# 9 Związki z mechaniką klasyczną

## 9.1 Twierdzenie Ehrenfesta

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

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi,t\right\rangle = \hat{H}\left|\psi,t\right\rangle, \; -i\hbar\frac{d}{dt}\left\langle\psi,t\right| = \left\langle\psi,t\right|\hat{H}. \tag{9.1}$$

Zatem

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}\left\langle\psi,t\right|\hat{Q}\left|\psi,t\right\rangle &= -\left\langle\psi,t\right|\hat{H}\hat{Q}\left|\psi,t\right\rangle + i\hbar\left\langle\psi,t\right|\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\left|\psi,t\right\rangle + \left\langle\psi,t\right|\hat{Q}\hat{H}\left|\psi,t\right\rangle \\ &= \left\langle\psi,t\right|\left[\hat{Q},\hat{H}\right]\left|\psi,t\right\rangle + i\hbar\left\langle\psi,t\right|\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\left|\psi,t\right\rangle. \end{aligned} \tag{9.2}$$

Na ogół operatory nie zależą od czasu, więc

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{Q}\right\rangle = -\frac{i}{\hbar}\left\langle\psi,t\right|\left[\hat{Q},\hat{H}\right]\left|\psi,t\right\rangle. \tag{9.3}$$

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

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

$$\left\langle E,t\right|\left[\hat{Q},\hat{H}\right]\left|E,t\right\rangle = \left\langle E,t\right|\left(\hat{H}\hat{Q}-\hat{Q}\hat{H}\right)\left|E,t\right\rangle = 0. \tag{9.4}$$

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

Dla operatora pędu

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

mamy

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

co daje

$$\frac{d}{dt}\left\langle\vec{p}\right\rangle = -\left\langle\vec{\nabla}V\right\rangle. \tag{9.5}$$

Jest to kwantowy odpowiednik równania Newtona. Podobnie

$$\left[\hat{x},\hat{H}\right] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p},$$

co daje

$$\frac{d}{dt}\left\langle\hat{x}\right\rangle = \frac{1}{m}\left\langle\hat{p}\right\rangle. \tag{9.6}$$

Równania Ehrenfesta są przykładem *zasady korespondencji.*

## 9.2 Twierdzenie o wiriale

Jako ilustrację wprowadzonych pojęć wyprowadzimy związek między energią kinetyczną a potencjalną. Zastosujmy twierdzenie, że średnia dowolnego operatora $\hat{Q}$ w stanach stacjonarnych jest stała w czasie (9.4) dla operatora $\hat{Q} = \vec{x} \cdot \vec{p}$:

$$\begin{aligned} 0 &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \cdot \vec{p} \rangle = \langle E | \left[ \vec{x} \cdot \vec{p}, \hat{H} \right] | E \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle E | \left[ \vec{x} \cdot \vec{p}, \vec{p}^2 \right] | E \rangle + \langle E | \left[ \vec{x} \cdot \vec{p}, V(\vec{x}) \right] | E \rangle . \end{aligned} \tag{9.7}$$

Policzmy komutatory

$$\begin{aligned} \left[ \vec{x} \cdot \vec{p}, \vec{p}^2 \right] &= 2i\hbar \hat{p}^2, \\ \left[ \vec{x} \cdot \vec{p}, V(x) \right] &= -i\hbar\, \vec{x} \cdot \vec{\nabla} V. \end{aligned} \tag{9.8}$$

Dostajemy

$$2 \langle E | \frac{\hat{p}^2}{2m} | E \rangle = \langle E | \, \vec{x} \cdot \vec{\nabla} V \, | E \rangle . \tag{9.9}$$

Dla potencjałów centralnych

$$V = C r^{\alpha}$$

mamy

$$\vec{x} \cdot \vec{\nabla} V(r) = r \frac{\partial}{\partial r} V(r) = \alpha V(r), \tag{9.10}$$

co daje

$$2 \langle E | \frac{\hat{p}^2}{2m} | E \rangle = \alpha \langle E | \, V \, | E \rangle . \tag{9.11}$$

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

## 9.3 Gęstość prądu prawdopodobieństwa

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

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 \, dV = 1. \tag{9.12}$$

Jest to tzw. warunek normalizacyjny dla funkcji $\psi$. Oznacza on w gruncie rzeczy, że całka (9.12) jest skończona; rzeczywiście wówczas zawsze można dobrać pewną stałą $c$: $\psi \to \psi' = \psi / c$, że funkcja $\psi'$ ma normę równą 1. Warunek (9.12) oznacza, że w nieskończoności $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ znika na tyle szybko, że całka po $dV$ jest skończona. W myśl interpretacji statystycznej oznacza to, że cząstka jest zlokalizowana w przestrzeni. Warto jeszcze zauważyć, że pomnożenie funkcji $\psi$ prze fazę $e^{i\theta}$ nie zmienia gęstości prawdopodobieństwa, a zatem z fizycznego punktu widzenia funkcje

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

są równoważne.

O funkcjach spełniających (9.12) mówimy, że są całkowalne w kwadracie.

Zauważmy, że formalnie całka (9.12) jest funkcją czasu. Ale aby interpretacja statystyczna miała sens, warunek normalizacyjny (9.12) powinien być spełniony dla każdej chwili $t$, czyli powinien być niezależny od $t$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int P(\vec{r},t)\, dV = \frac{\partial}{\partial t}\int |\psi(\vec{r},t)|^2 dV = 0. \tag{9.13}$$

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

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

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

$$\frac{i\hbar}{2m}\int\limits_V \left(\psi^*\,\vec{\nabla}^2\psi - \psi\,\vec{\nabla}^2\psi^*\right) dV = \frac{i\hbar}{2m}\int\limits_V \vec{\nabla}\cdot\left(\psi^*\,\vec{\nabla}\psi - \psi\,\vec{\nabla}\psi^*\right) dV. \tag{9.14}$$

Do ostatniej całki zastosujemy twierdzenia Gaussa

$$\int\limits_V \vec{\nabla}\cdot\vec{S}\; dV = \int\limits_{\partial V} d\vec{a}\cdot\vec{S}, \tag{9.15}$$

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

$$\vec{S} = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\,\vec{\nabla}\psi - \psi\,\vec{\nabla}\psi^*\right) \tag{9.16}$$

i stosując (9.15) do ostatniej całki po $dV$ w (9.14) mamy ostatecznie

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

Jeśli funkcja $\psi$ znika dla dużych $\vec{r}$ to w granicy $\partial V \to \infty$ znika także całka po powierzchni i otrzymujemy wzór (9.13).

Wyrażenia (9.13) i (9.14) można przepisać w postaci

$$\int\limits_V \left(\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{S}\right) dV = 0. \tag{9.17}$$

Ponieważ (9.17) jest spełnione dla każdego $V$, musi zachodzić *równanie ciągłości*:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot\vec{S} = 0. \tag{9.18}$$

Równanie to jest identyczne z równaniem dla cieczy, gdzie $P$ oznacza gęstość cieczy, a wektor $\vec{S}$ gęstość prądu (w przypadku cieczy $\vec{S} = P\,\vec{v}$, gdzie $\vec{v}$ jest prędkością cieczy). Stąd (9.16) nazywamy gęstością prądu prawdopodobieństwa.