

Hullámmechanika

Klasszikus

Egy részecske helyét egy adott pillanatban egy $\mathbf{r}(t)$ helyvektorral adhatjuk meg. A helyvektor időbeli változását a Newton egyenlet adja meg:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) ,$$

ahol $V(\mathbf{r})$ a potenciális energia. A rendszer energiája, Hamilton függvénye,

$$H = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) .$$

Kvantummechanika

Egy rendszer állapotát egy komplex $\psi(\mathbf{r},t)$ hullámfüggvény írja le. A hullámfüggvény jelentése: $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ annak a valószínűségét adja, hogy a részecske a t pillanatban az $\mathbf{r}$ helyen tartózkodik. Tehát $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ egy valószínűségi sűrűség:

$$\int |\psi(\mathbf{r},t)|^2 d^3r = 1 \quad \forall t ,$$

másképpen a hullámfüggvény normált. Milyen egyenlet határozza meg a hullámfüggvény időfejlődését?

Időfüggő Schrödinger egyenlet

Egy állandó potenciálban mozgó részecske hullámfüggvénye egy síkhullám kell, hogy legyen:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega)t} ,$$

ahol $\mathbf{k}$ a hullámszám, ω pedig a körrekvencia. Olyan differenciál egyenletet keresünk, amelynek megoldása a ψ síkhullám. A De Broglie hipotézis értelmében

$$E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} = \hbar\omega , \quad p = \frac{h}{\lambda} = h \frac{k}{2\pi} = \hbar k$$

Tehát az energia:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V , \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \Rightarrow \hbar\omega\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi + V\psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar\omega\psi , \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V\psi$$

Időfüggő Schrödinger egyenlet

Feltételezzük, hogy nem csak állandó potenciálra igaz az előző egyenlet:

Az időfüggő Schrödinger egyenlet

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\mathbf{r})\psi$$

Az időfüggő Schrödinger egyenlet megoldása:

Keressük a megoldást szorzat alakban: $\psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\varphi(\mathbf{r})$, helyettesítsük be:

$$i\hbar \frac{df}{dt} \varphi(\mathbf{r}) = f(t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V \varphi(\mathbf{r}) \right)$$

Rendezzük át az egyenletet:

$$\underbrace{i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df}{dt}}_{\text{csak időtől függ}} = \underbrace{\frac{1}{\varphi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V \varphi(\mathbf{r}) \right)}_{\text{csak helytől függ}} = \text{állandó} = E$$

Időfüggő Schrödinger egyenlet

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef(t), \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

Az első differenciálegyenlet megoldása: $f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. A második egyenlet az i.n. időfüggetlen Schrödinger egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

Az időfüggetlen Schrödinger egyenletnek számos φ_n megoldása lehet, amely különböző E_n értékekhez tartoznak. (Előfordulhat, hogy azonos E_n értékhez különböző megoldások tartoznak.) Az $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \varphi_n(\mathbf{r})$ szorzatok mind kielégítik az időfüggő Schrödinger egyenletet, így ezek lineáris kombináció is. Tehát

$$\psi(t, \mathbf{r}) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \varphi_n(\mathbf{r})$$

A c_n együtthatókat a kezdeti feltétel határozza meg: $\psi(0, \mathbf{r}) = \sum c_n \varphi_n(\mathbf{r})$.

Időfüggetlen Schrödinger egyenlet

Mi a jelentése az E_n konstansnak? Az első dián az utolsó egyenlet jobb oldalán azenergia szorozva a hullámfüggvénnyel szerepel:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi$$

Az idő független Schrödinger egyenletben szereplő E_n :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_n(\mathbf{r}) + V \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r})$$

a rendszer energiáját adja. A rendszer stacionárius állapotban van, ha azenergiája állandó. A hullámfüggvény nem állandó időben, de a megtalálási valószínűség igen:

$$p(\mathbf{r}) = |\psi(t, \mathbf{r})|^2 = |e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \varphi_n(\mathbf{r})|^2 = |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 .$$

Az időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldásainak tulajdonságai

Legyen φ_n és φ_m az időfüggetlen Schrödinger egyenlet két megoldása. A két megoldás ortogonális egymásra:

$$\int \varphi_n^*(\mathbf{r})\varphi_m(\mathbf{r})d^3r = 0$$

Biz.:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_n + V\varphi_n &= E_n\varphi_n, & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_n^* + V\varphi_n^* &= E_n\varphi_n^* \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_m^*\Delta\varphi_n + V\varphi_m^*\varphi_n &= E_n\varphi_m^*\varphi_n, & -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi_n\Delta\varphi_m^* + V\varphi_m^*\varphi_n &= E_m\varphi_m^*\varphi_n \end{aligned}$$

Vonjuk ki a két egyenletet egymásból:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\varphi_n\Delta\varphi_m^* - \varphi_m^*\Delta\varphi_n) = (E_n - E_m)\varphi_m^*\varphi_n$$

