

Wykład 21: Równanie Schrödingera

Dr inż. Zbigniew Szklarski

Katedra Elektroniki, paw. C-1, pok.321

szkla@agh.edu.pl

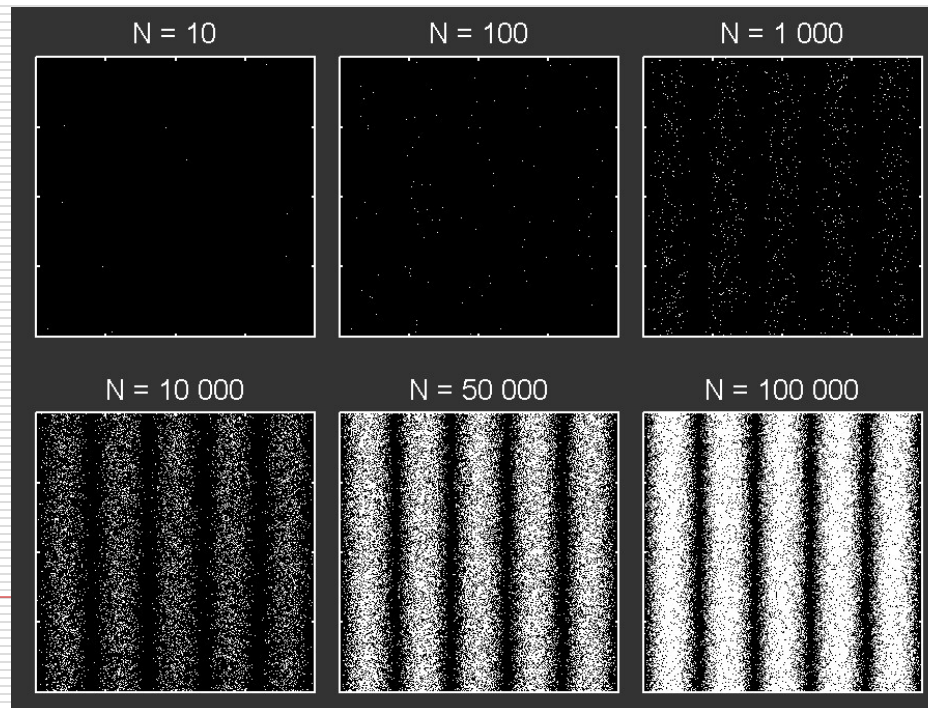
<http://layer.uci.agh.edu.pl/Z.Szklarski/>

Równanie Schrödingera – jedno z podstawowych równań nierelatywistycznej mechaniki kwantowej (obok równania Heisenberga), sformułowane przez austriackiego fizyka Erwina Schrödingera w 1926 roku. W nierelatywistycznej mechanice kwantowej odgrywa rolę analogiczną do drugiej zasady dynamiki Newtona w mechanice klasycznej. (Wikipedia 2013)

Uogólnienie przez **Schrödingera** hipotezy de Broglie'a o falowej naturze materii dało początek mechanice kwantowej.

Hipoteza de Broglie'a, przypisuje poruszającej się swobodnie cząstce falę o określonej częstotliwości i długości.

