Stasjonære tilstander og den tidsuavhengige Schrödingerligningen (TUSL)

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

Hvis potensialet V ikke avhenger av tiden t, finner vi enkelt hvordan $\Psi(x,t)$ avhenger av t.

Vi prøver en produktløsning

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t)$$

[\Psi Ψ
\psi ψ]

Setter inn i SL og dividerer med Ψ :

$$\underbrace{\frac{i\hbar\, \psi\, \partial T/\partial t}{\psi T}}_{\text{uavh. av } x} = \underbrace{\frac{T\, \hat{H}\psi}{T\psi}}_{\text{uavh. av } t} = E = \text{konstant}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = \frac{E}{i\hbar}\, dt \quad \Rightarrow \quad \boxed{T(t) = e^{-iEt/\hbar}}$$

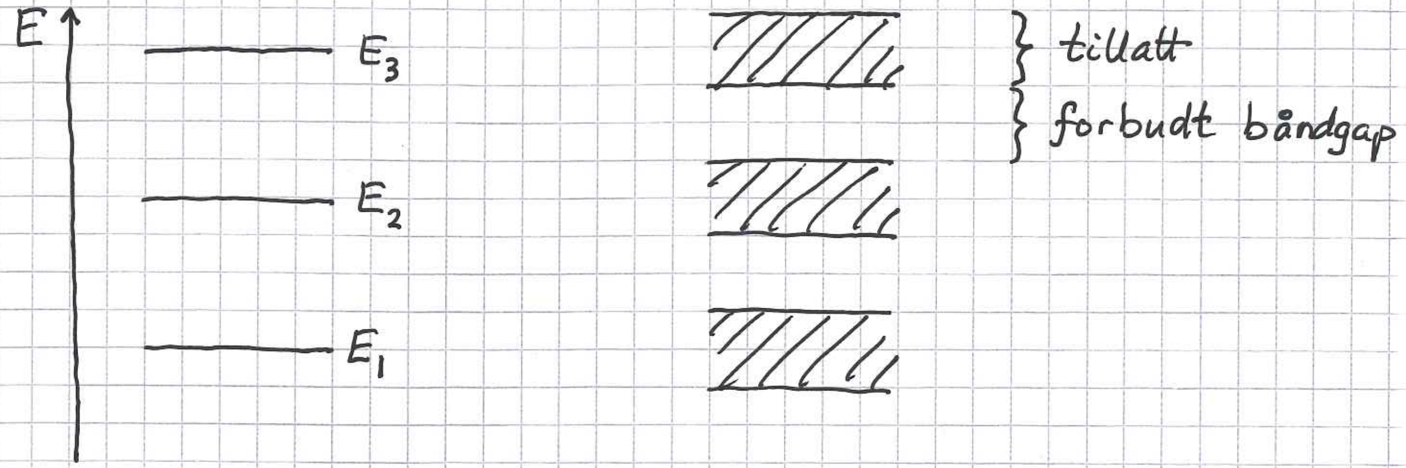
$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi} \qquad \text{TUSL}$$

$\Psi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$ kalles en stasjonær tilstand, fordi sanns. tettheten $|\Psi|^2 = |\psi(x)|^2$ er uavh. av t

$\hat{H}$ er operator for partikkelens energi

$\Rightarrow$ vi tolker E som de mulige energiegenverdiene og ψ som de mulige energiegentilstandene (evt: energiegenfunksjonene)

TUSL har diskrete egenverdier $E_1, E_2, E_3 \ldots$
og/eller kontinuerlige energibånd med alle E tillatt:



diskret spektrum kontinuerlige energibånd

Siden SL og TUSL er lineære ligninger, blir den generelle løsning en vilkårlig lineærkombinasjon av stasjonære løsninger:

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \int c_E \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar} dE$$

Hvis ulike E bidrar til Ψ, blir $|\Psi|^2$ ikke tidsuavhengig, og Ψ er ikke stasjonær.

