

Schrödingerligningen

[YF40] [057]

(23)

Erwin Schrödinger (1925 ; NP1933 med Paul Dirac ; Werner Heisenberg fikk NP i 1932):

"Hva slags bølgeligning kan fungere for de Broglies partikkelbølger?"

Vi rekapitulerer fra mekanikk og elmag :
Bølgelign. som beskriver mekaniske og EM bølger er

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

evt, i 3D,

$$\nabla^2 y = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} ; \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

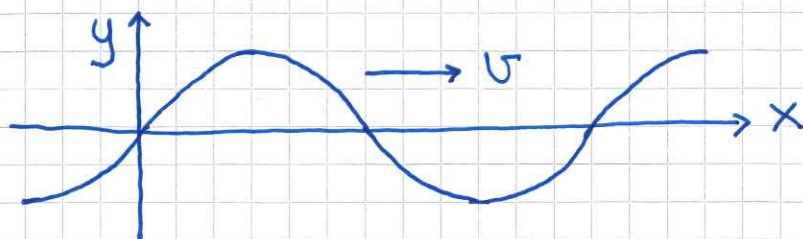
med løsninger på formen

$$y(x,t) = y(x \pm vt)$$

Her kan y være : utsving på en streng, avvik fra likevektstrykket i luft, elektrisk felt $\vec{E}$, magnetfelt $\vec{B}$ osv.

Eks: Harmonisk bølge

$$y(x,t) = A \sin(kx - \omega t)$$



$k = 2\pi/\lambda$ = bølgetallet ; λ = bølgelengden

$\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$ = vinkelfrekvensen ; T = perioden

$\nu = \lambda/T = \lambda\nu = \omega/k$ = fasehastigheten

$v_g = d\omega/dk$ = gruppehastigheten

Vi ser på enkleste mulige eksempel:

Fri partikkel med veldefinert fart i x-retning.

$$\vec{U} = \nu \hat{x}$$

$$\vec{p} = m\vec{U} = m\nu \hat{x} = \text{impuls}$$

$$E = K = \frac{1}{2}m\nu^2 = \frac{p^2}{2m} = \text{energi}$$

(der vi har valgt pot. energi $V = 0$)

I følge de Broglie har partikkelen bølgeegenskaper:

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

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

Så vi prøver å beskrive partikkelbølgen med bølgefunksjonen

$$\Phi(x, t) = \cos\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right); \text{ evt sinus.}$$

Kan vi finne en noenlunde enkel bølgeligning som har slike løsninger, og som samtidig er konsistent med at $E = p^2/2m$?

Derivasjon (husk kjerneregel!) 2 ganger mhp x og 1 gang mhp t "trekker ut" hvor faktorer prop. med p^2 og E og går nesten bra. Men:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \cos\left(\frac{px}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi = \left(\frac{E}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{px}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)$$

Forsøk på å kombinere disse til en ligning på formen

(26)

$$(p^2/2m - E) \cdot (\text{en funksjon av } x \text{ og } t) = 0$$

lykkes ikke. Men vi vet at derivasjon av exp-funksjonen gir samme funksjon tilbake. Kombinasjonen

$$e^{i(px - Et)/\hbar} = \cos\left(\frac{px}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{px}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)$$

bør derfor gå bedre.

Dette er Eulers formel, og vi kaller gjerne funksjonen $\exp[i(px - Et)/\hbar]$ for en plan bølge.

Her er $i = \sqrt{-1}$, slik at $i^2 = -1$.

Se notatet "Matematikk: Komplekse tall".

Vi prøver med bølgefunksjonen

$$\Psi(x, t) = e^{i(px - Et)/\hbar}$$

som gir

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^2 e^{i(px - Et)/\hbar} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi$$

slik at

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t)$$

Videre er

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi$$

slik at

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

Husk at vi her har antatt en fri partikkel og valgt $V=0$, slik at $E=K=p^2/2m$.

Da kan vi skrive $E\Psi = \frac{p^2}{2m}\Psi$, eller

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)} \quad \begin{array}{l} \text{SL i} \\ \text{1D} \end{array}$$

som er selveste Schrödingerligningen, for en fri partikkel i én dimensjon (1D).