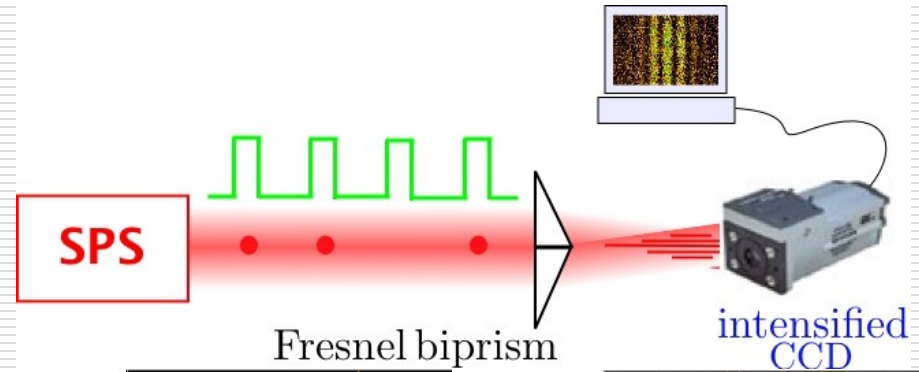
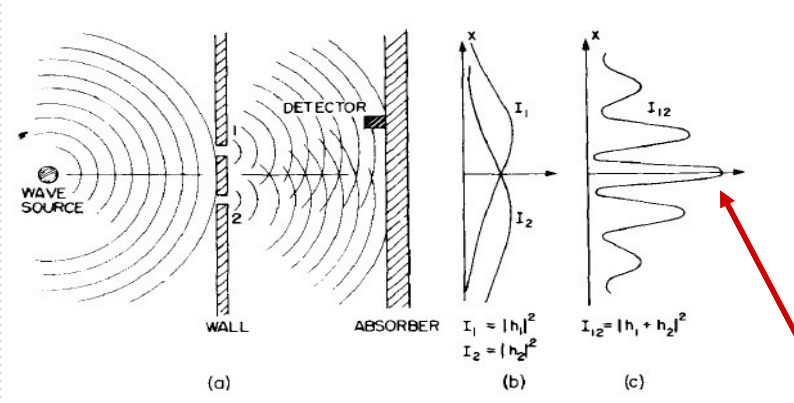
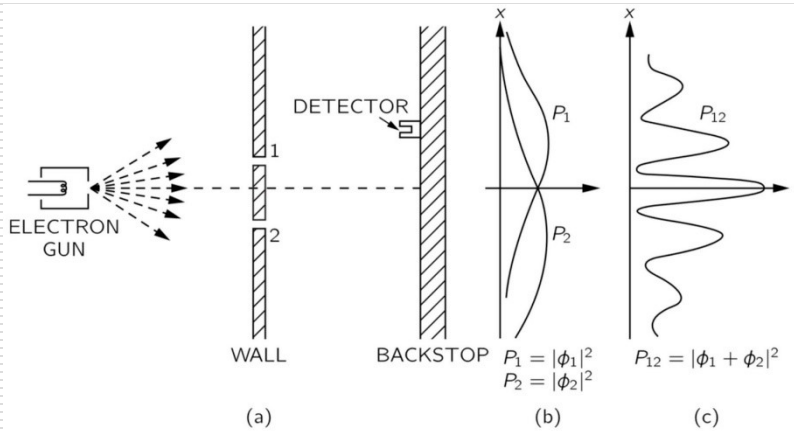
Dyfrakcja elektronów (1000 el/s) na dwóch szczelinach.



Erwin Schrödinger
(1887-1961)



Louis de Broglie
(1892-1987)



T = 10 s

T = 100 s

T = 500 s

T = 2000 s

pojedyncza ekspozycja – 1s - 3-4 fotony/s;
nałożone 2000 zdjęć

W klasycznym opisie – fala elektromagnetyczna zgodnie z równaniem Maxwella:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

Natężenie prążków interferencyjnych:

$$I \sim \vec{E}(\vec{r}, t)^2 = [\vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t)]^2$$

$I \sim N$ liczby fotonów w czasie t ,
które dotarły do punktu $\vec{r}(t)$

Interferencja pojedynczych fotonów?

Z pojedynczym fotonem związane jest pole $\vec{e}(\vec{r}, t)$, które podlega zasadzie superpozycji.

Obserwowane pole elektryczne po przejściu pojedynczego fotonu przez dwie szczeliny:

$$\vec{e}(\vec{r}, t) = \vec{e}_1(\vec{r}, t) + \vec{e}_2(\vec{r}, t)$$

Zatem dla niepodzielnych fotonów równanie

$$I \sim [\vec{e}(\vec{r}, t)]^2 = [\vec{e}_1(\vec{r}, t) + \vec{e}_2(\vec{r}, t)]^2$$

1 – pierwsza szczelina
2 – druga szczelina

przedstawia funkcję rozkładu prawdopodobieństwa, gdzie

$$[\vec{e}(\vec{r}, t)]^2 d^3\vec{r}$$

jest proporcjonalne do prawdopodobieństwa, że foton znajduje się w obszarze o rozmiarze $d^3\vec{r}$ wokół punktu \vec{r} .