Partikkel i boks [PCH 3.2 ; DJG 2.2 ; IØ 2.1]

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

Klassisk : $E = K = \frac{1}{2} m v^2$; alle $E \geq 0$ tillatt

$v = \pm \sqrt{2E/m}$; partikkelen går fram og tilbake mellom to harde vegger

Kvantemekanisk :

SL har stasjonære løsninger

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

der $\psi(x)$ og E er hhv egenf. og egenv. til

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

dvs

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

Utenfor boksen:

$$V = \infty \Rightarrow |\psi|^2 = 0 \Rightarrow \psi = 0$$

Null sanns. for å finne partikkelen der $V = \infty$

Inni boksen:

$$V = 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad ; \quad E = K \geq 0$$

$$\Rightarrow \psi'' + k^2\psi = 0 \quad ; \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

Generell løsning:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

Rimelig å kreve kontinuerlig sannsynlighetsfordeling, dvs kont. $|\psi|^2$ og ψ.

$$\Rightarrow \psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \psi(x) = A \sin kx$$

$$\psi(L) = 0 \Rightarrow \sin kL = 0 \Rightarrow k_n L = n \cdot \pi \; ; \; n = 1, 2, 3, \ldots$$

$\Rightarrow$ Kvantisert energi: $E_n = \dfrac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \cdot \dfrac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$

Hvis partikkelen har skarp energi E_n, må sanns. tettheten $|\psi_n|^2$ være normert:

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 \, dx = 1$$

Funksjonen $\sin^2(n\pi x/L)$ oscillerer n hele perioder mellom 0 og 1 på intervallet $[0, L]$, med middelverdi $1/2$, dvs

