Stasjonære tilstander og tidsuavhengig Schrödingerligning (TUSL)

Ofte er potensialet $V(x)$ uavhengig av tiden t. Da har SL løsninger på formen

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

Dette er et eksempel på en stasjonær tilstand, med sannsynlighetsfordeling som ikke avhenger av t:

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

fordi $|\exp(-iEt/\hbar)|^2 = 1$.

Bevis: SL, dvs $i\hbar\,\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi$, har produktløsninger $\Psi(x,t) = \psi(x)\cdot T(t)$ når $\hat{H}$ er uavhengig av t. Innsetting og divisjon med Ψ gir

$$i\hbar\,\frac{\partial T/\partial t}{T} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}.$$

Her er v. side kun avh. av t og h. side kun av x.

Da må begge sider av lign. være lik en og samme konstant, som vi kan kalle E. Løser for T:

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

Lign. for $\psi(x)$:

$$\boxed{\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)} \qquad \text{TUSL i 1D}$$

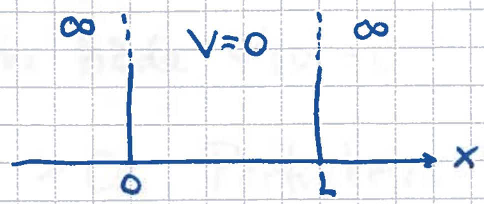
med $\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$. Siden $\hat{H}$ er operator for total energi, er det naturlig å tolke egenverdiene E som systemets mulige energier og $\psi(x)$ som systemets mulige tilstander.

Men husk at $\Psi(x,t) = \psi(x)\,e^{-iEt/\hbar}$ er den fulle løsningen av SL. Dette er stasjonære tilstander, fordi $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ er uavh. av t.

Partikkel i boks (1D)

En partikkel, masse m, i potensialet

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



En klassisk partikkel i dette potensialet har $E = K = \frac{1}{2}mv^2$, og alle $E \geq 0$ er mulige. Partikkelen seiler fram og tilbake med farten $v = \sqrt{2E/m}$.

Kvantemekanisk må vi løse SL, som har løsninger

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

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

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

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

Utenfor boksen: $V = \infty$, og vi må ha $\psi = 0$; her kan ikke partikkelen befinne seg.

Inni boksen: $V = 0$. Vi må kunne anta at $E \geq 0$, og at $\psi(x)$ er kontinuerlig, slik at $|\psi|^2$ blir kontinuerlig.

Da er $\psi(0) = \psi(L) = 0$.

Da er $E = 0$ ikke mulig: I såfall er $\psi''(x) = 0$, dvs $\psi(x) = Ax + B$, men da er ikke både $\psi(0) = 0$ og $\psi(L) = 0$ mulig! Dvs: $E > 0$. Partikkelen kan ikke ligge i ro!

Generell løsning av TUSL der $V = 0$:

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

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

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

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

Vi har fått kvantisering av energien:

$$E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m = n^2 \cdot \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2 \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Tilhørende egenf: $\psi_n(x) = A_n \sin \frac{n\pi x}{L}$

Fastlegger A_n med normeringskravet:

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 \, dx = 1 \qquad (\text{for hver } n)$$

Skriver om kvadratet av sinus:

$$\underline{\sin^2\alpha} = \left\{\frac{1}{2i}\left(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}\right)\right\}^2 = -\frac{1}{4}\left\{e^{2i\alpha} + e^{-2i\alpha} - 2\right\}$$