Funkcja falowa fal materii

Z elektronami i innymi materialnymi cząsteczkami związana jest opisana przez de Broglie'a fala materii.

Funkcja opisująca przemieszczanie się tej fali nazywa się **funkcją falową** $\Psi(\vec{r}, t)$ lub $\Psi(x, t)$ i można ją przyjąć za miarę prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym punkcie przestrzeni.

Funkcja ta jest często funkcją zespoloną, a nie rzeczywistą i dodatnią, więc dopiero jej kwadrat ma sens fizyczny. Zarówno funkcje falowe jak i ich pochodne po położeniu muszą być:

- ciągłe
- oraz
- jednoznaczne

Taka *funkcja falowa* spełnia pewne liniowe równanie różniczkowe – *równanie Schrödingera*.

Funkcje falowe stosowane do opisu „cząstek” takich jak np. elektrony to „fale prawdopodobieństwa”. Tam gdzie amplituda funkcji falowej jest mała, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest małe. Funkcje falowe mają fazy co pozwala im interferować jak wszystkim innym falom.

Związek funkcji falowej z zachowaniem cząstki wyraża się za pośrednictwem **gęstości prawdopodobieństwa** –

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 \text{ gdzie}$$

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = A(\cos kx - i \sin \omega t)$$

$$\Psi^*(x, t) = Ae^{i(kx + \omega t)} = A(\cos kx + i \sin \omega t)$$

Gęstość prawdopodobieństwa czyli prawdopodobieństwo przypadające na jednostkę długości osi (np. x) znalezienia cząstki w chwili t w punkcie x .

Wg interpretacji Maxa Borna (1926r), dla układu 3D jest to prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w chwili t w sześciennym pudełku o objętości d^3r wokół położenia wyznaczonego przez wektor \vec{r} .

Wynika stąd, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek w przestrzeni:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1$$

Jest to tzw. warunek normalizacyjny (normalizacja amplitudy A).

Przykład

Funkcja falowa $\Psi(x) = A \left(\sin \frac{2\pi n}{L} x \right)$ jest zdefiniowana jedynie w obszarze $0 \leq x \leq L$. Obliczyć stałą A korzystając z warunku normalizacji.

Rozwiązanie

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = A^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi n}{L} x \right) \quad \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow \int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi n}{L} x \right) dx = 1$$

Stosując podstawienie za argument sinusa otrzymamy:

$$\frac{2\pi n}{L} x = u \Rightarrow dx = \frac{L}{2\pi n} du \quad \int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi n}{L} x \right) dx = A^2 \frac{L}{2\pi n} \int_0^{2\pi n} \sin^2(u) du$$

$$A^2 \frac{L}{2\pi n} \int_0^{2\pi n} \sin^2(u) du$$

Korzystając ze wzoru na $\cos 2\alpha$ oraz z „1” tryg.

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \quad \cos^2 \alpha = 1 - \sin^2 \alpha \Rightarrow \cos 2\alpha = 1 - 2\sin^2 \alpha \Rightarrow$$

$$\sin^2(u) = \frac{1}{2}(1 - \cos 2u)$$

$$A^2 \frac{L}{2\pi n} \int_0^{2\pi n} \sin^2(u) du = \frac{A^2 L}{2\pi n} \frac{1}{2} \int_0^{2\pi n} (1 - \cos 2u) du = \frac{A^2 L}{4\pi n} \left(u - \frac{1}{2} \sin u \right) \Big|_0^{2\pi n}$$

$$= \frac{A^2 L}{4\pi n} 2\pi n = A^2 \frac{L}{2}$$

zatem $A^2 \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$

Poszukiwania odpowiedniego równania falowego.

Poprzednio poznaliśmy dla przypadków jednowymiarowych równania fal (funkcje falowe), które spełniały określone równania falowe (różniczkowe równania ruchu fal):

Dla fali akustycznej: $y(x,t) = A \sin(kx - \omega t)$ \longleftrightarrow $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$

Dla fali elektromagnetycznej: $E(x,t) = E_m \cdot \cos(\omega t - kx)$ \longleftrightarrow $\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2}$
 $B(x,t) = B_m \cdot \cos(\omega t - kx)$ \longleftrightarrow $\frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 B_z}{\partial t^2}$

a dla fali de Broglie'a $\Psi(x,t) = A(\cos kx - i \sin \omega t)$ \longleftrightarrow ?