Merknader :

- SL er den enkøste diff.ligning som oppfylles av plane de Broglie-bølger for en ikke-relativistisk (dvs $v \ll c$, slik at $K = p^2/2m$) fri partikkel.
- SL viser seg å fungere i praksis, også for $V = \text{konstant} \neq 0$, og til og med for $V \neq \text{konstant}$, dvs $V(x)$, evt $V(\vec{r})$ i 3D.
- Vi må ha komplekse løsninger av SL.
 Reell Ψ gir reell "høyreside" $(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2})$
 og imaginær "venstreside" $(i\hbar \partial \Psi / \partial t)$,
 og det er ikke mulig.
- Målbare fysiske størrelser er reelle.
 Dermed kan bølgefunksjonen Ψ
ikke være en direkte målbare størrelse.

Tolkning av bølgefunksjonen: [OS 7.1]
[YF 40.1]

(29)

Max Born (1926, NP 1954) foreslo en statistisk tolkning,

$dP = |\Psi(x,t)|^2 dx$ = sannsynligheten for å finne partikkelen (som beskrives av Ψ) mellom x og $x+dx$ dersom dens posisjon måles ved tidspunktet t

Da blir $|\Psi(x,t)|^2 = dP/dx$, dvs sannsynligheten pr lengdeenhet, eller sannsynlighets tettheten.

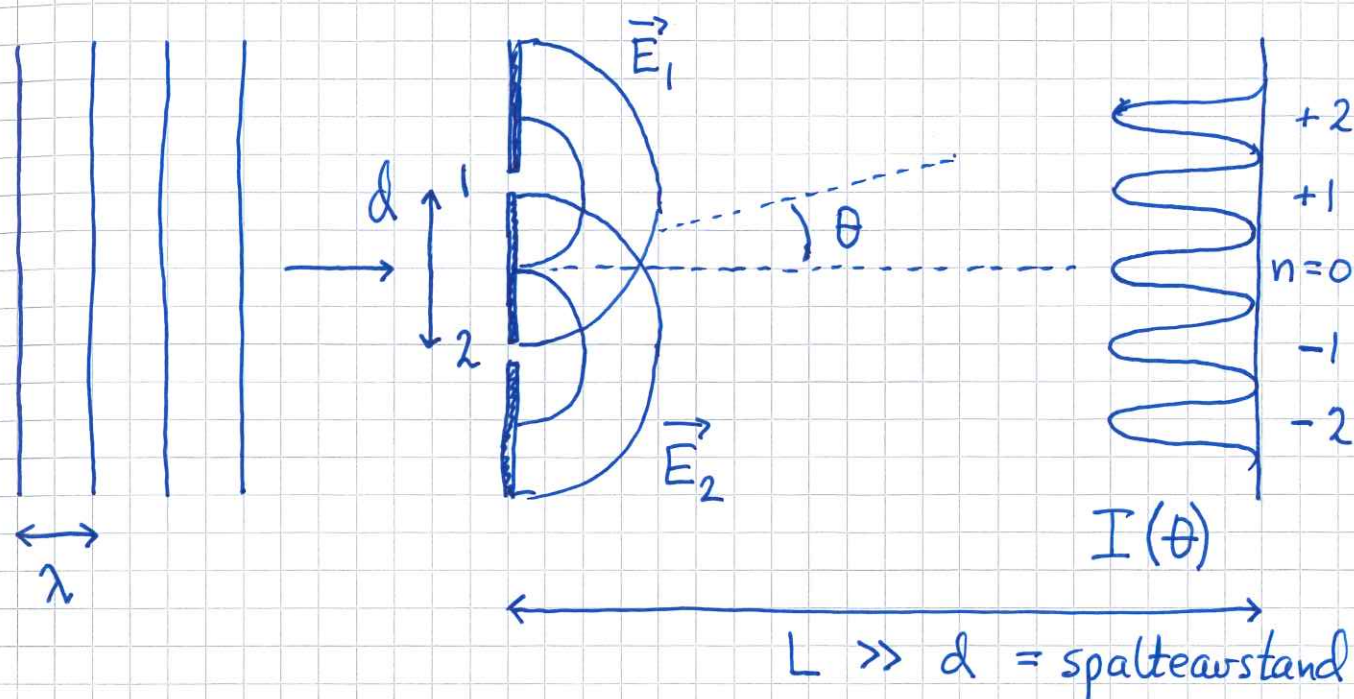
Normering av sannsynlighet:

Et eller annet sted må partikkelen være, til enhver tid, slik at $\int dP = 1$. Dvs

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

Begrunnelse for en slik tolkning av Ψ : (30)

Ser på plan EM-bølge inn mot vegg med to smale åpne spalter (T. Young 1801).