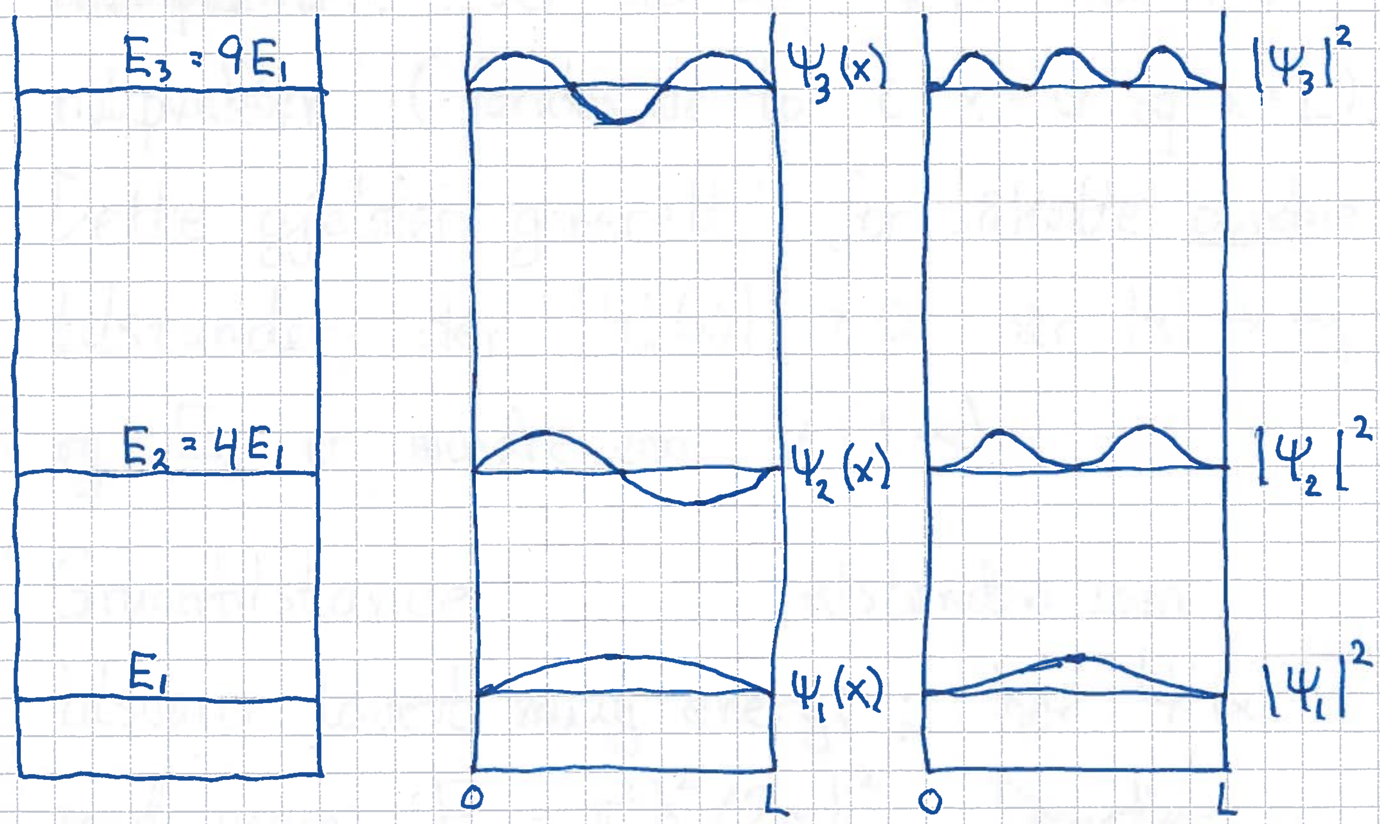
$$= \underline{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos 2\alpha}$$

Dermed:

$$|A_n|^2 \int_0^L \frac{1}{2}\left(1 - \cos\frac{2n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

$$\Rightarrow \quad |A_n|^2 \cdot \frac{L}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad A_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$\Rightarrow$ Normerte egenfunksjoner : $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{n\pi x}{L}$



En klassisk analogi: Stående bølger på streng.

Merknader:

- Symmetri. Her er $V(x)$ symmetrisk om $x = L/2$. Da må også $|\psi_n(x)|^2$ være symm. om $x = L/2$. Da må $\psi_n(x)$ være symm. eller antisymm. om $x = L/2$. Vi ser at dette stemmer her: $\psi_n(x)$ er symm. for $n = 1, 3, 5, \ldots$ og antisymm. for $n = 2, 4, 6, \ldots$

- Nullpunkter. Ser her at $\psi_n(x)$ har $n-1$ nullpunkter (foruten de to i $x = 0$ og $x = L$). Dette gjelder generelt, for såkalte <u>bundne</u> tilstander, der $|\psi_n(x)| \to 0$ når $|x| \to \infty$, og E_n er mindre enn $V(\pm\infty)$.