Równanie falowe dla struny można wyprowadzić z równania Newtona, natomiast równanie falowe dla fal elektromagnetycznych można wyprowadzić z równań Maxwella.

Kwantowego równania falowego dla **cząstki swobodnej nie da się** otrzymać z równań mechaniki klasycznej.

Poszukiwane równanie falowe zostało sformułowane na podstawie następujących postulatów:

- spełniona jest relacja de Broglie'a: $\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|}$
- przyjęta została klasyczna definicja (nie relatywistyczna) energii całkowitej: $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$
- równanie musi być liniowe (kombinacja liniowa funkcji falowych spełnia to równanie).

Zakładając, że cząsteczka swobodna ($V(x)=0$) ma niewielką prędkość (gdy energia całkowita $E = E_k$) i opisana jest przez funkcję:

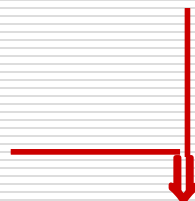
$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = A(\cos kx - i \sin \omega t)$$

to jej pęd: $p = k\hbar$

a energia: $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$

natomiast
dla fali

$$E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega$$



więc otrzymujemy
tzw. *związek*
dyspersyjny ω i k :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Rozpatrzmy dalej cząsteczkę swobodną, tzn. taką, której energia potencjalna $V(x) = 0$

Obliczając pochodne (po t i x) wyjściowego równania

zespalonego fali: $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \underbrace{Ae^{i(kx - \omega t)}}_{\Psi(x, t)} = -i\omega \Psi(x, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = ikAe^{i(kx - \omega t)}$$

Druga pochodna po x :
$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 \underbrace{Ae^{i(kx - \omega t)}}_{\Psi(x, t)} = -k^2 \Psi(x, t) \quad (2)$$

Ze związku dyspersyjnego $\omega \leftrightarrow k$ $\left(\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \right)$ wyliczamy $k^2 = \frac{2m\omega}{\hbar}$

i podstawiamy do (2) otrzymując:
$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar} \omega \Psi(x, t) \quad (3)$$

Z pierwszej pochodnej $\Psi(x,t)$ po czasie (1) wynika że:

$$\left(\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -i\omega \Psi(x,t) \right) \quad (1) \Rightarrow \quad \omega \Psi(x,t) = -\frac{1}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = i \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (4)$$

Podstawiając (4) do (3)

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar} \omega \Psi(x,t) \right) \quad (3) \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -i \frac{2m}{\hbar} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

Stąd po uporządkowaniu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (5)$$

Jest to ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki swobodnej o stałej energii kinetycznej (nie uwzględniamy energii spoczynkowej tzn. $E = E_k$).

$$3\text{-D:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r},t)}{\partial r^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad \text{lub} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

Gdy na cząstkę działa siła:

Jeżeli na cząstkę działa siła określona przez energię potencjalną

$V(x)$ zależną od położenia cząsteczki $\left(F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right)$

to wówczas zachowana jest energia całkowita cząstki

$E = E_k + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ stąd jej energia kinetyczna:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = E - V(x)$$

uwzględniając to w obliczeniach ω , otrzymujemy równanie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = (E - V(x)) \Psi(x,t) \quad \text{lub inaczej:}$$

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

Zgodnie z postulatem Einsteina $E = \hbar\omega$ oraz $\omega\Psi(x,t) = i\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$

więc ostatecznie otrzymujemy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad (5a)$$

Jest to ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki poruszającej się w potencjale $V(x)$.

Przypomnienie: dla cząsteczki swobodnej:

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

Problem rozwiązania równania Schrödingera sprowadza się do rozseparowania zmiennych przestrzennych i czasowych:

$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t}$ i obliczenia funkcji własnych $\psi(x)$ – będących rozwiązaniem tzw. *niezależnego od czasu równania Schrödingera* i tzw. odpowiadających im *wartości własnych*.