Total bølge som treffer skjermen: $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$

Intensitet på skjermen: $I \sim |\vec{E}|^2 = |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$

Veilengdeforskjell, til skjerm fra 1 og 2:

$$\Delta r = d \sin \theta$$

$\Rightarrow$ Konstruktiv interferens når $d \sin \theta = n\lambda$;

da er $\vec{E}_2 \approx (+1)\vec{E}_1$ og $I \sim 4E_1^2$

Destruktiv interferens når $d \sin \theta = (n + \frac{1}{2})\lambda$;

da er $\vec{E}_2 \approx -\vec{E}_1$ og $I \approx 0$

Men lys er også partikler (fotoner): (31)

Hvis ett og ett foton sendes mot dobbeltspalten, får vi tilsynelatende tilfeldige treffsteder på skjermen. Etter mange fotoner avtegnes interferensmønsteret $I(\theta)$.

Med andre ord: $I(\theta)$ kan tolkes som sannsynlighetsfordelingen for hvor de ulike fotonene vil treffe på skjermen.

Siden tilsvarende resultater oppnås med elektroner inn mot en dobbeltspalte (jf. Tonomura et al, Am J. Phys 57, 117 (1989)), blir det naturlig å tolke $|\Psi(x,t)|^2$ som en sannsynlighetsfordeling for hvor en vil finne elektronet ved tidspunkt t .

Bølgepakker : [OS 7.2] [YF 40.1]

(32)

Planbølge med veldefinert ("skarp")
impuls p , $\Psi(x,t) = \exp[i(px - Et)/\hbar]$,
er ikke normerbar, fordi

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

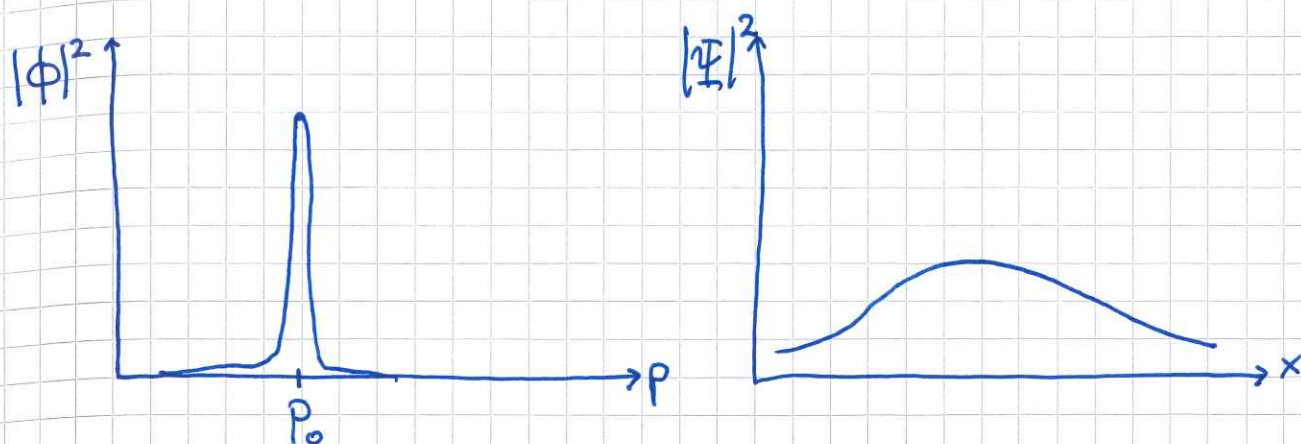
Vi kan "lokalisere" partikkelen, og normere
sannsynligheten, ved å beskrive partikkelen
med en sum av planbølger med ulike impulser,
dvs en bølgepakke :

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{i(px - Et)/\hbar} dp$$

Her tolker vi $\phi(p)$ som andelen av $\Psi(x,t)$
som har impuls p , slik at $|\phi(p)|^2 dp$ blir
sannsynligheten for at en måling av
partikkelens impuls vil gi resultat
mellom p og $p+dp$.