- Grunntilstanden er den tilstanden som tilsvarer lavest mulig energi; her $\psi_1(x)$ med energi $E_1 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$. Deretter er $\psi_2(x)$ 1. eksiterte tilstand, osv.

- Grensebetingelser.

$\psi(x)$ må være kontinuerlig overalt. Hvis ikke, blir sannsynlighetstettheten $|\psi(x)|^2$ ikke entydig i alle posisjoner x; det ville være fysisk urimelig.

Omskriving av TUSL gir

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

som viser at $\psi'(x)$ også er kontinuerlig overalt, bortsett fra der $V(x)$ gjør et uendelig stort sprang. Der blir $\psi'(x)$ diskontinuerlig, dvs $\psi(x)$ har et "knekkpunkt". (I vårt eksempel skjer dette i $x=0$ og $x=L$.)

- Bølgefunksjonens krumningsegenskaper.

Vi har $\Psi''/\Psi = \frac{2m}{\hbar^2}(V-E)$.

Der $E > V$ er dermed $\Psi''/\Psi < 0$, og Ψ krummer mot x-aksen. Omvendt, der $E < V$ blir $\Psi''/\Psi > 0$, og Ψ krummer bort fra x-aksen.

I klassisk fysikk kan en partikkel bare være der $E \geq V$ (dvs $K \geq 0$). Vi kaller dette et klassisk tillatt område.

Med kvantemekanikk skal vi se at partikler også kan være i områder der $E < V$ (så lenge V er endelig, dvs $|V| < \infty$). Vi kaller dette et klassisk forbudt område.

[Hvis $V = \infty$, er $\Psi = 0$, så slike områder er forbudt, både klassisk og kvantemekanisk!]

- Ortogonalitet.

Vanlige vektorer er <u>ortogonale</u> hvis skalarproduktet er null: $\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = 0 \iff \vec{V}_i \perp \vec{V}_j$.

Hvis lengden (absoluttverdien) av $\vec{V}_i$ dessuten er lik 1, kan vi si at vektorene også er <u>normerte</u>.

Eller, for enkelhets skyld, <u>ortonormerte</u> dersom de er både ortogonale og normerte.

Dette kan uttrykkes svært "kompakt" med en Kronecker-delta,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{hvis } i = j \\ 0 & \text{hvis } i \neq j \end{cases}$$

Dvs: Vektorsettet $\{\vec{V}_i\}$ $(i = 1, 2, 3, \ldots)$ er ortonormert dersom $\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = \delta_{ij}$

På lignende vis sier vi at <u>funksjonssettet</u> $\{\psi_n(x)\}$; $n = 1, 2, 3, \ldots$ er ortonormert dersom

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

Ulike egenfunksjoner til $\hat{H}$ (med ulike tilhørende egenverdier E_n) vil generelt være ortogonale. La oss vise dette i vårt eksempel, ved å regne ut integralet

$$\int_0^L \sin\frac{n\pi x}{L} \cdot \sin\frac{j\pi x}{L}\,dx \qquad (\text{med } n \neq j)$$

Vi slår opp i f.eks. Rottmann, eller bruker Eulers formel til å skrive om integranden:

$$\sin\alpha \cdot \sin\beta = \frac{1}{2i}\left(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}\right) \cdot \frac{1}{2i}\left(e^{i\beta} - e^{-i\beta}\right)$$

$$= -\frac{1}{4}\left(e^{i(\alpha+\beta)} + e^{-i(\alpha+\beta)} - e^{i(\alpha-\beta)} - e^{-i(\alpha-\beta)}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\cos(\alpha-\beta) - \frac{1}{2}\cos(\alpha+\beta)$$

[der vi brukte at $\sin\alpha = \frac{1}{2i}\left(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}\right)$,
$\cos\alpha = \frac{1}{2}\left(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}\right)$, samt $i^2 = -1$]

