

# SCHRÖDINGERLIGNINGEN

17

[PCH 1-3; DFG 1-2; IØ 1-3]

Fra Mekanik og EMag: Bølgelign.  $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$  beskriver  
mek. og E.M. bølger [3D:  $\nabla^2 y = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$ ] med  
løsninger  $y(x,t) = y(x \pm vt)$ , f.eks. harmonisk bølge  
 $y(x,t) = A \sin(kx - \omega t)$ , med  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$ ,  
 $v = \lambda/T = \lambda f = \omega/k$  (fasefart),  $v_g = d\omega/dk$  (grupperfart).

E. Schrödinger (1925): Bølgeligning for de Broglies  
partikkelbølger ?!

Fri partikkel (enkelt!) ; 1D :

$$\vec{v} = v\hat{x}; \quad \vec{p} = m\vec{v} = mv\hat{x}, \quad \underline{E} = K = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

de Broglie:

$$\lambda = h/p \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$$

$$\nu = E/h \Rightarrow \omega = 2\pi\nu = E/\hbar$$

Prøver reell bølgeløsning  $\Phi(x,t) = \cos\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right)$

og lineær diff. ligning. Ser at  $\partial/\partial t$  "trekker ud" E

og  $\partial^2/\partial x^2$  trekker ud  $p^2$ , lovende...?

Men:  $\frac{\partial}{\partial t} \cos(\dots) \sim \sin(\dots)$  mens  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \cos(\dots) \sim \cos(\dots)$



Ikke noe bedre med  $\Phi = \sin(\dots)$ , fordi  $\frac{\partial}{\partial t} \sin(\dots) \sim \cos(\dots)$   
mens  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(\dots) \sim \sin(\dots)$ .

Men:  $\exp[i(p x - E t)/\hbar] = \cos[\dots] + i \sin[\dots]$  går  
bedre, fordi derivasjon av exp gir exp tilbake, uansett!

⇒ Vi prøver  $\Psi(x,t) = \exp[i(p x - E t)/\hbar]$ . Da er

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi, \text{ dvs}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi \quad \text{og} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi$$

Med andre ord: Bølgelign.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

oppfylles av den plane bølgen  $\exp[i(p x - E t)/\hbar]$ ,  
og gir samtidig  $E = p^2/2m$ , dvs riktig  
dispersjonsrelasjon for fri partikkel.

Dette er Schrödingerligningen (SL), for  
fri partikkel med masse  $m$ , impuls  $\vec{p} = p \hat{x}$  og  
energi  $E = K = p^2/2m$ . (Vi valgte  $V = 0$ .)



# Kommentarer:

- Sh er den enkleste diff.lign. som oppfylles av plane de Broglie-bølger, for ikke-relativistiske frie partikler.

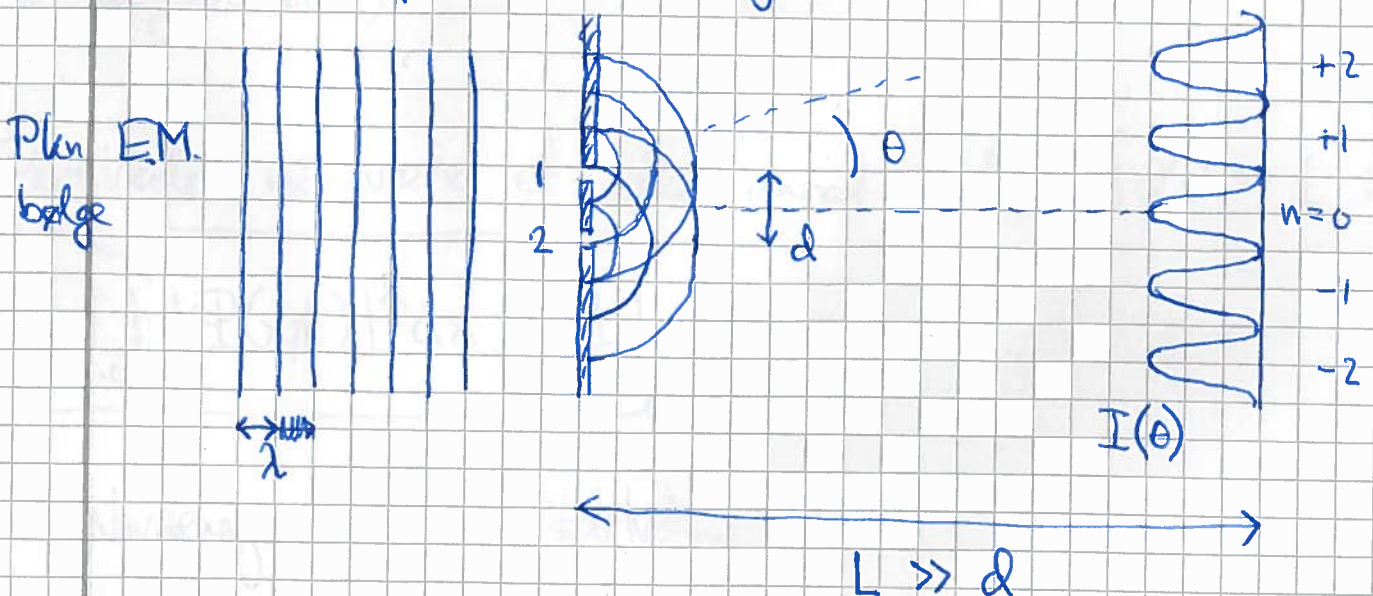
Fangerer i praksis ; også for  $V = \text{konst.} \neq 0$ .  
(Også for  $V \neq \text{konst.}$  !)

