

Obţinem succesiv relaţiile:

$$\frac{\partial^n\Psi}{\partial\lambda^n} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int_{\vec{p}} \Phi(\vec{p},t)\left(\frac{i}{\hbar}p_\lambda\right)^n e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{p} \tag{7.53}$$

$$\frac{\partial^n \Phi}{\partial p_\lambda^n} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\vec{r}} \Psi(\vec{r},t)\left(-\frac{i}{\hbar}\lambda\right)^n e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{r} \tag{7.54}$$

$$\Psi^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\vec{p}} \Phi^*(\vec{p},t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{p} \tag{7.55}$$

astfel că $\overline{\lambda^n} = \int_{\vec{r}} \lambda^n |\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} = \int_{\vec{r}} \lambda^n \Psi(\vec{r},t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\vec{p}} \Phi^*(\vec{p},t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{p}\right]$

Presupunând că se îndeplinesc condițiile pentru a schimba ordinea de integrare, rezultă

$$\overline{\lambda^n} = \int_{\vec{p}} \Phi^*(\vec{r},t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\vec{r}} \lambda_n \Psi(\vec{r},t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{r}\right] d\vec{p} \tag{7.56}$$

Se observă că

$$\overline{\lambda^n} = (i\hbar)^n \int_{\vec{p}} \Phi^*\left(\vec{p},t\right) \frac{\partial^n \Phi}{\partial p_\lambda^n} d\vec{p} \tag{7.57}$$

Notăm cu $\hat{\Lambda}_p \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial p_\lambda}$ ***operatorii coordonatelor în reprezentarea-p***.

Ecuația (7.57) se scrie astfel sub forma:

$$\overline{\lambda^n} = (i\hbar)^n \int_{\vec{p}} \Phi^* \Lambda_p^n \Phi d\vec{p} \tag{7.58}$$

În baza acestei relații se obțin expresiile particulare:

n=1: $$\overline{\lambda} = i\hbar \int \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial p_\lambda} d\vec{p} \tag{7.59}$$

n=2: $$\overline{\lambda^2} = -\hbar^2 \left\{ \int \Phi^* \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_\lambda^2} d\vec{p} = -\hbar^2 \left[\int_{\vec{p}} \frac{\partial}{\partial p_\lambda}\left(\Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial p_\lambda}\right) - \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_\lambda}\frac{\partial \Phi}{\partial p_\lambda} \right] d\vec{p} \right\}$$

De exemplu, $\overline{x^2} = -\hbar^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dp_y dp_z \left[\Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial p_x}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \hbar^2 \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_x}\frac{\partial \Phi}{\partial p_x} \right\} d\vec{p}$.

Se admite că Φ descrește suficient de repede pentru $p_x, p_y, p_z \to \infty$ și rezultă

$$\overline{\lambda^2} = \hbar^2 \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial p_\lambda}\frac{\partial \Phi}{\partial p_\lambda} d\vec{p} \tag{7.60}$$

În mod asemănător, calculăm mediile puterilor componentelor impulsurilor:

$$\overline{p_\lambda^n} = \int\limits_{\vec{p}} p_\lambda^n |\Phi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} = \int\limits_{\vec{p}} p_\lambda^n \Phi(\vec{p},t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\limits_{\vec{r}} \Psi^*(\vec{r},t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{r}\right]$$

Presupunând că *sunt îndeplinite condițiile care permit schimbarea ordinei de integrare,*

$$\overline{p_\lambda^n} = \int\limits_{\vec{r}} \Psi^*(\vec{r},t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\limits_{\vec{p}} \Phi(\vec{p},t) p_\lambda^n e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} d\vec{p}\right] d\vec{r} \qquad (7.61)$$

$$\overline{p_\lambda^n} = (-i\hbar)^n \int\limits_{\vec{r}} \Psi^* \frac{\partial^n \Psi}{\partial \lambda^n} d\vec{r} \qquad (7.62)$$