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{2} L$$

slik at

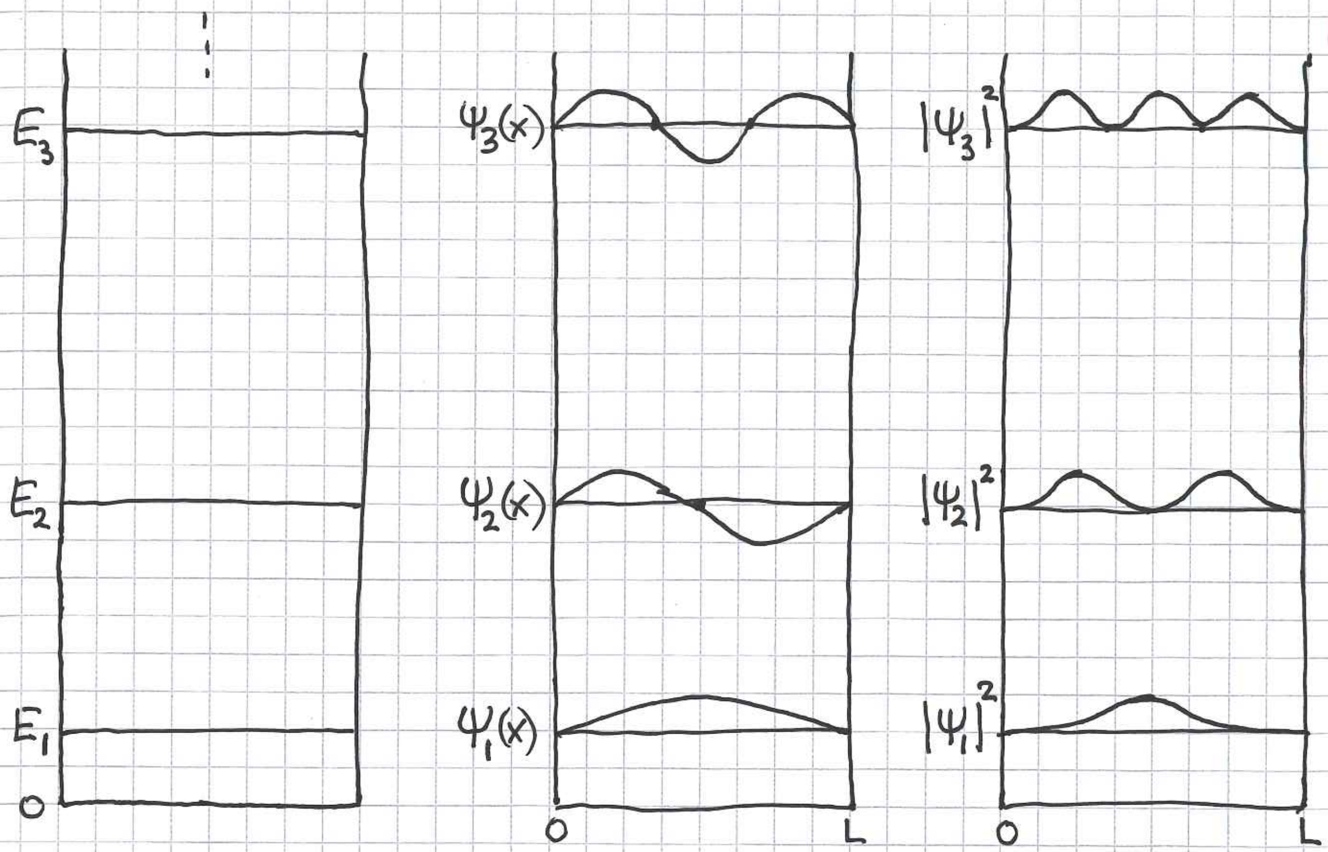
$$\frac{1}{2} |A_n|^2 L = 1$$

dvs

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \, e^{i\beta_n} \quad \text{(vilkårlig reell } \beta_n\text{)}$$

Siden $|\psi_n|^2$ er uavh. av β_n, velger vi like gjerne $\beta_n = 0$, slik at

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \; ; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



Analogi : Stående bølger på en streng.

Merknader (med stor grad av generell gyldighet) :

- Symmetri : Med symmetrisk $V(x)$ må $|\psi_n|^2$ være symmetrisk, og dermed $\psi_n(x)$ enten symmetrisk eller antisymmetrisk. Her er $\psi_n(x)$ symmetrisk for odde n og antisymm. for like n.

- Nullpunkter : $\psi_n(x)$ har $n-1$ nullpunkter. Gjelder generelt for bundne tilstander, dvs når $E_n < V(\pm\infty)$ og $\psi_n(\pm\infty) = 0$. (Her er $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$ i tillegg, pga grensebetingelsene.)

  2D : null-linjer, nodelinjer

  3D : null-plan, nodeplan

- Grunntilstanden er den som tilsvarer lavest energi.
  Her: $\psi_1(x)$, med $E_1 = \pi^2\hbar^2/2mL^2 > 0$.
  $\psi_2(x) =$ 1. eksiterte tilstand osv.
  (Lett å innse at $E=0$ ikke er mulig her: Anta at $E=0$. Da er $\psi''=0$ og $\psi(x) = Ax+B$. Men da er $B=0$ siden $\psi(0)=0$, og $A=0$ siden $\psi(L)=0$. Dvs, da er $\psi=0$ overalt.)

- Grensebetingelser: TUSL kan skrives

$$\frac{\psi''}{\psi} = \frac{2m}{\hbar^2}(V-E)$$

  Da må ψ'' være endelig overalt der V er endelig, og da er både ψ og ψ' kontinuerlige funksjoner. Der V gjør et uendelig sprang gjør ψ'' det samme, slik at ψ' blir diskontinuerlig her. Her er det da en "knekk" i ψ, men ψ er kontinuerlig overalt slik at $|\psi|^2$ blir kontinuerlig overalt.

- Krumning: I klassisk tillatte områder er $E \geq V$, dvs $\psi''/\psi \leq 0$, dvs ψ krummer mot x-aksen. Områder med $V > E$ er klassisk forbudt, men tillatt i følge TUSL (så lenge $V < \infty$). Da er $\psi''/\psi > 0$ og ψ krummer bort fra x-aksen.