- Må ha ~~kom~~ ikke-reelle løsninger! Reell  $\Psi$  gir reell  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$  og imaginær  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ ; ikke mulig!

Siden målbare fysiske størrelser er reelle, kan  $\Psi$  ikke være direkte målbare.

## Tolkning av $\Psi$

Youngs 2-spaltforsøk med lys (1802):





På skjermen:  $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ ;  $I \sim E^2 = |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$  (20)

Konstruktiv interferens:  $\vec{E}_2 \approx \vec{E}_1$ ,  $I \sim 4E_1^2$ ,  $d \sin \theta = n\lambda$

Destruktiv " :  $\vec{E}_2 \approx -\vec{E}_1$ ,  $I \approx 0$ ,  $d \sin \theta = (n + \frac{1}{2})\lambda$

Med ett og ett foton fås (tilsynelatende) tilfeldige treff på skjermen. Etter mange fotontreff fås interferensmønsteret

$I(\theta)$ . Dus:  $I(\theta)$  tilsværer sannsynlighetsfordelingen for hvor ett og ett foton vil treffe skjermen.

Max Born foreslo i 1926 en tilsvarende tolkning av (partikkel-) bølgefunksjonen  $\Psi$  [NP1954]:

$dP = |\Psi(x,t)|^2 dx$  = sannsynligheten for å finne partikkelen på intervallet  $(x, x+dx)$  ved tidspunktet  $t$ ,

dus  $|\Psi(x,t)|^2 = \frac{dP}{dx}$  = sannsynlighets tettheten (sanns. pr lengdeenhet)

Partikkelen må være et eller annet sted,  $\int dP = 1$  :

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

Normering av sanns. tettheten



# Bølgepakker

(21)

Med planbølgen  $\Psi(x,t) = \exp[i(px - Et)/\hbar]$  er

$$|\Psi(x,t)|^2 = 1, \text{ dvs } \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = \infty, \text{ dvs } \Psi$$

er ikke normerbar; det er like sannsynlig å finne partikkelen hvor som helst når impulsen  $p$  er veldefinert ("skarp").

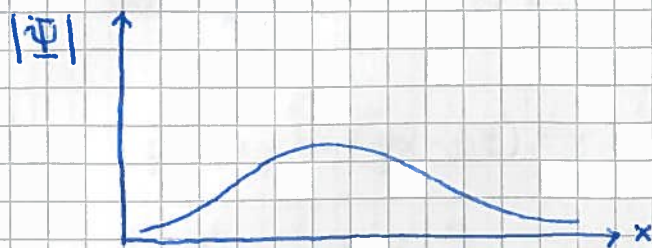
[Tilsvarende med lys: Harmonisk bølge  $\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \sin(kx - \omega t)$  med veldefinert  $\lambda = 2\pi/k$  og  $v = \omega/2\pi$  strekker seg ut over hele  $x$ -aksen.]