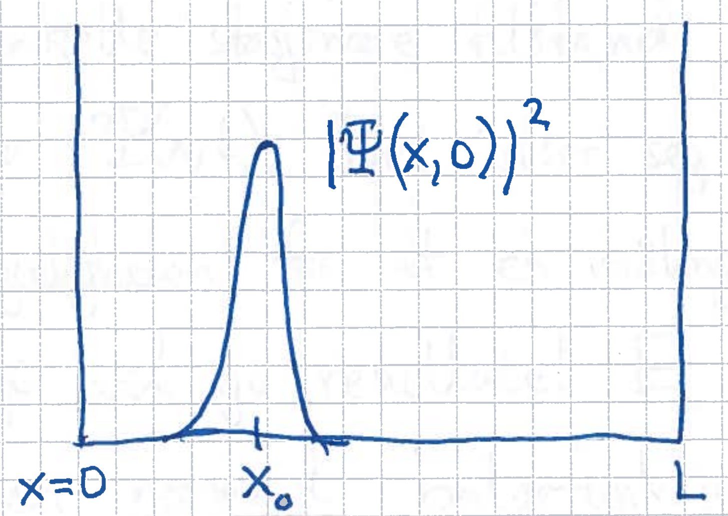
Integralet ovenfor blir dermed

$$\frac{1}{2}\int_0^L \left(\cos\frac{(n-j)\pi x}{L} - \cos\frac{(n+j)\pi x}{L}\right) dx = 0$$

fordi vi får $\sin\frac{(n\pm j)\pi x}{L}$, som innsatt $x = L$ og $x = 0$ i begge tilfelle gir 0.

Ikke-stasjonære løsninger av SL

Anta at vi i vår endimensjonale "boks", med $V=0$ på $0<x<L$ og $V=\infty$ ellers, kunne foreta en serie med praktisk talt identiske forsøk, der vi lar en partikkel med masse m ved tid $t=0$ starte i posisjon x_0 med hastighet v_0, dvs med impuls $p_0 = m v_0$. Hvordan skulle vi beskrive dette, med kvantemekanikk? Heisenbergs uskarphetsprinsipp, $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$, forbyr oss å kjenne både x_0 og p_0 presist ved et gitt tidspunkt. Men vi kan tillate en viss usikkerhet Δx og Δp i vår kjennskap til partiklenes posisjon og impuls ved $t=0$. En "rimelig" sannsynlighetsfordeling $|\Psi(x,0)|^2$ ved $t=0$ kunne da se omtrent slik ut:



Vi ser uten videre at $\Psi(x,0)$ ikke er en av de stasjonære tilstandene $\psi_n(x)$ som vi har funnet. Samtidig vet vi at en partikkel som befinner seg i denne boksen, ikke kan ha andre energier enn de egenverdiene E_n som vi har funnet.

Men da er det vel rimelig å anta at $\Psi(x,0)$ må kunne skrives som en sum (lineærkombinasjon) av stasjonære løsninger, dvs

$$\Psi(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x),$$

slik at partikkelen for senere tider, $t>0$, beskrives av bølgefunksjonen

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)\, e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Koeffisientene c_n må da uttrykke i hvor stor grad den enkelte stasjonære tilstand bidrar til den totale $\Psi(x,t)$. Det viser seg at $|c_n|^2$ gir sannsynligheten for at en måling av partikkelens energi vil gi resultatet E_n, dersom $\Psi(x,t)$ er en normert bølgefunksjon.

Det må selvsagt bety at

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1,$$

for en eller annen energiverdi må jo en måling av partikkelens energi gi!

Hvis vi kjenner starttilstanden $\Psi(x,0)$, er det "enkelt" å beregne koeffisientene c_n:

Vi ganger ligningen $\Psi(x,0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$ med $\psi_j^*(x)$ på begge sider og integrerer på begge sider over x fra $-\infty$ til $+\infty$:

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

Verdien av integralet på høyre side er δ_{jn} (se s. 45), slik at høyre side blir

$$\sum_n c_n \delta_{jn} = c_j$$

Med andre ord:

$$c_j = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^*(x)\,\Psi(x,0)\,dx \quad ; \qquad j = 1, 2, 3, \ldots$$

La oss sjekke påstanden om at $\sum_n |c_n|^2 = 1$.