- Ortogonalitet: Et sett med vektorer $\{\vec{V}_i\}$ er ortonormert dersom

$$\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; \; i=j \\ 0 & ; \; i \neq j \end{cases}$$

Kronecker delta

Et funksjonssett $\{\psi_n(x)\}$ er ortonormert dersom

$$\langle \psi_n , \psi_k \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\, \psi_k(x)\, dx = \delta_{nk}$$

Gjelder for partikkel i boks (sjekk selv), og gjelder temmelig generelt for løsninger av TUSL. (Se PCH kap. 2)

- Starttilstand og dens tidsutvikling: En gitt $\Psi(x,0)$ kan skrives som en lineærkombinasjon av energiegenfunksjoner,

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \psi_n(x) \qquad \text{[Antar her et diskret spektrum]}$$

Tidsutviklingen er da gitt ved

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) \exp(-iE_n t/\hbar)$$

dvs en lin. komb. av stasjonære tilstander. Koeffisientene:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\Psi(x,0)\,dx = \sum_j c_j \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\,\psi_j(x)\,dx = \sum_j c_j\, \delta_{nj} = c_n$$

Anta at $\Psi(x,0)$ er normert; da er

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)\,dx = \sum_n \sum_j c_n^* c_j \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\,\psi_j(x)\,dx}_{\delta_{nj}} = \sum_n |c_n|^2$$

Og da forblir $\Psi(x,t)$ normert:

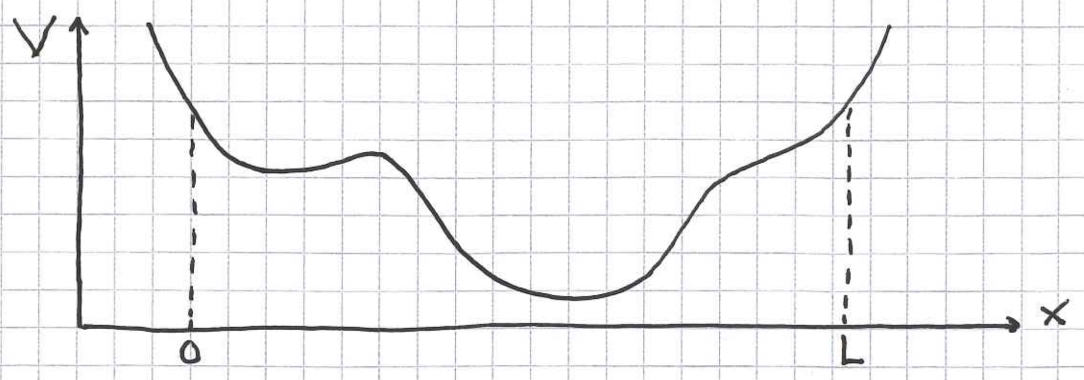
$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx = \sum_n \sum_j c_n^* c_j\, e^{i(E_n - E_j)t/\hbar} \cdot \overbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\,\psi_j(x)\,dx}^{\delta_{nj}}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 = 1$$

Dvs, sannsynligheten er bevart.

Numerisk løsning av TUSL

Betrakter partikkel med masse m i vilkårlig potensial $V(x)$:



Ønsker å finne bundne tilstander med energier E tilstrekkelig mye mindre enn $V(0)$ og $V(L)$. Da er $|\psi| \approx 0$ for $x \leq 0$ og $x \geq L$, og vi gjør bare små feil ved å sette $V = \infty$, og dermed $\psi = 0$, for $x \leq 0$ og $x \geq L$.

Diskretisering: $x_n = n \cdot \Delta x \;;\; \Delta x = \frac{L}{N+1} \;;\; n = 0, 1, 2, \ldots, N+1$

$$V_n = V(x_n) \;;\; V_0 = V_{N+1} = \infty$$

$$\psi_n = \psi(x_n) \;;\; \psi_0 = \psi_{N+1} = 0$$

$$\psi_n'' = \psi''(x_n) \approx \frac{\psi'(x_n + \frac{1}{2}\Delta x) - \psi'(x_n - \frac{1}{2}\Delta x)}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n + \tfrac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n + \Delta x) - \psi(x_n)}{\Delta x} = \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n - \tfrac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n) - \psi(x_n - \Delta x)}{\Delta x} = \frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow \psi_n'' \approx \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{(\Delta x)^2}$$

TUSL:

$$-\frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}\left\{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}\right\} + V_n \psi_n = E\psi_n \;;\; n = 1, 2, \ldots, N$$

Dvs N lign. for N ukjente, $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N$.

