

TILLEGG 4

4. Viktige kvantemekaniske teoremer

Før vi i neste kapittel går løs på tredimensjonale potensialer, skal vi i kapittel 4 i dette kurset gå gjennom noen viktige kvantemekaniske teoremer. Dette kapitlet dekkes av avsnittene 4.1 – 4.4 i Hemmers bok, sammen med dette tillegget. Innholdet er

- 4.1 Kompatible observable, simultane egenfunksjoner og kommuterende operatorer [Hemmer 4.1]
- 4.2 Paritet [Hemmer 4.2]
- 4.3 Tidsutvikling av forventningsverdier [Hemmer 4.3]
- 4.4 Ehrenfests teorem [Hemmer 4.4]

4.1 Kompatible observable, simultane egenfunksjoner og kommuterende operatorer

I en tilstand hvor en observabel F er skarp, har vi sett at systemets bølgefunksjon må være en egenfunksjon til den tilhørende operatoren \hat{F} .

Når *to* observable for et system kan ha skarpe verdier samtidig, sier vi at de to observablene er **kompatible**. Ser vi f.eks på en fri partikkel med masse m , så er impulsen og den kinetiske energien kompatible observable: I tilstanden $\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar}$ er både impulsen p_x og den kinetiske energien $K_x = p_x^2/2m$ skarpe, med verdiene p og $p^2/2m$:

$$\begin{aligned}\hat{p}_x \psi_p &= p \psi_p, \\ \hat{K}_x \psi_p &= \frac{p^2}{2m} \psi_p. \quad \left(\hat{K}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)\end{aligned}$$

Vi sier da at $\psi_p(x)$ er en **simultan egenfunksjon** til de to operatorene; den er *samtidig* en egenfunksjon til både \hat{p}_x og \hat{K}_x . For at dette skal være mulig, må de to operatorene *kommutere*; $[\hat{p}_x, \hat{K}_x] = 0$.

Det er selvsagt lett å kontrollere den siste relasjonen direkte, men det er mer interessant å vise at den faktisk følger som en konsekvens av at de to observablene er kompatible, som vi nå skal vise:

Anta at observablene F og G er kompatible, dvs at det finnes et fullstendig sett av fysiske tilstander der F og G er skarpe samtidig. Disse fysiske tilstandene er beskrevet av et bølgefunksjonssett Ψ_n som da må være simultane egenfunksjoner til de tilhørende operatorene \hat{F} og \hat{G} :

$$\hat{F} \Psi_n = f_n \Psi_n, \quad \hat{G} \Psi_n = g_n \Psi_n. \quad (\text{T4.1})$$

Det er da lett å vise følgende regel:

A. For at observablene F og G skal være kompatible, dvs for at det skal eksistere et simultant egenfunksjonssett til operatorene \hat{F} og \hat{G} , må disse kommutere;

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0.$$

(T4.2)

Den motsatte regelen gjelder også:

B. Dersom operatorene \hat{F} og \hat{G} kommuterer, kan en finne et simultant egenfunksjonssett.

(T4.3)

Fra regel **A** følger det direkte at

C. Dersom operatorene \hat{F} og \hat{G} *ikke* kommuterer, dvs dersom $[\hat{F}, \hat{G}] \neq 0$, eksisterer det *ikke* et felles egenfunksjonssett til de to operatorene. De tilhørende observablene kan da ikke ha skarpe verdier samtidig, dvs de er *ikke* kompatible.

(T4.4)

Bevis av regel A: Når de to observablene F og G er kompatible, har vi som nevnt et simultant egenfunksjonssett (T4.1). Ved hjelp av disse egenverdiligningene har vi da

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\Psi_n = (f_n g_n - g_n f_n)\Psi_n = 0 \quad (\text{for alle } n).$$

Siden operatorene er hermiteske, er settet Ψ_n fullstendig. Da har vi for en vilkårlig funksjon $\Psi = \sum_n c_n \Psi_n$:

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\Psi = \sum_n c_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\Psi_n = 0.$$

Dermed har vi vist følgende operator-identitet:

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \equiv [\hat{F}, \hat{G}] = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

Bevis av regel B: La Ψ_n være en av egenfunksjonene til operatoren \hat{F} , med egenverdien f :

$$\hat{F}\Psi_n = f\Psi_n.$$

Siden de to operatorene \hat{F} og \hat{G} forutsettes å kommutere, har vi da

$$\hat{F}(\hat{G}\Psi_n) = \hat{G}\hat{F}\Psi_n = f(\hat{G}\Psi_n).$$

Denne ligningen forteller at funksjonen $\hat{G}\Psi_n$, i likhet med funksjonen Ψ_n , er en egenfunksjon til operatoren \hat{F} med egenverdien f . I resten av dette beviset må vi skille mellom to muligheter:

(i) Den ene muligheten er at egenverdien f til operatoren \hat{F} er ikke-degenerert, slik at det eksisterer bare én egenfunksjon med denne egenverdien. I så fall kan funksjonen $\hat{G}\Psi_n$ bare atskille seg fra funksjonen Ψ_n med en konstant faktor g :

$$\hat{G}\Psi_n = g\Psi_n.$$

Denne ligningen uttrykker at Ψ_n er en egenfunksjon også til \hat{G} , og det var det vi skulle vise.

(ii) Den andre muligheten er at egenverdien f er degenerert, slik at det finnes flere egenfunksjoner til \hat{F} med denne egenverdien. Beviset av regel **B** er da mer komplisert, som du kan se i avsnitt 4.1 hos Hemmer.

Eksempel 1

Impulsoperatorene \hat{p}_x , \hat{p}_y og \hat{p}_z kommuterer innbyrdes, og da skal det ifølge regel **B** eksistere et simultant egenfunksjonssett. Dette er impulsbølgefunksjonene

$$\psi_{p_x}(x)\psi_{p_y}(y)\psi_{p_z}(z) = (2\pi\hbar)^{-1/2}e^{ip_x x/\hbar} \cdot (2\pi\hbar)^{-1/2}e^{ip_y y/\hbar} \cdot (2\pi\hbar)^{-1/2}e^{ip_z z/\hbar} = (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}.$$

I en slik tilstand er alle de tre komponentene av impulsvektoren \mathbf{p} skarpe; komponentene er kompatible.

Eksempel 2

Operatorene $\hat{x} = x$ (multiplikasjon med x) og $\hat{p}_y = (\hbar/i)\partial/\partial y$ kommuterer. Det simultane egenfunksjonssettet er

$$\psi_{x'}(x)\psi_{p_y}(y) = \delta(x - x')(2\pi\hbar)^{-1/2}e^{ip_y y/\hbar} \quad (-\infty < x' < \infty; \quad -\infty < p_y < \infty).$$

Eksempel 3

Fra den sentrale kommutatoren $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$ og regel **C** følger det at observablene x og p_x ikke kan ha skarpe verdier samtidig; de er ikke kompatible. Det er dette som også kommer til uttrykk i Heisenbergs uskarphetsrelasjon,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar. \quad (\text{T4.5})$$

Eksempel 4

Vi har tidligere sett at de kartesiske komponentene av dreieimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ ikke kommuterer; de oppfyller den såkalte **dreieimpulsalgebraen**, som utgjøres av kommutatorrelasjonen

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad (\text{T4.6})$$

og to tilsvarende relasjoner som finnes fra denne ved syklikk ombytte av indeksene. Dette betyr at komponentene av *observabelen* \mathbf{L} ikke er kompatible. Konsekvensen er at selv om størrelsen $|\mathbf{L}|$ av dreieimpulsen har en skarp verdi, så kan ikke *komponentene* være skarpe samtidig. Derfor kan ikke *retningen* til \mathbf{L} være skarpt definert, ifølge kvantemekanisk teori.

Vi har også sett at hver av de kartesiske komponentene \hat{L}_x osv kommuterer med kvadratet $\hat{\mathbf{L}}^2$ av dreieimpulsoperatoren,

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (\text{T4.7})$$

Ifølge reglene ovenfor betyr dette at $\hat{\mathbf{L}}^2$ er kompatibel med f.eks \hat{L}_z . Det går altså an å finne simultane egenfunksjoner til disse to operatorene, som vi skal se i neste kapittel.

4.2 Paritet

I avsnittene 4.2.1 og 4.2.2 innfører Hemmer **paritetsoperatoren** $\hat{\mathcal{P}}$ og begrepet **paritet**. Dette er enkle og veldige nyttige hjelpemidler i kvantemekanikk.

Paritetsoperatoren og dens egenverdier: Når paritetsoperatoren $\hat{\mathcal{P}}$ virker på en funksjon $\psi(\mathbf{r})$, er virkningen pr definisjon:

$$\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}).$$

Paritetsoperatoren svarer altså til refleksjon med hensyn på origo, som vi også kaller **rominversjon**.

