Wykład VII Mechanika kwantowa

Twierdzenie Ehrenfesta[1]

Twierdzenie Ehrenfesta określa związek mechaniki kwantowej z klasyczną.

Średnie położenie

Działanie operatora położenia $\hat{\mathbf{r}}$ na funkcje falową $\psi(t,\mathbf{r})$ definiujemy jako

$$\hat{\mathbf{r}}\,\psi(t,\mathbf{r}) = \mathbf{r}\,\psi(t,\mathbf{r})\,.$$

Wartość średnia operatora położenia $\hat{\mathbf{r}}$ w stanie kwantowym opisywanym funkcja falową $\psi(t,\mathbf{r})$ dane jest wyrażeniem

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_\psi \equiv (\psi, \hat{\mathbf{r}}\,\psi) = \int d^3r\; \psi^*(t,\mathbf{r})\; \hat{\mathbf{r}}\,\psi(t,\mathbf{r}) = \int d^3r\; \mathbf{r} \left|\psi(t,\mathbf{r})\right|^2$$

Obliczamy

$$\frac{d\langle \hat{r}_i \rangle_\psi}{dt} = \int d^3r\; r_i \left[\frac{\partial \psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t} \psi(t,\mathbf{r}) + \psi^*(t,\mathbf{r}) \frac{\partial \psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} \right] \qquad (i = x, y, z)$$

Zakładamy, że funkcja falowa $\psi(t,\mathbf{r})$ spełnia równanie Schrödingera, co daje

$$\frac{\partial \psi(t,\mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r})\,,$$

$$\frac{\partial \psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}\,\psi^*(t,\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r}) \right) \psi^*(t,\mathbf{r})\,.$$

Tak znajdujemy

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{r}_i \rangle_\psi}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \int d^3r\; r_i \left[\left(\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r}) \right) \psi^*(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r}) \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int d^3r\; r_i \left[\left(\Delta \psi^*(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\, \Delta \psi(t,\mathbf{r}) \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \int d^3r\; r_i \nabla_j \left[\left(\nabla_j \psi^*(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\, \nabla_j \psi(t,\mathbf{r}) \right] \end{aligned}.$$

Wykonujemy całkowanie przez części, zakładając znikanie wyrazu brzegowego

$$\frac{d\langle \hat{r}_i \rangle_\psi}{dt} = \frac{i\hbar}{2m} \int d^3r \left[\left(\nabla_i \psi^*(t,\mathbf{r}) \right) \psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\, \nabla_i \psi(t,\mathbf{r}) \right],$$

gdzie uwzględniliśmy, że $\nabla_j r_i = \delta^{ij}$. Teraz całkujemy przez części pierwszy człon i ostatecznie dostajemy

---

[1] Paul Ehrenfest 1880-1833

$$\frac{d\langle\hat{r}_i\rangle_\psi}{dt} = -\frac{i\hbar}{m}\int d^3r\,\psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) = \frac{\langle\hat{p}_i\rangle_\psi}{m} .$$

Możemy to też zapisać jako

$$\boxed{\frac{d\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle_\psi}{dt} = \frac{\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_\psi}{m}}$$

Widzimy, że wartości średnie operatorów spełniają klasyczne równanie ruchu.

Średni pęd

Średni pęd w stanie kwantowym opisywanym funkcja falową $\psi(t,\mathbf{r})$ to

$$\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_\psi \equiv (\psi,\hat{\mathbf{p}}\psi) = \int d^3r\ \psi^*(t,\mathbf{r})\ \hat{\mathbf{p}}\psi(t,\mathbf{r}) = -i\hbar\int d^3r\ \psi^*(t,\mathbf{r})\ \nabla\psi(t,\mathbf{r}) .$$

Obliczamy $(i = x,y,z)$

$$\frac{d\langle\hat{p}_i\rangle_\psi}{dt} = -i\hbar\frac{d}{dt}\int d^3r\,\psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) = -i\hbar\int d^3r\left[\frac{\partial\psi^*(t,\mathbf{r})}{\partial t}\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) + \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r})}{\partial t}\right] .$$

Zakładając, że funkcja falowa $\psi(t,\mathbf{r})$ spełnia równanie Schrödingera, znajdujemy

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\hat{p}_i\rangle_\psi}{dt} &= \int d^3r\left[\left(\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r})\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3r\,\left[\left(\Delta\psi^*(t,\mathbf{r})\right)\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\Delta\psi(t,\mathbf{r})\right] \\ &\quad + \int d^3r\,\left[V(t,\mathbf{r})\ \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\psi(t,\mathbf{r}) - \psi^*(t,\mathbf{r})\nabla_i\left(V(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r})\right)\right] .\end{aligned}$$

Pierwszy człon znika po wykonaniu całkowania przez części przy założeniu, że znika wyraz brzegowy. Różniczkując zaś

$$\nabla_i\left(V(t,\mathbf{r})\psi(t,\mathbf{r})\right) = \left(\nabla_i V(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) + V(t,\mathbf{r})\nabla_i\,\psi(t,\mathbf{r})$$

ostatecznie dostajemy

$$\frac{d\langle\hat{p}_i\rangle_\psi}{dt} = -\int d^3r\ \psi^*(t,\mathbf{r})\left(\nabla_i V(t,\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{r}) = -\left\langle\nabla_i\hat{V}\right\rangle_\psi$$

czyli

$$\boxed{\frac{d\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_\psi}{dt} = -\left\langle\nabla\hat{V}\right\rangle_\psi}$$

Widzimy, że wartości średnie operatorów spełniają klasyczne równanie ruchu.