Használjuk a következő azonosságot:

$$\varphi_n\Delta\varphi_m^* - \varphi_m^*\Delta\varphi_n = \operatorname{div}(\varphi_n\nabla\varphi_m^* - \varphi_m^*\nabla\varphi_n)$$

Az időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldásainak tulajdonságai

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi_n \Delta \varphi_m^* - \varphi_m^* \Delta \varphi_n) = \frac{\hbar^2}{2m} \operatorname{div} (\varphi_n \nabla \varphi_m^* - \varphi_m^* \nabla \varphi_n) = (E_n - E_m) \varphi_m^* \varphi_n$$

Integráljuk mindkét oldalt a teljes térre:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int \operatorname{div} (\varphi_n \nabla \varphi_m^* - \varphi_m^* \nabla \varphi_n) d^3 r = (\text{Gauss tétel alkalmazása})$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int (\varphi_n \nabla \varphi_m^* - \varphi_m^* \nabla \varphi_n) dA = (E_n - E_m) \int \varphi_m^* \varphi_n d^3 r$$

A felületi integrált vegyük egy végtelen sugarú gömb felületén, ahol a normálhatósági feltétel miatt φ_n és φ_m is eltűnik, így a felületi integrál is nulla lesz:

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d^3 r = 0 .$$

Az időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldásainak tulajdonságai

A $\varphi_n(\mathbf{r})$ hullámfüggvények folytonosak. Egydimenziós esetben ha a potenciális energiának véges ugrása van, akkor a hullámfüggvény deriváltja is folytonos.

Tegyük fel, hogy a potenciális energiának ugrása van az x_0 pontban.

Integráljuk a Sch. egyenletet x_0 körüli kicsiny tartományon:

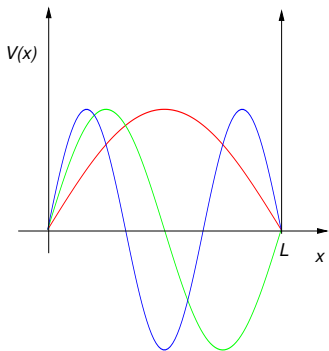
$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{x_0 - \epsilon}^{x_0 + \epsilon} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_n + V \varphi_n \right) dx = \int_{x_0 - \epsilon}^{x_0 + \epsilon} E_n \varphi_n dx, \quad x_0 - \epsilon \leq \xi \leq x_0 + \epsilon$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi'_n(x_0 + \epsilon) - \varphi'_n(x_0 - \epsilon)) + \underbrace{2\epsilon V(\xi) \varphi_n(\xi)}_0 = \underbrace{2\epsilon E_n \varphi_n(\xi)}_0$$

Tehát:

$$\varphi_n(x_0 + 0) - \varphi_n(x_0 - 0) = 0$$

Dobozba zárt részecske



A potenciál:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{ha } x \leq 0 \\ 0 & \text{ha } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{ha } x \geq L \end{cases}$$

Az időfüggetlen Sch. egyenlet:

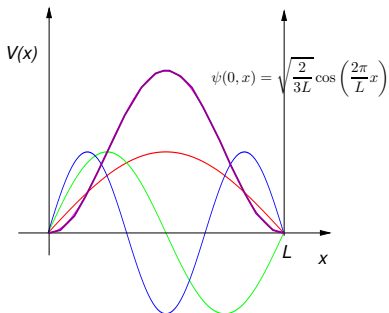
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_n}{dx^2} = E_n \varphi_n$$

Határfeltétel: $\varphi_n(0) = \varphi_n(L) = 0$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right),$$

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

Dobozba zárt részecske



$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

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

$$\psi(t, x) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \varphi_n(x)$$

$$\begin{aligned} c_n &= \int_0^L \varphi_n^*(x) \psi(0, x) dx = \sqrt{\frac{2}{L}} \sqrt{\frac{2}{3L}} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right) dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{3L}} \int_0^L \left(\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) - \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right) dx \end{aligned}$$

Dobozba zárt részecske

$$\begin{aligned}c_n &= \frac{2}{\sqrt{3}L} \int_0^L \left(\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) - \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \right) dx \\&= \frac{2}{\sqrt{3}L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx - \frac{2}{\sqrt{3}L} \int_0^L \left(\sin\left(\frac{n+2}{L}\pi x\right) - \sin\left(\frac{n-2}{L}\pi x\right) \right) dx \\&= \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{n\pi} (\cos(n\pi) - 1) - \frac{1}{(n+2)\pi} (\cos((n+2)\pi) - 1) \right. \\&\quad \left. - \frac{1}{(n-2)\pi} (\cos((n-2)\pi) - 1) \right) \\c_n &= \frac{4}{\sqrt{3}\pi} \left(\frac{1}{n-2} - \frac{1}{n+2} - \frac{1}{n} \right), \quad n \text{ csak páratlan lehet}\end{aligned}$$