Vi har tidligere sett eksempler på bølgefunksjoner som er symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på origo, bl.a for den harmoniske oscillator; $\psi(-x) = \pm\psi(x)$. Slike eksempler finnes også i tre dimensjoner: $\psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r})$. For en slik funksjon er

$$\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r}).$$

En funksjon som er symmetrisk (antisymmetrisk) med hensyn på rominversjon er altså en egenfunksjon til paritetsoperatoren med egenverdi (paritet) $+1$ (-1). Det viser seg at egenverdiene ± 1 er de eneste mulige, dvs utgjør hele spektret til paritetsoperatoren.

Bevis: La ψ være en egenfunksjon til $\hat{\mathcal{P}}$ med egenverdien p ,

$$\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}) = p\psi(\mathbf{r}).$$

Da er

$$\hat{\mathcal{P}}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{P}}(\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r})) = p\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}) = p^2\psi(\mathbf{r}).$$

Nå er det jo slik at operatoren $\hat{\mathcal{P}}^2$ svarer til *to* rominversjoner; vi har at

$$\hat{\mathcal{P}}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{P}}\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}).$$

Vi har altså at

$$\psi(\mathbf{r}) = p^2\psi(\mathbf{r}),$$

dvs $p^2 = 1$. De to eneste mulige egenverdiene til $\hat{\mathcal{P}}$ er derfor

$$p = \begin{cases} +1 & (\text{like paritet}) \\ -1 & (\text{odde paritet}). \end{cases}$$

Etter å ha lest gjennom disse avsnittene kan du merke deg at når potensialet $V(\mathbf{r})$ og dermed Hamilton-operatoren er refleksjonsinvariant, så kommuterer paritetsoperatoren med Hamilton-operatoren:

$$V(-\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \quad \implies \quad \hat{\mathcal{P}}\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \quad \implies \quad [\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0.$$

Bevis: For en vilkårlig funksjon $\psi(\mathbf{r})$ har vi

$$[\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{P}}\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) - \hat{H}(\mathbf{r})\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}) - \hat{H}(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}) = 0, \quad \text{q.e.d.}$$

Ifølge regel **B** ovenfor er det da mulig å finne simultane egentilstander til $\hat{\mathcal{P}}$ og \hat{H} , dvs energieigenfunksjoner $\psi_E(\mathbf{r})$ som har veldefinert paritet (symmetriske eller antisymmetriske):

I tråd med beviset av regel **B** har vi

$$\hat{H}(\hat{\mathcal{P}}\psi_E) = \hat{\mathcal{P}}\hat{H}\psi_E = E(\hat{\mathcal{P}}\psi_E).$$

$\hat{\mathcal{P}}\psi_E$ er altså i likhet med ψ_E en energieigenfunksjon med energi E :

(i) Er denne energien ikke-degenerert, må $\hat{\mathcal{P}}\psi_E$ være proporsjonal med ψ_E ,

$$\hat{\mathcal{P}}\psi_E = p\psi_E.$$

Her er p enten $+1$ eller -1 , siden dette er de eneste mulige egenverdiene til $\hat{\mathcal{P}}$. For den ikke-degenererte energien E har altså energieigenfunksjonen ψ_E nødvendigvis veldefinert paritet; den er enten symmetrisk eller antisymmetrisk.

(ii) Er energinivået E degenerert, med flere energieigenfunksjoner ψ_{Ei} ($i = 1, \dots, g$), trenger ikke disse å ha veldefinert paritet, men regel **B** forteller at de kan *lineærkombineres* til paritetsgentilstander.

For å huske innholdet i denne drøftingen er det nok å tenke på et par velkjente eksempler:

(1) Den harmoniske oscillatoren har ikke-degenererte energinivåer, og energieigenfunksjonene har ganske riktig veldefinert paritet.

(2) Den frie partikkelen. I dette tilfellet kan vi *velge* å arbeide med symmetriske eller antisymmetriske løsninger ($\cos kx$ og $\sin kx$), men vi kan også bruke *asymmetriske* løsninger ($e^{\pm ikx}$).