(33)

Dersom $|\phi(p)|^2$ er smal, vil $|\Psi(x,t)|^2$ være bred, og omvendt. F.eks slik:



Hvis Δp og Δx er hhv "uskarpheten" i partikkelens impuls og posisjon, skal vi senere se at vi alltid har

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$$

som er Heisenbergs uskarphetsrelasjon.

Operator. Egenfunksjon. Egenverdi

Hvis en operator virker på en funksjon $f(x)$, og resultatet blir samme $f(x)$ ganget med en konstant, dvs

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

$\uparrow$ operator $\uparrow$ konstant

da er $f(x)$ en egenfunksjon til operatoren $\hat{A}$, med tilhørende egenverdi A .

Eks:

- $\frac{\partial}{\partial x} \cos(px/\hbar) = -(p/\hbar) \sin(px/\hbar)$

$\Rightarrow \cos(px/\hbar)$ er ikke egenf. til oper. $\partial/\partial x$

- $\frac{\partial}{\partial x} \exp(ipx/\hbar) = (ip/\hbar) \exp(ipx/\hbar)$

$\Rightarrow \exp(ipx/\hbar)$ er egenf. til $\partial/\partial x$, med egenv. $ip/\hbar$

- $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \exp(ipx/\hbar) = p \exp(ipx/\hbar)$

$\Rightarrow \exp(ipx/\hbar)$ er egenf. til $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ med egenv. p

$\Rightarrow$ Vi kaller $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ en impulsoperator,

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

og vi kaller ligningen

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

en egenverdligning.

Og vi ser at $\exp(ipx/\hbar)$, og dermed også den plane bølge

$$\Psi(x,t) = \exp(ipx/\hbar - iEt/\hbar)$$

er egenfunksjon til $\hat{p}$ med egenverdi p .

La oss ta for oss energien, først for en fri partikkel med $V=0$, slik at

$$E = K = p^2/2m$$

Det er da rimelig å kalle operatoren

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

en energioperator, mer presist en oper. for kin. energi.

I klassisk mekanikk kalles energien, eller funksjonen som beskriver energien, gjerne Hamiltonfunksjonen H .

I QM (kv.mek.) kaller vi derfor oper. for energi Hamiltonoperatoren $\hat{H}$.

For fri partikkel, med $V=0$: $\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

Fri part., med $V=V_0 \neq 0$:

$$E = K + V = p^2/2m + V_0$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = \hat{K} + V \quad (\hat{V} = V)$$

$$= \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0$$

Hva med $V \neq \text{konst.}$? Dus $F = -\frac{dV}{dx} \neq 0$?

Schrödinger satset på samme ligning, dvs

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

som er SL i 1D, og som fungerer!

$$[3D: \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla ; V(x) \rightarrow V(\vec{r}) ; \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})]$$

Stasjonære tilstander og tidsuavhengig

(37)

Schrödingerligning (TUSL)

[OS 7.3]

[YF 40.1]

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

Bewis: 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

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

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 $\Psi(x)$:

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

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.

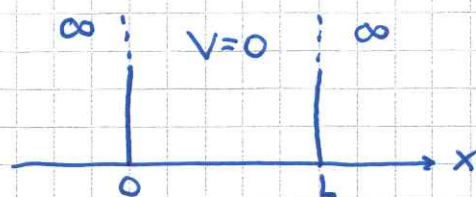
Men husk at $\Psi(x,t) = \Psi(x) e^{-iEt/\hbar}$ er den fulle løsningen av SL. Dette er stasjonære tilstander, fordi $|\Psi(x,t)|^2 = |\Psi(x)|^2$ er uavh. av t .

Partikkel i boks (1D)

[OS 7.4] [YF 40.2] (39)

En partikkel, masse m , i potensialet

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



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

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

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

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 kontinuert, slik at $|\psi|^2$
blir kontinuert.

