

29.01.19

(20)

Schrödingerligningen

[YF 40; PCH 1-3; ØS 1-3]

Vi vet at klassiske mekaniske bølger (f.eks. transversale bølger på streng og longitudinale lydbølger) og EM bølger (lys) beskrives av en (lineær) bølgeligning:

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



$$y(x,t) = A \sin(kx - \omega t); \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi \nu$$

$$v = \lambda/T = \omega/k \quad (\text{fasehastigheten})$$

Bølge med veldefinert λ og ν .

Erwin Schrödinger (1925):

"Hva slags bølgeligning kan ha de Broglies partikkelbølger som løsninger?"

Ser på enkleste eksempel:

En partikkel med veldefinert hastighet i x-retning,

dvs $\vec{v} = v \hat{x}$. Impuls: $\vec{p} = m\vec{v} = mv \hat{x}$.

Energi: $E = K = \frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$ ($V=0$; (velger) null potensial)

Partikkelens bølgeegenskaper:

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} \Rightarrow k = p \left(\frac{h}{2\pi} \right)^{-1} = p/h$$

$$\nu = \frac{E}{h} \Rightarrow \frac{\omega}{2\pi} = \frac{E}{h} \Rightarrow \omega = E \cdot \frac{2\pi}{h} = E/h$$

$\Rightarrow$ Vi prøver bølgeløsningen $\Phi(x,t) = \cos\left(\frac{p}{h}x - \frac{E}{h}t\right)$.

Ser da at

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\frac{p}{h} \sin\left(\frac{p}{h}x - \frac{E}{h}t\right)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{h^2} \cos\left(\frac{p}{h}x - \frac{E}{h}t\right)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \cancel{\sin} + \frac{E}{h} \sin\left(\frac{p}{h}x - \frac{E}{h}t\right)$$

Forsøk på å kombinere dette til en ligning på formen

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

går ikke. [Heller ikke med $\Phi(x,t) = \sin\left(\frac{p}{h}x - \frac{E}{h}t\right)$.]

Men kombinasjonen (Eulers formel)

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

burde gå bedre (siden derivasjon av exp-funksjonen gir samme funksjon tilbake).

Vi prøver bølgefunksjonen

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

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

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

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

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

Her har vi $E = K$ (fri partikkel med $V=0$),

ders
$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Da kan vi (selvsagt) også skrive

$$E \Psi = \frac{p^2}{2m} \Psi,$$

og dermed

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}} \quad (SL) \text{ (fri partikkel)}$$

som er Schrödingerligningen for en fri partikkel som kan bevege seg i en dimensjon (x-retningen).

Merk:

- SL er den enkteste diff. lign. som oppfylles av de Broglie plane bølger. Og den fungerer!
- Er det mulig med reelle løsninger Ψ av SL?
Nei: Reell Ψ gir reell høyreside og imaginær venstreside av ligningen; ikke mulig!
- Faktoren $i = \sqrt{-1}$ kom inn pga at $E = p^2/2m$, slik at vi måtte derivere to ganger mhp x og en gang mhp t . Dermed ble $\cos(\dots)$ eller $\sin(\dots)$ alene umulige løsninger.

Tolkning av bølgefunksjonen:

For fri partikkel må vi ha kompleks bølgefunksjon Ψ .

• Alle fysiske målbare størrelser er reelle.

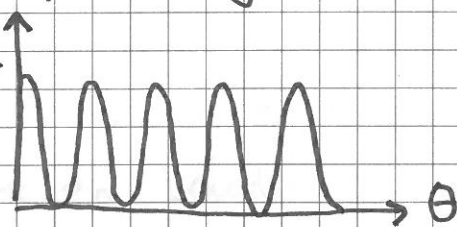
$\Rightarrow$ Vi kan ikke tilskrive Ψ noen direkte fysisk betydning.

Men 2-spalteforsøkene med lys (evt. vannbølger) antyder hvordan $|\Psi|^2$ kan tolkes:

Totalt elektrisk felt i et punkt på skjermen (der interferensmønsteret observeres) er summen av bidragene $\vec{E}_1$ fra spalte 1 og $\vec{E}_2$ fra spalte 2:

$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$. Intensiteten er prop. med $|\vec{E}|^2$, dvs $I_{12} \sim |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$. Når vi får konstruktiv interferens er $\vec{E}_2 \approx \vec{E}_1$, og vi får $I_{12} \sim |\vec{E}_1 + \vec{E}_1|^2 = |2\vec{E}_1|^2 = 4E_1^2$. Destruktiv interferens fås når $\vec{E}_2 \approx -\vec{E}_1$, som gir $I_{12} \approx 0$.