Introducem operatorul $\hat{P}_\lambda \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial\lambda}$, pe care-l vom recunoaşte ca ***operator al impulsului în reprezentarea-x.*** Se obține, în definitiv

$$\overline{p_\lambda^n} = \int\limits_{\vec{r}} \Psi^* \hat{P}_\lambda^n \Psi d\vec{r} \qquad (7.63)$$

▪ Formulele stabilite pentru mediile observabilelor dinamice coordonată şi impuls şi a puterilor acestora, sunt generale şi, pentru particula liberă, capătă forme parti - culare în cadrul unor mărimi fizice interpretabile, cum ar fi abaterea pătratică medie, care foloseşte $\overline{\lambda}$ şi $\overline{\lambda^2}$: $\overline{(\Delta\lambda)^2} = \overline{\lambda^2} - \overline{\lambda}^2$ Vom considera aşadar funcția $\Phi(\vec{p},t)$ sub forma (2.284) *care descrie evoluția stării particulei libere*. Găsim,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial p_\lambda} = \frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t} - \frac{i}{\hbar}\frac{p_\lambda}{m} t\varphi(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t} = \left[\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda} - \frac{i}{\hbar}\frac{p_\lambda}{m} t\varphi(\vec{p})\right] e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t} \quad \text{şi}$$

$$\overline{\lambda} = i\hbar\int\limits_{\vec{p}} \varphi^*(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda} - \frac{i}{\hbar}\frac{p_\lambda}{m} t\varphi\right] e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t} d\vec{p} =$$

$$= i\hbar\int\limits_{\vec{p}} \varphi^* \frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda} d\vec{p} + \frac{t}{m}\int p_\lambda |\varphi(\vec{p})|^2 d\vec{p} \qquad (7.64)$$

Primul termen al acestei expresii reprezintă $\overline{\lambda}$ la ***t=0*** şi-l vom nota cu $(\overline{\lambda})_0$. Rezultă,

$$\overline{x} = (\overline{x})_0 + \frac{t}{m}\overline{p}_x ; \overline{y} = (\overline{y})_0 + \frac{t}{m}\overline{p}_y ; \overline{z} = (\overline{z})_0 + \frac{t}{m}\overline{p}_z ; \qquad (7.65)$$

Aceste relații arată că ***centrul de greutate al oricărei particule libere*** – *definit ca punctul de coordonate* $\overline{x}, \overline{y}$ *şi* $\overline{z}$ *– se mişcă rectiliniu şi uniform, având ca impuls media impulsurilor pe pachetul de unde* Ψ.

Sintetizăm relațiile (7.65)în scrierea

$$\overline{\lambda} = (\overline{\lambda})_0 + \frac{t}{m}\overline{p}_\lambda \qquad (7.66)$$

Ridicăm la pătrat această relație:

$$\overline{\lambda}^2=\left[\overline{(\lambda)_0}\right]^2+t\cdot\frac{2\overline{(\lambda)_0}\,\overline{p}_\lambda}{m}+t^2\frac{(\overline{p}_\lambda)^2}{m^2} \tag{7.67}$$

şi calculăm $\overline{\lambda^2}$:

$$\overline{\lambda^2}=\hbar^2\int_{\vec{p}}\left[\frac{\partial\varphi^*}{\partial p_\lambda}+\frac{i}{\hbar}\frac{p_\lambda}{m}t\varphi^*\right]e^{\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda}-\frac{i}{\hbar}\frac{p_\lambda}{m}t\varphi\right]e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}t}d\vec{p}=$$

$$=\hbar^2\int_{\vec{p}}\frac{\partial\varphi^*}{\partial p_\lambda}\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda}d\vec{p}+\frac{i\hbar t}{m}\int_{\vec{p}}p_\lambda\left[\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda}-\frac{\partial\varphi^*}{\partial p_\lambda}\varphi\right]d\vec{p}+\frac{t^2}{m^2}\int_{\vec{p}}p_\lambda^2|\varphi|^2d\vec{p}= \tag{7.68}$$

$$=(\overline{\lambda^2})_0+\frac{i\hbar}{m}t\int_{\vec{p}}p_\lambda\left(\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda}-\frac{\partial\varphi^*}{\partial p_\lambda}\varphi\right)d\vec{p}+\frac{t^2}{m^2}\int_{\vec{p}}p_\lambda^2|\varphi|^2d\vec{p}$$