Et tredje eksempel er den endelige brønnen

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } |x| < l, \\ V_0 & \text{for } |x| > l. \end{cases}$$

For $0 < E < V_0$ er energinivåene diskrete og ikke-degenererte, og energieigenfunksjonene har veldefinert paritet. For $E > V_0$ har vi to løsninger med samme energi. Her går det ifølge regel **B** an å finne én symmetrisk og én antisymmetrisk løsning for hver E , men det er mye mer interessant å jobbe med asymmetriske løsninger av typen

$$\psi_E(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{for } x < -l, \\ De^{iqx} + Fe^{-iqx} & \text{for } -l < x < l, \\ Ce^{ikx} & \text{for } x > l. \end{cases} \quad (\text{T4.8})$$

Dette kalles en **spredningsløsning**, fordi den inneholder en innkommende og en reflektert bølge til venstre for brønnen og en transmittert bølge til høyre for brønnen. (Det kan vises at sannsynligheten for transmisjon er $T = |C/A|^2$; se avsnitt 3.6 i Hemmer, og avsnitt 4.6 i B&J.)

4.3 Tidsutviklingen av forventningsverdier

Tidsutviklingen av en tilstand $\Psi(\mathbf{r}, t)$ bestemmes av Schrödingerligningen, og det samme gjelder da selvsagt også alle forventningsverdier av observable,

$$\langle F \rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau \equiv \langle \hat{F} \rangle.$$

Som vist i avsnitt 4.3 i Hemmer, kan visse trekk ved tidsutviklingen av slike forventningsverdier klarlegges uten at vi behøver å løse Schrödingerligningen eksplisitt. Dette vises ved å regne ut den tidsderivate (d/dt) av venstre og høyre side i ligningen ovenfor. På høyre side kan derivasjonen flyttes inn under integralet, når vi deriverer partielt med hensyn på t , dvs holder andre variable fast. Den partiellderivate av integranden er da

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Psi^* (\hat{F} \Psi)] = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi + \Psi^* \frac{\partial (\hat{F} \Psi)}{\partial t}.$$

Hvis \hat{F} ikke avhenger *eksplisitt* av t , kan den trekkes utenfor den siste derivasjonen ($\partial/\partial t$ og \hat{F} kommuterer). I motsatt fall gir den siste derivasjonen to ledd, slik at resultatet blir

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle_\Psi = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi d\tau.$$

Ved hjelp av Schrödingerligningen har vi at

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi.$$

Første og andre ledd på høyre side av ligningen ovenfor blir da hhvis

$$\int \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \right)^* \hat{F} \Psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad \text{og} \quad -\frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi d\tau.$$

Resultatet blir som vist i Hemmer følgende formel for tidsutviklingen av forventningsverdier:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle F \rangle_{\Psi} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle_{\Psi} + \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi}}. \quad (\text{T4.9})$$

Her vil \hat{F} vanligvis ikke avhenge eksplisitt av t , slik at vi kan stryke det siste leddet.

Dersom \hat{F} , i tillegg til å være tidsuavhengig, kommuterer med \hat{H} , dvs dersom observabelen F er kompatibel med energien E , finner vi nå det interessante resultatet at

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle_{\Psi} = 0.$$

Forventningsverdien $\langle F \rangle_{\Psi}$ er altså tidsuavhengig, og det kan vi slå fast uten å vite hvilken tilstand Ψ systemet befinner seg i. Vi sier da at observabelen F er en **kvantemekanisk bevegelseskonstant**. Alle observable som er kompatible med energien er altså slike bevegelseskonstanter. (Merk at det er forventningsverdiene som er tidsuavhengige.)

Eksempel 1: Konservativt system

Et eksempel er energien selv. Med $F = E$ finner vi at

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle_{\Psi} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{H}] \rangle_{\Psi} = 0.$$

Dette gjelder forutsatt at $\partial \hat{H} / \partial t = 0$, dvs under forutsetning av at vi har et **konservativt system**, med et tidsuavhengig potensial. I et slikt system er altså energien en bevegelseskonstant for en vilkårlig, ikke-stasjonær tilstand.

Eksempel 2: Ikke-konservativt system

Dersom potensialet er tidsavhengig, blir Hamilton-operatoren eksplisitt tidsavhengig,

$$\hat{H} = \hat{K} + V(\mathbf{r}, t).$$

Ved å gå tilbake til utledningen side 4 og 5 ser vi da at

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\Psi^* (\hat{H} \Psi)] &= \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{H} \Psi + \Psi^* \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \Psi \\ &= \frac{i}{\hbar} \Psi^* (\hat{H} \hat{H} - \hat{H} \hat{H}) \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \Psi, \end{aligned}$$

slik at

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle_{\Psi} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle_{\Psi} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial t} \right\rangle_{\Psi}.$$