Med normert $\Psi(x,t)$ og et ortonormert funksjonssett $\{\psi_n\}$ har vi:

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

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ c_1^* \psi_1^*(x)\, e^{+iE_1 t/\hbar} + \ldots \right\} \cdot \left\{ c_1 \psi_1(x)\, e^{-iE_1 t/\hbar} + \ldots \right\} dx$$

$$= |c_1|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx + |c_2|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_2(x)|^2 dx + \ldots$$

$$+ c_1^* c_2\, e^{i(E_1-E_2)t/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x)\,\psi_2(x)\,dx + \ldots$$

$$= |c_1|^2 \cdot 1 + |c_2|^2 \cdot 1 + \ldots + c_1^* c_2\, e^{i(E_1-E_2)t/\hbar} \cdot 0 + \ldots$$

$$= |c_1|^2 + |c_2|^2 + \ldots = \sum_n |c_n|^2 \quad ; \quad \text{OK!}$$

Ofte vil det være vanskelig/umulig å regne ut

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\,\Psi(x,0)\,dx$$

analytisk ("eksakt"), men det er ikke vanskelig å tenke seg eksempler på $\Psi(x,0)$ som gjør det relativt enkelt. Et konkret eksempel: $\Psi(x,0) = \sqrt{2/L}$ for $L/4 < x < 3L/4$ og $\Psi(x,0) = 0$ ellers. Da er f.eks. $c_1 = \sqrt{2/L} \cdot \sqrt{2/L} \int_{L/4}^{3L/4} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot 1 \cdot dx = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}$, og

$c_2 = c_4 = c_6 = \ldots = 0$ (pga symmetri).

Men la oss her se på et eksempel der vi kjenner c_1 og c_2, mens $c_3 = c_4 = \dots = 0$. Hvordan vil da $\Psi(x,t)$ og $|\Psi(x,t)|^2$ oppføre seg?

Løsning:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \left| c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right|^2$$

$$= \left\{ c_1^* \psi_1^* e^{iE_1 t/\hbar} + c_2^* \psi_2^* e^{iE_2 t/\hbar} \right\} \cdot$$
$$\left\{ c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \right\}$$

$$= |c_1|^2 \cdot |\psi_1|^2 + |c_2|^2 \cdot |\psi_2|^2 +$$
$$c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} +$$
$$c_1 c_2^* \psi_1 \psi_2^* e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar}$$

Her er de to siste leddene kompleks konjugert av hverandre, og generelt er $z + z^* = 2 \cdot \mathrm{Re}\, z$. Her er ψ_1 og ψ_2 reelle funksjoner, og vi kan velge reelle c_1 og c_2, slik at de to siste leddene blir

$$c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 \left\{ e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} + e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right\}$$

$$= 2 c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 \cos \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}$$

La oss nå være <u>helt</u> konkrete og velge $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (slik at $|c_1|^2 + |c_2|^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$). Da har vi

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{L}\sin^2\frac{\pi x}{L} + \frac{1}{L}\sin^2\frac{2\pi x}{L}$$

$$+ \frac{2}{L}\cdot \sin\frac{\pi x}{L}\cdot\sin\frac{2\pi x}{L}\cdot\cos\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}$$

dvs en sannsynlighetstetthet som oscillerer med vinkelfrekvens $\omega = (E_2-E_1)/\hbar = 3E_1/\hbar$, dvs med periode $T = 2\pi/\omega = 2\pi\hbar/3E_1$, som med $E_1 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$ blir $T = 4mL^2/3\pi\hbar$.

Har vi riktig <u>enhet</u>? $[mL^2/\hbar] = kg\cdot m^2/Js$, som med $J = Nm = (kg\,m/s^2)\cdot m = kg\,m^2/s^2$ blir nettopp <u>s</u>.

Hva slags "tidsskala" snakker vi om? F.eks. for et elektron i en boks med lengde $L = 10$ nm?

Da blir

$$T = \frac{4\cdot 9.11\cdot 10^{-31}\cdot(10^{-8})^2}{3\cdot\pi\cdot 1.05\cdot 10^{-34}}\ s = \frac{36.44}{3.15\,\pi}\cdot 10^{-13}\ s$$

$$\approx 3.6\cdot 10^{-13}\ s = \underline{0.36\ ps} \qquad (p = piko = 10^{-12})$$