Se obține observând că $\left(\overline{\lambda^2}\right)_0-\left[\left(\overline{\lambda}\right)_0\right]^2=\left[\overline{(\Delta\lambda)_0^2}\right]$,

$$\left(\overline{\lambda^2}\right)=\left[\overline{(\Delta\lambda)_0}\right]^2+\frac{t}{m}\left[i\hbar\int_{\vec{p}}\left(\varphi^*\frac{\partial\varphi}{\partial p_\lambda}-\frac{\partial\varphi^*}{\partial p_\lambda}\varphi\right)d\vec{p}\right]- \tag{7.69}$$

$$-2\overline{(\lambda)}_0\,\overline{p_\lambda}+\frac{t^2}{m^2}\left[\overline{(\Delta p_\lambda)^2}\right]$$

Am stabilit dependența de timp a abaterilor pătratice medii $\overline{(\Delta x)^2},\overline{(\Delta y)^2}$

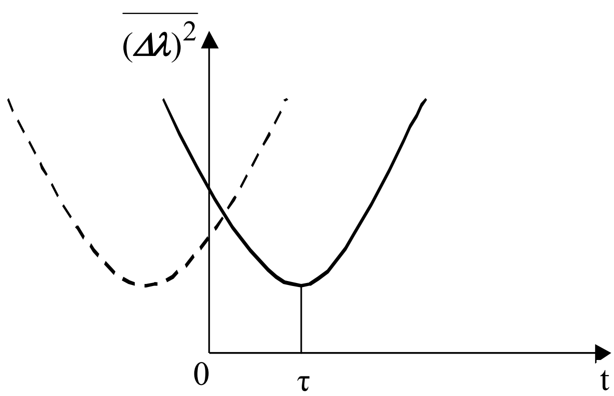

Figura 7.1

şi $\overline{(\Delta z)^2}$, reprezentate prin câte un trinom de gradul II cu coeficienți reali. Fiind media unor pătrate, $\overline{(\Delta\lambda)^2}\geq 0$. Se observă că $\overline{(\Delta p_\lambda)^2}>0$, astfel că parabola asociată trinomului (7.69) va avea un minim care se deplasează în timp ca în figura 7.1.

Fie τ timpul după care minimul parabolei a ajuns în cadranul I. Constatăm că, pe măsură ce $t\to\infty$, $\overline{(\Delta\lambda)^2}\to\infty$, *şi cunoaşterea noastră asupra poziției microparticulei tinde spre zero*. În intervalul $[0,\tau]$, $\overline{(\Delta\lambda)^2}$ descreşte şi cunoaşterea asupra poziționării centrului de greutate al pachetului de Broglie se îmbunătățeşte, pentru ca *pe măsură ce t se îndepărtează de* τ *cunoaşterea să scadă în timp, evidențiind astfel o împrăştiere a pachetului de Broglie asociat microparticulei libere*. Acest fenomen de împrăştiere este influențat de masa m a particulei. *Cu cât masa* m *este mai mare, cu atât* *împrăştierea se produce mai lent. Pentru o particulă macroscopică împrăştierea pachetului de unde este practic neglijabilă, în timp de interes fizic.*