Eksempel 3: Paritetsbevarelse

For et symmetrisk potensial har vi sett at $[\widehat{H}, \widehat{\mathcal{P}}] = 0$. Det følger da at pariteten er en bevegelseskonstant, i den forstand at $\langle \widehat{\mathcal{P}} \rangle_\Psi = \int \Psi^* \widehat{\mathcal{P}} \Psi d\tau$ er tidsuavhengig. Som et spesialtilfelle kan vi tenke oss at tilstanden er symmetrisk (eller antisymmetrisk) ved et begynnelsestidspunkt, slik at dette integralet er lik 1 (eller -1). Paritetsbevarelsen betyr i dette tilfellet at symmetrien (eller antisymmetrien) bevares hele tiden (også om tilstanden er ikke-stasjonær).

Eksempel 4: Fri partikkel

For en fri partikkel, med $\widehat{H} = \widehat{\mathbf{p}}^2/2m$, er $[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{p}}] = 0$, slik at $(d/dt)\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = 0$. Så impulsen er en bevegelseskonstant (dvs $\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = \text{konstant}$) for en vilkårlig tidsavhengig fri-partikkel-tilstand $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Dette er kvantemekanikkens utgave av Newtons første lov.

Hvordan vil forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle_\Psi$ av *posisjonen* utvikle seg for en fri-partikkel-bølge $\Psi(\mathbf{r}, t)$? Svaret er, i tråd med den klassiske relasjonen $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v} = \mathbf{p}/m$, at

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_\Psi = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi}{m}.$$

Det viser seg at denne relasjonen også holder for en partikkel som beveger seg i et potensial $V(\mathbf{r})$. Dette er en del av **Ehrenfests teorem**, som har *mer* å si om sammenhengene mellom kvantemekanikk og klassisk mekanikk:

4.4 Ehrenfests teorem

Ehrenfests teorem er nydelig beskrevet i Hemmers avsnitt 4.4.

Vi skal se at (T4.9) også kan brukes til å utlede **Ehrenfests teorem**. Dette teoremet har å gjøre med sammenhengene mellom kvantemekanikk og klassisk mekanikk.

Vi vet at klassisk mekanikk fungerer perfekt for makroskopiske objekter (med visse unntak), men at denne teorien ikke duger for de små tingene i naturen, som f.eks atomer og molekyler. Dynamikken til disse og andre objekter i mikrokosmos beskrives på den annen side perfekt av kvantemekanikken. Hvordan går det så om vi bruker kvantemekanikken på større objekter? Er det f.eks slik at denne teorien fungerer dårligere jo større objektene blir?

Svaret er at kvantemekanikken ikke har noen slik begrensning. Når skalaen økes, går den kvantemekaniske beskrivelsen gradvis over i den klassiske (unntatt for spesielle systemer der de kvantemekaniske effektene faktisk er observerbare også i makroskopisk skala, jf superledning og superfluiditet). Vi kan derfor si at den kvantemekaniske teorien inneholder klassisk mekanikk som et grensetilfelle, eller spesialtilfelle. Denne overgangen illustreres av Ehrenfests teorem.

La oss betrakte en partikkel som beveger seg i et potensial $V(\mathbf{r})$. Klassisk beskrives bevegelsen av ligningene

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V \quad , \quad \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (\text{Newton}) \quad (\text{T4.10})$$

I kvantemekanikken beskriver vi denne bevegelsen vha en bølgefunksjon $\Psi(\mathbf{r}, t)$ — en bølgepakke som følger partikkelen (eller egentlig et ensemble av partikler) på dens tur rundt omkring i potensialet $V(\mathbf{r})$. Det vi da må sammenligne med den klassiske posisjonen \mathbf{r} og impulsen \mathbf{p} er de kvantemekaniske forventningsverdiene

$$\langle \mathbf{r} \rangle_\Psi = \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi d^3r \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = \int \Psi^* \widehat{\mathbf{p}} \Psi d^3r. \quad (\text{T4.11})$$

Dersom partikkelen er tung (makroskopisk) må vi vente oss at disse forventningsverdiene oppfører seg nøyaktig som de klassiske størrelsene i (T4.10). For mikroskopiske partikler, derimot, kan vi ikke vente at (T4.10) gir noe mer enn en dårlig tilnærming til (T4.11).