Rozwiązanie równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (5a)$$

Aby rozwiązać to cząstkowe równanie różniczkowe szukamy rozwiązania w postaci iloczynu funkcji, z których każda zależy tylko od jednej zmiennej występującej w równaniu. Jest to tzw. *metoda separacji zmiennych*.

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

Rozwiązanie takie istnieje o ile energia potencjalna nie zależy w sposób jawny od czasu tzn. można ją zapisać tylko jako $V(x)$.

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

podstawiając to rozwiązanie do (5a):
(ogólnego równania Schrödingera)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (5a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) \varphi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\varphi(t)}{dt}$$

dzieląc obustronnie przez $\psi(x) \cdot \varphi(t)$ otrzymujemy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (6)$$

Lewa strona równania (6) nie zależy od t , a prawa nie zależy od x . Wynika stąd, że wspólna dla obu stron równania wartość musi być stała. A stała jest dla cząstki jej energia całkowita zwana wartością własną.

Zatem lewa strona równania:
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = \frac{i\hbar}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E$$

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)} \quad (7)$$

Jest to równanie Schrödingera niezależne od czasu
– energia potencjalna $V(x)$ jest stała w czasie.

Poprawne, fizyczne rozwiązania równania Schrödingera istnieją tylko dla niektórych wartości energii E – są to tzw. **wartości własne**.

Każdej wartości własnej odpowiada **funkcja własna** $\psi(x)$.

Funkcje własne i ich pochodne muszą mieć następujące właściwości:

muszą być – skończone, jednoznaczne i ciągłe.

Rozwiązaniem ogólnego równania Schrödingera (5a) są zatem funkcje falowe:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (5a)$$

$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$ gdzie n – to liczba kwantowa.

Kombinacja liniowa tych rozwiązań też jest rozwiązaniem tego równania.

$$\Psi(x, t) = C_1 \Psi_1(x, t) + C_2 \Psi_2(x, t) + \dots + C_n \Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

Rozwiązanie równania dla cząsteczki swobodnej

Dla cząsteczki swobodnej można założyć, że $V(x) = 0$ zatem równanie Schrödingera niezależne od czasu (7) przybierze postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (8)$$

Szukamy rozwiązania w postaci $\psi(x) = Ae^{\alpha x}$ $\alpha = \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

Np. dla rozwiązania „+”:

skoro $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{p}{\hbar} = k$ $\psi(x) = Ae^{ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) \quad (9)$

Z kolei dla ogólnego równania Schrödingera, zależnego od czasu (5a)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (5a)$$

rozwiązanie tego równania ma postać:

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

lecz zgodnie z postulatem Einsteina $\frac{E}{\hbar} = \omega$

a zatem rozwiązanie to można zapisać:

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t} \quad \text{co po uwzględnieniu (9) daje:}$$

$$\psi(x) = A e^{ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) \quad (9)$$

$$\Psi(x,t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A \cos(kx - \omega t) + iA \sin(kx - \omega t) \quad \text{lub}$$

$$\Psi(x,t) = A e^{\frac{i(px - Et)}{\hbar}} \quad \text{Jest to równanie **fali bieżącej**.$$

Podsumowanie – jednowymiarowe równania Schrödingera

Ogólne równanie Schrödingera dla **cząsteczki swobodnej** o stałej energii kinetycznej (nie uwzględniamy energii spoczynkowej tzn. $E = E_k$).

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

Niezależne od czasu równanie Schrödingera dla **cząsteczki swobodnej**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Rozwiązaniem są funkcje falowe:

$$\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

Ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki poruszającej się w potencjale $V(x)$.

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

Rozwiązaniem są funkcje falowe: $\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$

Równanie Schrödingera niezależne od czasu – energia potencjalna $V(x)$ jest stała w czasie.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Rozwiązanie ogólne gdy $E < V$: $\Psi_n(x) = C e^{-i\beta x} + D e^{i\beta x}$

gdzie

$$\beta = \left[\frac{2m(V - E)}{\hbar^2} \right]^{1/2}$$