Kan lokalisere partikkelen ved å beskrive den med sum av plane bølger med ulike impulser; en bølgepakke:

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{i(px - Et)/\hbar} dp \quad \left[ \Rightarrow \Psi(x,0) \text{ er Fourier-} \right. \\ \left. \text{transf. av } \phi(p) \right]$$

der  $\phi(p)$  må tolkes som "andelen" av  $\Psi(x,t)$  med impuls  $p$ .

Skarp  $\phi \Rightarrow$  Bred  $\Psi$  (og omvendt):



Vi viser senere at  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ ;

Heisenbergs uskarphetsrelasjon



## Operator. Egenfunksjon. Egenverdi

Hvis en operator virker på en funksjon og gir som resultat  samme funksjon ganget med en konstant, f.eks.

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = A f(x),$$

operator  $\uparrow$

så er  $f(x)$  egenfunksjon til operatoren (her:  $\partial/\partial x$ ), med tilhørende egenverdi  $A$ .

Notasjon:  $\hat{A} f(x) = A f(x)$

operator (med hatt)  $\uparrow$       uten hatt: egenverdi til  $\hat{A}$

[NB: Bruker  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  som enhetsvektorer!]

Eks:

- $\frac{\partial}{\partial x} \sin(px/\hbar) = \frac{p}{\hbar} \cos(px/\hbar) \Rightarrow \sin(px/\hbar)$  er ikke egenfunksjon til operatoren  $\partial/\partial x$

- $\frac{\partial}{\partial x} \exp(ipx/\hbar) = \frac{ip}{\hbar} \exp(ipx/\hbar) \Rightarrow \exp(ipx/\hbar)$  er egenfunksjon til  $\partial/\partial x$ , med egenverdi  $ip/\hbar$

- $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \exp[i(px-Et)/\hbar] = p \exp[i(px-Et)/\hbar]$  (\*)

$\Rightarrow$  planbølgen  $\Psi(x,t) = \exp[i(px-Et)/\hbar]$ , som beskriver fri partikkel med veldef. impuls  $p$ , er egenfunk. til oper.  $(\hbar/i)\partial/\partial x$  med egenv. lik impulsen  $p$ !

⇒ Naturlig å kalle  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  for en impulsoperator,

(23)

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

slik at egenverdlign.  $\otimes$  nederst s. 22 blir på formen

$$\hat{p} \Psi = p \Psi$$

Fri partikkel ( $V=0$ ):  $E(p) = p^2/2m$

⇒ Prøver operatoren  $\frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} :$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(px-Et)/\hbar} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left( \frac{ip}{\hbar} \right)^2 e^{i(px-Et)/\hbar} \\ &= \frac{p^2}{2m} e^{i(px-Et)/\hbar} \\ &= E e^{i(px-Et)/\hbar} \end{aligned}$$

⇒ Naturlig å kalle  $\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$  for en energioperator, siden tilhørende egenverdi er nettopp energien  $E$

Vi kaller gjerne energien ("energifunksjonen")

Hamiltonfunksjonen  $H$ , og tilsvarende kalles

energioperatoren  $\hat{E}$  Hamiltonoperatoren  $\hat{H}$ .

⇒ For fri partikkel: 
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$



(24)

Hvis  $V = V_0 = \text{konst.} \neq 0$ , har vi fortsatt en fri partikkel, med energi  $E = K + V = p^2/2m + V_0$ , og  $\Psi(x,t) = \exp[i(p x - E t)/\hbar]$  er fortsatt egenfunkt. til  $\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0$ , med egenverdi  $E = p^2/2m + V_0$ .

Triviell ending; nullpunktet for potensialet  $V$  kan velges fritt!

Men hva med partikkel utsatt for kraft  $\vec{F} = -\nabla V$ ?

[Eks:  $e^-$  i H-atomet:  $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ ;  $\vec{F} = -\hat{r} e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ ]

Da er  $\vec{p}$  ikke lenger veldefinert

$\Rightarrow$  Mindre plausibel argumentasjon via "de Broglie-bølge" til bølgeligning.