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 $V=0$:

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

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

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

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

Vi har fått kvantisering av energien:

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

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

Fastlegger A_n med normeringskravet:

$$\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (\text{for hver } n)$$

Skriver om kvadratet av sinus:

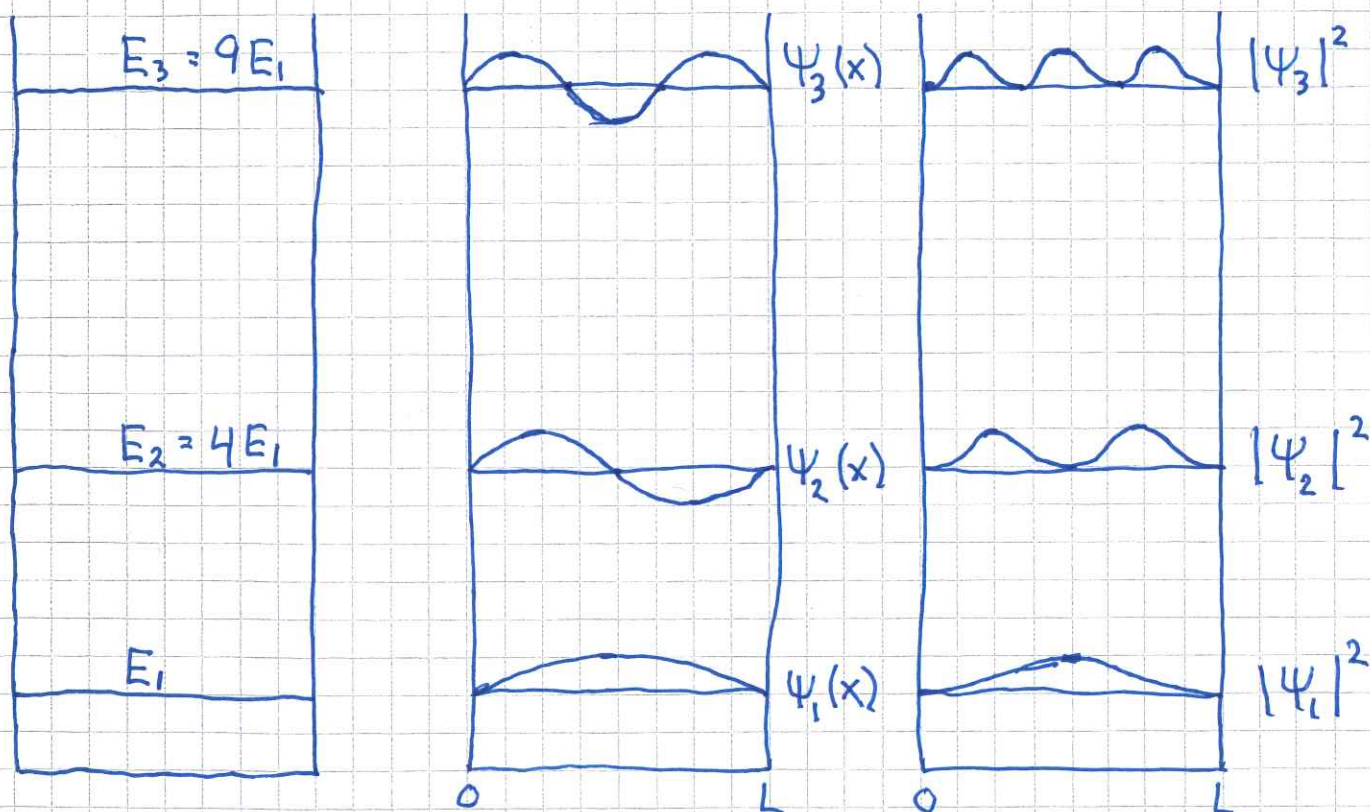
$$\begin{aligned}\sin^2 \alpha &= \left\{ \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) \right\}^2 = -\frac{1}{4} \{ e^{2i\alpha} + e^{-2i\alpha} - 2 \} \\ &= \underline{\underline{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\alpha}}\end{aligned}$$

Dermed:

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

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

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



En klassisk analogi: Stående bølger på streng.

Merknader:

(42)

- 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 $n = 1, 3, 5, \dots$ og antisymm. for $n = 2, 4, 6, \dots$
- 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 bundne tilstander, der $|\Psi_n(x)| \rightarrow 0$ når $|x| \rightarrow \infty$, og E_n er mindre enn $V(\pm\infty)$.
- Grunntilstanden er den tilstanden som tilsværer 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.

Omskrivning 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 ortogonale hvis skalarproduktet er null: $\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = 0 \Leftrightarrow \vec{V}_i \perp \vec{V}_j$.