Samtidig vet vi at lyset består av masseløse partikler (fotoner). Hvis ett og ett foton sendes mot dobbelt-spalten, får vi tilsynelatende tilfeldige treff i ulike punkter på skjermen. Men når svært mange fotoner har truffet skjermen, får vi et interferensmønster:



Med andre ord: $I_{12}(\theta)$ gir oss i bunn og grunn sannsynlighetsfordelingen for hvor enkeltstående fotoner vil treffe skjermen.

Formodentlig inspirert av dette foreslo Max Born i 1926 at

$$|\Psi(x,t)|^2 dx$$

er sannsynligheten for å finne partikkelen mellom x og $x+dx$ ved tidspunktet t .

Dermed blir $|\Psi(x,t)|^2$ sannsynlighets tettheten

- (= sannsynligheten pr lengdeenhet, i en dimensjon).

Et eller annet sted må partikkelen være, dermed:

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

Bølgepakker:

- Planbølgen $\Psi(x,t) = e^{i(px - Et)/\hbar}$ gir $|\Psi(x,t)|^2 = 1$,

og dermed

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

dvs den er ikke "kvadratisk integrerbar", og kan ikke brukes til å beskrive en lokalisert partikkel.

- Siden $|\Psi(x,t)|^2 = 1$ (uavhengig av x) for en plan bølge med veldefinert impuls p , har partikkelen like stor sannsynlighet for å være hvor som helst. Det er et eksempel på Heisenbergs uskarphetsrelasjon.

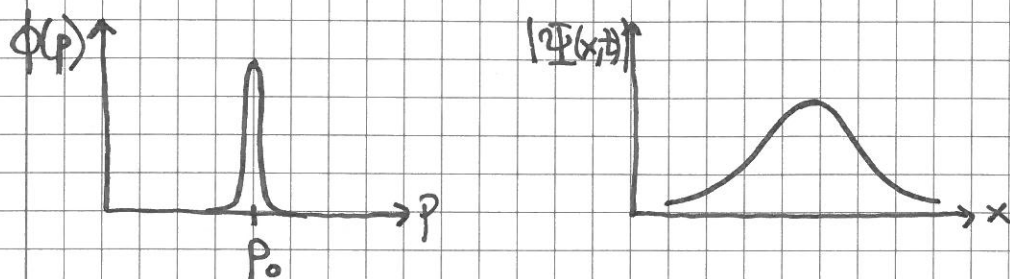
Vi kan lokalisere partikkelen til et avgrenset område i rommet ved å legge sammen plane bølger med

- ulike impulser:

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

Dette er en bølgepakke, der "vektorfunksjonen" $\phi(p)$ angir andelen av ulike p -verdier i den totale bølgefunksjonen $\Psi(x,t)$.

Skarp vektorfunksjon $\phi(p)$ gir bred $\Psi(x,t)$ (ert $|\Psi(x,t)|$):



og omvendt; slik at vi uansett må ha

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \left(\begin{array}{l} \text{Heisenbergs} \\ \text{uskarphetsrelasjon} \end{array} \right)$$

[Vi kommer tilbake til konkrete eksempler senere.]

Operatorer. Egenfunksjoner. Egenverdier.

Størrelser som $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ osv. kalles (matematiske) operatorer: De må operere på noe, en funksjon, for å "gi et resultat".

Dersom operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$, etter å ha virket/operert på en funksjon $f(x)$, gir ~~en~~ samme funksjon ganget med en konstant A , sier vi at $f(x)$ er en egenfunksjon til operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$, og konstanten A kaller vi egenverdien.

Altså:

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

$\nwarrow$ operator $\uparrow$ egenfunksjon $\nearrow$ egenverdi

Standard notasjon for en vilkårlig operator:

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

"hatt" over A betyr
at det er en operator

A uten hatt betyr at
det er egenverdien til
operatoren $\hat{A}$

Eksempel:

Er $\cos\left(\frac{px}{\hbar}\right)$ en egenfunksjon til operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$?

Hva med $e^{ipx/\hbar}$?

Løsning:

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

ikke samme funksjon som
 $\frac{\partial}{\partial x}$ virket på, så $\cos\left(\frac{px}{\hbar}\right)$
er ikke en egenfunksjon til
operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$

$$\text{Men: } \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = \frac{ip}{\hbar} \underbrace{e^{ipx/\hbar}}$$

Samme funk. som $\frac{\partial}{\partial x}$ virket på
 $\Rightarrow e^{ipx/\hbar}$ er egenfunk. til $\frac{\partial}{\partial x}$,
med egenverdi $ip/\hbar$

Hvis vi har $\Psi(x,t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$, som "beskriver" (28)

en fri partikkel med veldefinert impuls p (i x -retning), ser vi at $\Psi(x,t)$ er egenfunksjon til operatoren $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{i(px-Et)/\hbar} &= \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{ip}{\hbar} e^{i(px-Et)/\hbar} \\ &= p e^{i(px-Et)/\hbar} \quad (*) \end{aligned}$$

Med andre ord:

Planbølgen $\Psi(x,t)$ er egenfunksjon til $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, med egenverdi p , dvs partikkelens impuls!