7.3 TEOREMELE *EHRENFEST* ŞI LIMITA CLASICĂ A MECANICII CUANTICE

Am stabilit în secțiunea 5.1.2 a lucrării *teoremele Ehrenfest referitoare la mişcarea operatorilor*. În cele ce urmează vom stabili ***teoremele Ehrenfest referitoare la variabilele aleatorii*** *coordonată şi impuls* în cazul formalismului Schrödinger. În acest scop ne fixăm atenția asupra unei microparticule cuantice aflate sub acțiunea unui câmp de forțe ce derivă din energia potențială $U(\vec{r},t)$ şi

ne folosim de ecuația lui Schrodinger dependentă de timp:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \ ; \ U = U(\vec{r}) \tag{7.70}$$

♦ *Prima teoremă a lui Ehrenfest* consideră mediile pe domenii spațiale ale variabilelor aleatorii asociate observabilelor dinamice coordonată şi impuls notate respectiv cu λ variabilă ce desemnează coordonatele x, y sau z şi respectiv p_λ notație ce desemnează componenta impulsului pe direcția λ.

Mediile spațiale ale acestor variabile aleatorii rezultă din relațiile (7.70) şi (7.67) scrise sub forma:

$$\overline{\lambda}(t) = \int_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r},t)\lambda\psi(\vec{r},t)d\vec{r} \tag{7.71}$$

$$\overline{p}_\lambda = -i\hbar\int_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial\lambda}d\vec{r} \tag{7.72}$$

Pentru simplificarea scrierii vom nota simplu $\psi(\vec{r},t) \equiv \psi$ şi în general pentru orice altă funcție vom specifica dependența de variabile doar în ipotezele de lucru. În cadrul acestei convenții avem:

$$\frac{d\overline{\lambda}}{dt} = \int \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\lambda\psi d\vec{r} \tag{7.73}$$

$$\overline{p}_\lambda = -i\hbar\int \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}d\vec{r} \tag{7.74}$$

Derivatele parțiale le vom exprima din ecuația Schrodinger (7.70) şi din conjugata complexă a acestora şi le vom introduce apoi în (7.73).
Se obține astfel

$$\frac{d\overline{\lambda}}{dt} = \frac{\hbar}{2im}\int [(\Delta\psi^*)\lambda\psi - \psi^*\lambda\Delta\psi]d\vec{r} \tag{7.75}$$

În continuare vom apela la forma integrală a teoremei lui Green care se scrie pentru două funcții oarecare φ şi χ ce îndeplinesc condiția de convergență a întregului.

$$\int_{\vec{r}} (\varphi\Delta\chi - \chi\Delta\varphi)d\vec{r} = \int_{\Sigma_\infty} (\varphi\nabla\chi - \chi\nabla\varphi)d\vec{\Sigma} \qquad (7.76)$$

Vom alege $\varphi \equiv \lambda\psi$ şi $\chi \equiv \psi^*$. Rezultă,

$$\int_{\vec{r}} (\lambda\psi\Delta\psi^* - \psi^*\Delta(\lambda\psi))d\vec{r} = \int_{\Sigma_\infty} [\lambda\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla(\lambda\psi)]d\vec{\Sigma}$$

Pe suprafața de la infinit notată mai sus cu Σ_∞, funcțiile de undă ψ descresc suficient de repede astfel, că

$$\int_{\vec{r}} (\lambda\psi\Delta\psi^* - \psi^*\Delta(\lambda\psi))d\vec{r} = 0$$

echivalentă cu,

$$\int_{\vec{r}} \lambda\psi\Delta\psi^*\, d\vec{r} = \int_{\vec{r}} \psi^*\Delta(\lambda\psi)d\vec{r}$$

Pe de altă parte, în baza identității $\Delta(\varphi\chi) = \varphi\Delta\chi + 2\nabla\varphi\cdot\nabla\chi + \chi\Delta\varphi$ alegând $\varphi \equiv \lambda$ şi $\psi \equiv \chi$ şi ținând seama că $\nabla\varphi$ are componentele (1,0,0) pentru $\lambda \equiv x$; (0,1,0) pentru $\lambda = y$ şi (0,0,1) pentru $\lambda = z$, obținem:

$$\Delta(\lambda\psi) = \lambda\Delta\psi + 2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda} + \psi\Delta\lambda$$