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

Eller, for enkelhets skyld, ortonormerte 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 $\{\vec{V}_i\}$ ($i=1,2,3,\dots$) er ortonormert dersom $\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = \delta_{ij}$

På lignende vis sier vi at funksjonssettet $\{\psi_n(x)\}$; $n=1,2,3,\dots$ 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

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

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

$$\begin{aligned} \sin \alpha \cdot \sin \beta &= \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) \cdot \frac{1}{2i} (e^{i\beta} - e^{-i\beta}) \\ &= -\frac{1}{4} (e^{i(\alpha+\beta)} + e^{-i(\alpha+\beta)} - e^{i(\alpha-\beta)} - e^{-i(\alpha-\beta)}) \\ &= \frac{1}{2} \cos(\alpha-\beta) - \frac{1}{2} \cos(\alpha+\beta) \end{aligned}$$

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

Integralet ovenfor blir dermed

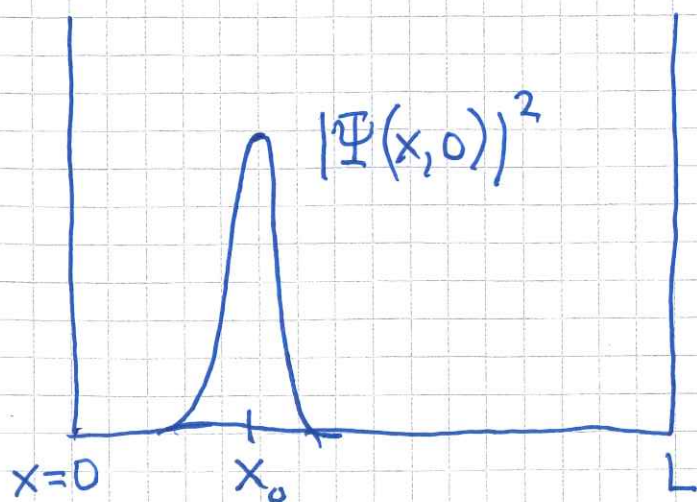
$$\frac{1}{2} \int_0^L \left(\cos \frac{(n-j)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+j)\pi x}{L} \right) dx = 0$$

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

(47)

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 $p_0 = mv_0$. 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 partikkelenes 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 (48)
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 :

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

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:

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \{c_1^* \psi_1^*(x) e^{+iE_1 t/\hbar} + \dots\} \cdot \{c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \dots\} dx \\
 &= |c_1|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx + |c_2|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_2(x)|^2 dx + \dots \\
 &\quad + c_1^* c_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx + \dots \\
 &= |c_1|^2 \cdot 1 + |c_2|^2 \cdot 1 + \dots + c_1^* c_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \cdot 0 + \dots \\
 &= |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots = \sum_n |c_n|^2 \quad ; \quad \text{OK!}
 \end{aligned}$$

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. $c_1 = \sqrt{2/L} \cdot \sqrt{2/L} \int_{L/4}^{3L/4} \sin(\frac{\pi x}{L}) \cdot 1 \cdot dx = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}$, og
 $c_2 = c_4 = c_6 = \dots = 0$ (pga symmetri).

Men la oss her se på et eksempel der vi kjenner 51

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:

$$\begin{aligned} |\Psi(x,t)|^2 &= |c_1 \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar}|^2 \\ &= \{c_1^* \psi_1^* e^{iE_1 t/\hbar} + c_2^* \psi_2^* e^{iE_2 t/\hbar}\} \cdot \\ &\quad \{c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}\} \\ &= |c_1|^2 \cdot |\psi_1|^2 + |c_2|^2 \cdot |\psi_2|^2 + \\ &\quad c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + \\ &\quad c_1 c_2^* \psi_1 \psi_2^* e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} \end{aligned}$$

Her er de to siste leddene kompleks konjugert av hverandre, og generelt er $z + z^* = 2 \cdot \text{Re } z$. 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

$$\begin{aligned} &c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 \{e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} + e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar}\} \\ &= 2 c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 \cos \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar} \end{aligned}$$

La oss nå være helt 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

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{L} \sin^2 \frac{\pi x}{L} + \frac{1}{L} \sin^2 \frac{2\pi x}{L} \quad (52)$$

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

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 enhet? $[mL^2/\hbar] = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{Js}$, som med $\text{J} = \text{Nm} = (\text{kg m/s}^2) \cdot \text{m} = \text{kg m}^2/\text{s}^2$ blir nettopp s.

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

Da blir

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

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