På matriseform: $\mathbb{H}\vec{\psi} = E\vec{\psi}$

med tridiagonal, reell og symmetrisk Hamiltonmatrise $\mathbb{H}$,

$$H_{nn} = \frac{\hbar^2}{m(\Delta x)^2} + V_n \qquad \text{(diagonalen)}$$

$$H_{n,n\pm 1} = -\frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \qquad \text{(over og under diagonalen)}$$

Ikke-trivielle løsninger $(\vec{\psi} \neq 0)$ når

$$\det\{\mathbb{H} - E\mathbb{1}\} = 0$$

$\mathbb{1}$: $N \times N$ enhetsmatrise

som gir N.gradsligning

$$a_N E^N + a_{N-1}E^{N-1} + \ldots + a_1 E + a_0 = 0$$

med N energiegenverdier $E_1, E_2, \cdots, E_N$ og tilhørende egenvektorer $\vec{\psi}^{(1)}, \vec{\psi}^{(2)}, \ldots, \vec{\psi}^{(N)}$ som bestemmes ved å løse ligningen

$$(\mathbb{H} - E_j\mathbb{1})\vec{\psi}^{(j)} = 0 \quad \text{for } j = 1, 2, \cdots, N$$

i python f.eks. med eigh_tridiagonal fra scipy.

Gir N $\underbrace{\text{ortonormerte}}_{\text{(reelle)}}$ bølgefunksjoner, dvs

$$\sum_{n=1}^{N} \psi_n^{(j)} \cdot \psi_n^{(k)} = \delta_{jk}$$

[se s. 34; sum over nedre indeks tilsvarer integral over x]

som vi kan utvikle en vilkårlig starttilstand i,

$$\Psi(x_k, 0) = \Psi_k(0) = \sum_{j=1}^{N} c^{(j)} \psi_k^{(j)} \quad ; \quad k = 1, 2, \cdots, N$$

Koeffisientene fastlegges som på s. 34:

$$\sum_k \psi_k^{(i)} \Psi_k(0) = \sum_j c^{(j)} \sum_k \psi_k^{(i)} \psi_k^{(j)} = \sum_j c^{(j)} \delta_{ij} = c^{(i)}$$

hvoretter vi kan studere tidsutviklingen,

$$\Psi_k(t) = \sum_j c^{(j)} \psi_k^{(j)} \exp(-iE_j t/\hbar) \qquad [\text{som s. } 34]$$

og forventningsverdier som $\langle x \rangle(t)$ og $\langle p \rangle(t)$.

Fullstendighet

$$\Psi_k(0) = \sum_j c^{(j)} \psi_k^{(j)} \qquad (*)$$

Ganger med $\psi_k^{(i)}$ og tar $\sum_k$:

$$\sum_k \psi_k^{(i)} \Psi_k(0) = \sum_j c^{(j)} \sum_k \psi_k^{(i)} \psi_k^{(j)} = \sum_j c^{(j)} \delta_{ij} = c^{(i)}$$

som innsatt i $(*)$ gir

$$\Psi_k(0) = \sum_j \sum_\ell \psi_\ell^{(j)} \Psi_\ell(0) \psi_k^{(j)} = \sum_\ell \Psi_\ell(0) \sum_j \psi_\ell^{(j)} \psi_k^{(j)}$$

som for vilkårlig $\Psi_k(0)$ kun er oppfylt dersom

$$\sum_j \psi_\ell^{(j)} \psi_k^{(j)} = \delta_{\ell k}$$

Dette kalles fullstendighetsrelasjonen, og $\{\psi^{(j)}\}$ sies å danne et fullstendig sett.