În baza observațiilor semnalate, $\Delta\lambda = 0$, astfel că

$$\int_{\vec{r}} (\Delta\psi^*)\lambda\psi d\vec{r} = \int_{\vec{r}} \psi^*\left[\lambda\Delta\psi + 2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right]d\vec{r}$$

Rezultă $\dfrac{d\overline{\lambda}}{dt} = -\dfrac{i\hbar}{m}\displaystyle\int_{\vec{r}} \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}d\vec{r} = \frac{\overline{p}_\lambda}{m}$ sau în definitiv, expresia matematică a ***primei teoreme Ehrenfest*** *pentru mediile variabilelor aleatorii.*

$$m\frac{d\overline{\lambda}}{dt} = \overline{p}_\lambda \qquad \lambda \equiv x, y \text{ sau } z \qquad (7.77)$$

♦ Pentru stabilirea celei de *a doua teoreme Ehrenfest* vom calcula mai întâi $\overline{p}_\lambda$: $\overline{p}_\lambda = -i\hbar\displaystyle\int_{\vec{r}} \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}d\vec{r}$ de unde rezultă:

$$\frac{d\overline{p}_\lambda}{dt} = -i\hbar\left(\int_{\vec{r}} \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}d\vec{r} + \int_{\vec{r}} \psi^*\frac{\partial}{\partial\lambda}\frac{\partial\psi}{\partial t}d\vec{r}\right)$$

Derivatele în raport cu timpul le exprimăm din ecuația lui Schrodinger şi din conjugata complexă a acesteia.

Se obține:

$$\frac{d\overline{p}_{\lambda}}{dt}=\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\vec r}\left[\psi^*\Delta\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}-\left(\Delta\psi^*\right)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right]d\vec r+\int_{\vec r}\psi^*\left[U\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}-\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(U\psi\right)\right]d\vec r$$

în care vom aplica din nou forma integrală (7.76)a teoremei lui Green alegând

$$\varphi\equiv\psi^* \text{ şi } \chi\equiv\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}.$$

Rezultă $\int_{\vec r}\left[\psi^*\Delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right)-\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\Delta\psi^*\right]d\vec r=0$ şi $\frac{d\overline{p}_{\lambda}}{dt}=\int_{\vec r}\psi^*\left[U\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}-\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(U\psi\right)\right]d\vec r$

Expresia din paranteza dreaptă este egală cu $-\psi\frac{\partial U}{\partial\lambda}$ astfel că în definitiv, se

obține expresia matematică a celei de *a doua teoreme Ehrenfest*:

$$\frac{d\overline{p}_{\lambda}}{dt}=-\int_{\vec r}\frac{\partial U}{\partial\lambda}|\psi|^2\,d\vec r \qquad (7.78)$$

♦ *Ecuațiile cuantice ale teoremelor Ehrenfest* manifestă o asemănare cu ecuațiile lui Newton din mecanica clasică şi se apropie infinit de mult de acestea pentru particulele macroscopice.

În timp ce în ecuațiile lui Newton $m\frac{d^2\lambda}{dt^2}=-\frac{\partial U}{\partial\lambda}=F_{\lambda}$ apar în membrul drept forțele ce acționează asupra particulei în punctul în care se află aceasta, în ecuațiile cuantice $m\frac{d^2\overline{\lambda}}{dt^2}=-\frac{\partial U\left(\overline{x},\overline{y},\overline{z}\right)}{\partial\lambda}$ apare în membrul stâng o medie a forței pe pachet. Datorită împrăştierii iminente a microparticulei cuantice chiar în absența unor forțe, localizarea în timp a centrului de greutate al pachetului de Broglie asociat va devia de la traiectoria clasică a particulei.