Vi skal nå undersøke om dette holder stikk. Fra (T4.9) har vi:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \mathbf{r}] \rangle \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle = \langle [\hat{H}, \nabla] \rangle = \langle [V, \nabla] \rangle, \quad (\text{T4.12})$$

der¹

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t).$$

Vi noterer oss at \mathbf{r} kommuterer med potensial-leddet, og at $\hat{\mathbf{p}}$ kommuterer med det kinetiske leddet $\hat{\mathbf{p}}^2/2m$. Vi trenger derfor kommutatorene $[\hat{\mathbf{p}}^2, \mathbf{r}]$ og $[V, \hat{\mathbf{p}}]$. Ved utregningen av disse (og andre) kommutatorer kan vi bruke de generelle regnereglene (T2.24) for kommutatorer:

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}.$$

Vi finner da

$$[\hat{p}_x^2, x] = \hat{p}_x[\hat{p}_x, x] + [\hat{p}_x, x]\hat{p}_x = -2i\hbar\hat{p}_x, \quad (\text{T4.13})$$

slik at

$$[\hat{H}, x] = [\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, x] = \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2, x] = -i\hbar\frac{\hat{p}_x}{m}, \quad (\text{T4.14})$$

og

$$[\hat{H}, \mathbf{r}] = -i\hbar\frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}. \quad (\text{T4.15})$$

Videre er

$$[V, \nabla]\Psi = V\nabla\Psi - \nabla(V\Psi) = -(\nabla V)\Psi, \quad (\text{T4.16})$$

slik at

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = [V, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar\nabla V. \quad (\text{T4.17})$$

Innsetting i (T4.12) gir nå

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_\Psi = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi}{m}, \quad (\text{T4.18})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = -\langle \nabla V \rangle_\Psi. \quad (\text{T4.19})$$

Disse ligningene utgjør tilsammen Ehrenfests teorem:

De kvantemekaniske bevegelses-ligningene for $\langle \mathbf{r} \rangle$ og $\langle \mathbf{p} \rangle$ (og andre middelveidier) framkommer ved at en erstatter alle størrelsene i de klassiske ligningene (T4.10) med sine middelveidier.

Her kan det jo nesten se ut som om forventningsverdiene følger de samme klassiske banene som \mathbf{r} og \mathbf{p} , — men fullt så enkelt er det ikke. For at *det* skulle være tilfelle, måtte høyresiden i (T4.19), som er forventningsverdien av kraften $\mathbf{F} = -\nabla V$, være lik kraften akkurat i middelposisjonen $\langle \mathbf{r} \rangle$. I alminnelighet er dette selvsagt ikke oppfylt. Ved å Taylor-utvikle omkring middelposisjonen har vi nemlig (i én dimensjon):

$$F(x) = F(\langle x \rangle) + (x - \langle x \rangle)F'(\langle x \rangle) + \frac{1}{2}(x - \langle x \rangle)^2 F''(\langle x \rangle) + \dots,$$

slik at høyresiden i (T4.19) svarer til

$$\begin{aligned} \langle F(x) \rangle &= F(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle F''(\langle x \rangle) + \dots \\ &= F(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 F''(\langle x \rangle) + \dots \end{aligned} \quad (\text{T4.20})$$

Vi kan dermed summere opp slik:

(i) For makroskopiske partikler vil Δx og Δp_x være neglisjerbare i forhold til $\langle x \rangle$ og $\langle p_x \rangle$. Samtidig vil kraften F variere ubetydelig over bølgepakkens utstrekning, slik at $\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle)$. Dvs. forventningsverdiene $\langle x \rangle$ og $\langle p_x \rangle$ oppfylder Newtons ligning (T4.10); klassisk mekanikk er et grensetilfelle av kvantemekanikken.

¹Vi kan tillate et tidsavhengig potensial.

(ii) Selv for mikroskopiske partikler kan det i enkelte tilfeller være tillatt å sette $\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle)$ og bruke de klassiske ligningene. Dette krever at potensialet varierer lite over bølgepakkens utstrekning, og er f.eks. oppfylt med god margin i partikkel-akseleratorer.

(iii) Betingelsen $\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle)$ kan være oppfylt også for partikler som beveger seg i potensialer med sub-mikroskopisk dimensjon. Dette krever at $F''(x) = 0$, dvs. kraften må enten være konstant (som i et tyngdefelt) eller variere lineært (harmonisk oscillator). For disse spesielle potensialene kan vi altså konkludere med at $\langle x \rangle$ og $\langle p_x \rangle$ følger klassiske baner. I en oscillator vil f.eks. $\langle x \rangle$ oscillere harmonisk (som $\cos \omega t$).