Derfor kaller vi $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ for en impulsoperator, og skriver

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

Egenverdligningen (*) ovenfor kan da skrives slik:

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

For en slik fri partikkel har vi $E = E(p) = \frac{p^2}{2m}$.

Lar vi operatoren $\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ virke på Ψ , får vi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(px-Et)/\hbar} = \frac{p^2}{2m} e^{i(px-Et)/\hbar} = E e^{i(px-Et)/\hbar}$$

Derfor kaller vi operatoren $\frac{1}{2m} (\hat{p})(\hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

for en energioperator, siden egenverdien er nettopp E .

En energioperator betegnes gjerne som $\hat{H}$ og kalles da Hamilton-operatoren.

Altså: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ for fri partikkel i null potensial

Hvis $V = V_0 = \text{konstant} \neq 0$ er energien [fortsett 1D!]

$$E = K + V = \frac{p^2}{2m} + V_0$$

Plan bølge,

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

er fortsatt en egenfunksjon til Hamiltonoperatoren

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

med egenverdi

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_0.$$

Som ventet gir et konstant bidrag til potensialet ingen "ny fysikk", vi har fortsatt en fri partikkel.

SL blir nå:

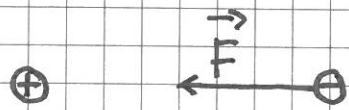
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0 \right) \Psi = \hat{H} \Psi$$

"Oppskriften" for å finne $\hat{H}$ er altså:

- Uttrykk den klassiske energien, $K + V$, ved (posisjons-) koordinater og impulser.
- Erstatt p med $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$.

Hvz med partikkel påvirket av kraft?

• Eks: Elektronet i H-atomet



$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$\Rightarrow$ Potensial (Pot. energi) $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Problem: Veldefinert energi E betyr variabel

• impuls: $E = K + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r)$

$\Rightarrow p = \sqrt{2m(E - V(r))} = p(r)$

Dvs: Har ikke lenger veldefinert bølgelengde,

$\lambda = \lambda(r) = h/p(r) \dots$

• Schrödinger satset likevel på samme SL (som med konstant $V = V_0$):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi$$

[Her antas 1D-problem; generalisering til 3D med

$V(x) \rightarrow V(\vec{r})$ og $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \nabla^2$; mer

om det senere!]

Og det viser seg å fungere! For H, og andre atomer!

- Stasjonære tilstander og den
 • tidsuavhengige Schrödingerligningen (TUSL):

Før fri partikkel:

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

$$\Rightarrow |\Psi(x, t)|^2 = |e^{i(px - Et)/\hbar}|^2 = 1$$

- Drs: Sannsynlighetsfordelingen endres ikke med tiden.

Mer generelt: Hvis $\hat{H}$ ikke avhenger av t ,
 kan vi separere SL ved å sette

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

• Vi har da

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \psi(x) T(t) \} = \hat{H} \{ \psi(x) T(t) \}$$

$$\Rightarrow i\hbar \psi(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = T(t) \hat{H} \psi(x)$$

• Deler med $\Psi = \psi \cdot T$:

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

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

og

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

TUSL i en dimensjon

$$\text{Total-løsning: } \Psi(x,t) = (\text{konst}) \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

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

dvs: sanns. fordelingen uavh. av t hvis

$\hat{H}$, og dermed pot. V , ikke avh. av t

$\Rightarrow$ "Stasjonære tilstander" !

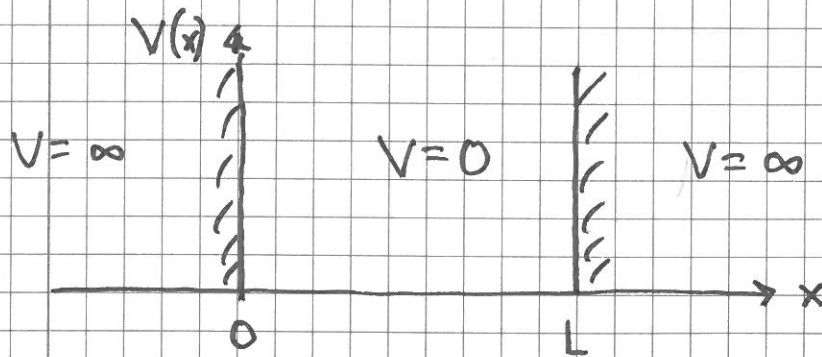
Partikkel i boks (1D)

33

- Verdens enkteste eksempel
- — " — viktigste — " — !