Să presupunem că la momentul inițial t_0 localizarea pachetului de Broglie asociat microparticulei este strânsă, adică funcția de undă ψ_0 este apreciabil diferită de zero doar într-o zonă restrânsă în jurul centrului de greutate $\overline{x_0},\overline{y_0},\overline{z_0}$ al pachetului. Scriem relația de mediere spațială

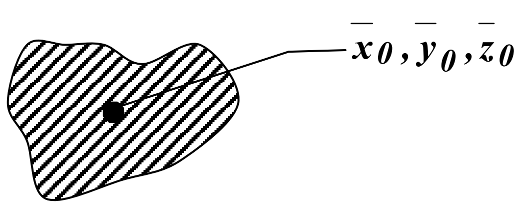

Figura 7.2

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial\lambda}}=\int_{\vec r}\frac{\partial U}{\partial\lambda}|\psi_0|^2\,d\vec r \qquad (7.79)$$

căreia îi aplicăm o teoremă de medie admițând că în zona haşurată din figura 7.2 funcția ψ_0 diferă nesemnificativ de la punct la punct.

În acest caz, (7.79) devine:

$\overline{\dfrac{\partial U}{\partial \lambda}} \cong \dfrac{\partial U}{\partial \lambda}\int\limits_{\vec{r}} |\psi_0|^2 d\vec{r} = \dfrac{\partial U}{\partial \lambda}$.Vom comite o eroare nesemnificativă considerând că la t apropiat de t_0

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial \lambda}} \cong \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\bar{x}_0,\bar{y}_0,\bar{z}_0} \int\limits_{\vec{r}} |\psi_0|^2 d\vec{r} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\bar{x}_0,\bar{y}_0,\bar{z}_0} \qquad (7.80)$$

şi introducând această valoare în ecuaţiile de mişcare ale centrului de greutate ale pachetului de Broglie asociat, obţinem ecuaţia

$$m\frac{d^2\bar{\lambda}}{dt^2} \cong -\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\bar{x}_0,\bar{y}_0,\bar{z}_0} \qquad (7.81)$$

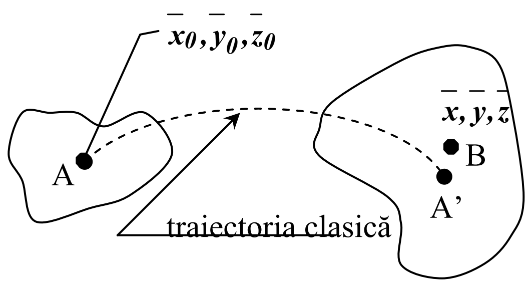

Figura 7.3

– Aceasta este ecuaţia de mişcare pe o durată scurtă şi coincide cu ecuaţia clasică. Există deci tendinţa ca în vecinătatea lui t_0, centrul de greutate al pachetului să se localizeze pe traiectoria clasică. Intervine însă împrăştierea statistică care se produce indiferent de natura câmpului de forţe şi indiferent de precizia localizării iniţiale. Pe măsură ce ne îndepărtăm de $\boldsymbol{t_0}$ *împrăştierile statistice ale coordonatelor cresc*. Zona în care probabilitatea de localizare a microparticulei $|\psi_0|^2 \neq 0$ va deveni mai extinsă şi - aşa cum se observă în figura 7.3 - centrul de greutate al pachetului definit de $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ se va abate de la traiectoria clasică. În cazul particulelor macroscopice centrul de greutate al pachetului de Broglie caracterizat de anumite condiţii iniţiale se va mişca urmând o localizare în timp într-o zonă restrânsă în jurul traiectoriei descrise de particulă în cadrul aceloraşi condiţii iniţiale. *În acest caz, ne putem dispensa de statistică şi vom lucra numai cu ecuaţia clasică a lui Newton.* Aşadar, *pentru a putea trece la limită în mecanica cuantică, se impun două condiţii:*

– particula considerată să fie macroscopică şi

– să existe o localizare macroscopică bună a particulei la momentul iniţial $\boldsymbol{t_0}$.