Schrödinger satset likevel på samme ligning (som s.18),

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi ; \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)} \quad (1D)$$

som viste seg å fungere!

Generalisering til 3D er "åpenbar":

$$p \rightarrow \vec{p} ; \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla ; V(x) \rightarrow V(\vec{r}) ;$$

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2m) \nabla^2 + V(\vec{r})$$



# Stasjonære tilstande. Tidsuavhengig Schrödingerligning

[PCH 2.3; DFG 2.1; IØ 1.7.b, 2.1.a, 2.7.a] TUSL

For fri partikkel (med skarp impuls) er  $|\Psi(x,t)|^2 = 1$ ,  
dvs sanns. fordelingen er tidsuavhengig. Kaller da  
 $\Psi(x,t)$  en stasjonær tilstand. [If. Bohrs postulat 1]

Mer generelt: Hvis potensialet  $V(x)$  er tidsuavhengig, (ofte tilfelle!)  
har SL løsninger på formen

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

dvs stasjonære tilstander med veldefinert energi  $E$   
og sanns. fordeling  $|\psi(x)|^2$ .

Bevis:

Med  $\hat{H}$  uavh. av  $t$  er SL,  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$ , separabel,  
med løsn. på produktform  $\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t)$ .

$$\Rightarrow i\hbar \psi(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = T(t) \hat{H} \psi(x) \quad / \cdot (\psi T)^{-1}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{i\hbar \partial T / \partial t}{T}}_{\text{kun avh. av } t} = \underbrace{\frac{\hat{H} \psi}{\psi}}_{\text{kun avh. av } x}$$

$\Rightarrow$  Begge sider av lign. må være en konstant  $E$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{E dt}{i\hbar} \Rightarrow T(t) = \text{konst.} \cdot e^{-iEt/\hbar}$$



Dessuten:

$$\hat{A}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

som er TUSL ( $i$  1D)

(26)

(stasjonær)  
Fullstendig løsning:  $\Phi(x,t) = \Psi(x)e^{-iEt/\hbar}$  (ged)

Her er TUSL en egenverdligning, og egenverdiene  $E$  tilsvarer de mulige ("tillatte") energiene systemet kan ha.

Generelt har TUSL diskrete egenverdier  $E_1, E_2, \dots$  (endelig eller uendelig mange) og/eller et eller flere energiintervaller ("energibånd") der alle verdier av  $E$  er mulig.

Dvs: Et diskret og/eller kontinuerlig energispektrum.

TUSL og SL er lineære difflikninger.

Generell løsning av SL er da en lineær kombinasjon av stasjonære tilstander,

$$\Phi(x,t) = \sum_n c_n \Psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

(pluss et integral over eventuelle kontinuerlige deler av energispekteret)



# Partikkel i boks (1D)

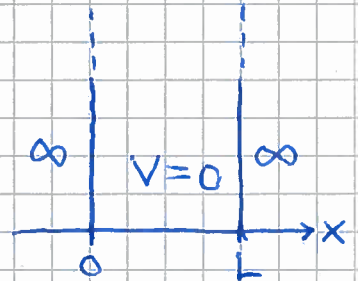
(27)

[ PCH 3.2 ; DJG 2.2 ; IØ 2.1 ]

Enkelt eksempel som illustrerer diverse generelle poenger.

1 partikkel, masse  $m$ , i potensialet

$$V(x) = \begin{cases} 0 & ; & 0 < x < L \\ \infty & ; & x < 0 \text{ og } x > L \end{cases}$$



Klassisk fører partikkelen fram og tilbake mellom to hårde vegger, med vilkårlig energi  $E = K = \frac{1}{2}mv^2$ .

Med QM har vi stasjonære tilstander som løsning av SL, (siden  $V(x)$  er uavh. av  $t$ ):

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar},$$

der  $\psi(x)$  er egenfunkt. til

$$\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

med egenverdier  $E$  gitt som løsninger av TUSL,

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$$

- Partikkelen kan ikke befinne seg der  $V = \infty$   
 $\Rightarrow \psi = 0$  utenfor boksen
- Ser at sinus og/eller cosinus løser TUSL inni boksen
- Må finne grensebetingelsene for  $\psi$  ved  $x=0$  og  $x=L$