System: En partikkel, masse m , som beveger seg mellom to ugjennomtrengelige vegger ved $x=0$ og $x=L$:

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



$$E = K + V = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

⇒ Energi-operator (Hamilton-operator):

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

Oppgave / Mål: Finn (alle!) stasjonære løsninger av SL, dvs alle lgsn. på formen $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$

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

34

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

For $x < 0$ og $x > L$: $V(x) = \infty \Rightarrow \psi(x)$ må være null,
dvs null sannsynlighet for å finne partikkelen der

$$\text{For } 0 < x < L: V(x) = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}_{\psi''} = E \psi$$

$$\Rightarrow \psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

$$\text{Innfør } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad ; \quad \text{dvs } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \psi'' = -k^2 \psi$$

Generell løsning:

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

$$\text{Vi krever kontinuerlig } \psi(x) \Rightarrow \psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \psi(0) = B \Rightarrow B = 0$$

$$0 = \psi(L) = A \sin kL \Rightarrow \sin kL = 0$$

$$\Rightarrow kL = n\pi \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

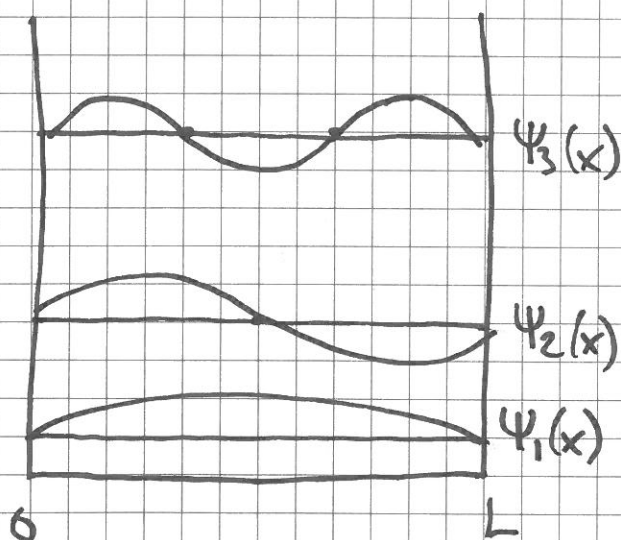
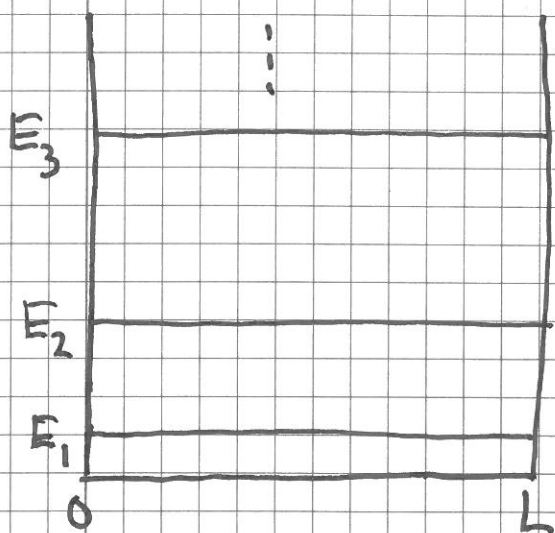
$$\Rightarrow k = k_n = n \cdot \frac{\pi}{L}$$

Dvs, $\psi(x)$ er sinus-funksjon med et helt antall halve bølglengder mellom $x=0$ og $x=L$:

$$\psi_n(x) = A \sin k_n x = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Energi-eigenverdier, som er kvantisert:

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



Grunntilst: $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$

Ekstende tilst: $E_2, E_3, \dots$

Normering:

• Må ha $\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = 1$ (for alle n)

Grunntilfel:

$$|A|^2 \int_0^L \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = 1$$

$$\sin^2 \frac{\pi x}{L} = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{L} \right)$$

$$\int_0^L \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{L} \right) dx = \frac{1}{2} L - \underbrace{\int_0^L \frac{1}{4\pi} \sin \frac{2\pi x}{L} dx}_{\frac{1}{4\pi} (\sin 2\pi - \sin 0) = 0} = \frac{1}{2} L$$

$$\Rightarrow |A|^2 \cdot \frac{L}{2} = 1$$

$$\Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\Rightarrow \underline{\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}}$$

[Kan og velge $A = e^{i\beta} \sqrt{\frac{2}{L}}$, som of gir $|A|^2 = \frac{2}{L}$.

Velger $\beta=0$; uten betydning!]

Også $\Psi_2, \Psi_3 \dots$ gir $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$

$$\Rightarrow \underline{\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} e^{-iE_n t/\hbar}}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

$n = 1, 2, \dots$