Шредингерова једначина

Са Шредингеровом једначином се студенти сусрећу већ од прве године основних студија, а на другој години су решавали низ конкретних примера, укључујући веома опширно решавање проблема атома водоника. Стога се на овом месту нећемо (много) понављати, већ ћемо изложити битне физичке импликације ове једначине.

Шредингерову једначину смо постулирали. Њено оправдање лежи у успеху поређења њених предикција са експерименталним резултатима. Њена улога је фундаментална у квантној механици јер, према шестом постулату, даје временску еволуцију физичког система. Другим речима, знајући стање у неком почетном тренутку t_0, једначина одређује стање у свим следећим тренуцима (ако нема интеракција).

Шредингерова једначина у $\{|\vec{r}\rangle\}$ репрезентацији

Када честица масе m има потенцијалну енергију $V(\vec{r},t)$, њена Шредингерова једначина у $\{|\vec{r}\rangle\}$ репрезентацији има облик:

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

где је Δ Лапласов оператор $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

(у просторној репрезентацији оператори $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ се представљају са:

$$\boxed{\hat{P}_x \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}}$$

Једначина је линеарна и хомогена по ψ. Као последица тога, за материјалне честице постоји принцип суперпозиције који је у комбинацији са интерпретацијом ψ као апмплитудом вероватноће извор таласних ефеката.

Једначина је првог реда у односу на време. Тај услов је неопходан да би стање честице у тренутку t_0 $[\psi(\vec{r},t_0)]$ одредило сва стања после тога.

Поновимо да таласна функција $\psi(\vec{r},t)$ мора бити квадратно-интеграбилна, услед услова $\int dP(\vec{r},t) = \int |\psi(\vec{r},t)|^2\, d^3r = 1$.

Важна разлика концепта класичне и квантне механике је и у броју параметара којима се стање одређује: класично стање једне честице је одређено у тренутку t ако је познато шест параметара (x, y, z и v_x, v_y, v_z); квантно стање $|\psi(t)\rangle$ је одређено вредностима таласне функције $\psi(x,y,z,t)$ у разним тачкама простора.

За разлику од фотона који се током експеримента могу емитовати или апсорбовати, у оквирима нерелативистичке квантне механике, честице материје се не могу створити нити уништити. Каже се да важи закон о очувању броја честица.

Опште правило за формирање Шредингерове једначине помоћу кореспонденције

У оквирима $\{|\vec{r}\rangle\}$ (просторне) репрезентације, када вектор стања репрезентујемо скупом вредности таласне функције у свакој тачки простора, кажимо нешто о општим правилима за формирање Шредингерове једначине помоћу правила кореспонденције. Размотримо класичан динамички систем чији је хамилтонијан $\hat{H}(q_1,...,q_R;\, p_1,..., p_R;t)$, где су координате положаја $q_1,..., q_R$ и њихови импулси $p_1,..., p_R$. Укупна енергија E система је тада

$$E = H(q_1,...,q_R;\, p_1,..., p_R;t)$$

Овом класичном систему кореспондира неки квантни систем чије је динамичко стање репрезентовано таласном функцијом $\psi(q_1,...,q_R;t)$ и чија се таласна једначина може добити изводећи замене на обе стране претходне једначине:

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad p_r \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_r} \quad (r = 1,\ 2,\ ...,R)$$

Једначина која се на тај начин добија је Шредингерова једначина одговарајућег квантног система:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(q_1,...,q_R;t) = \hat{H}\left(q_1,...,q_R;-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_1},...,-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_R};t\right)\psi(q_1,...,q_R;t)$$

Оператор $\hat{H}\left(q_1,...,q_R;-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_1},...,-i\hbar\frac{\partial}{\partial q_R};t\right)$ је хамилтонијан разматраног система.

Шредингерова једначина за атом.

Размотримо следећу једноставну примену. Формирајмо Шредингерову једначину атома који се састоји од језгра наелектрисања *Ze* и масе *M*, и од *N* електрона наелектрисања *-e* и масе *m*. Хамилтонијан се састоји од *N*+1 чланова кинетичке енергије, *N* чланова кулоновског привлачења *N* електрона са језгром и $(1/2)N(N-1)$ чланова кулоновског одбијања између сваког пара електрона:

$$\frac{P^2}{2M} + \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i^N \frac{Ze^2}{\left|\vec{R}-\vec{r}_i\right|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i\langle j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}.$$

Из овог израза изводимо Шредингерову једначину

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{R},\vec{r}_1,...,\vec{r}_N;t) = \left[-\hbar^2\left(\frac{\Delta_R}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2m}\right) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{\left|\vec{R}-\vec{r}_i\right|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i\langle j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}\right]\psi$$

где оператор Δ_R означава лапласијан у односу на вектор положаја језгра $\vec{R}$, тј. $\partial^2/\partial X^2 + \partial^2/\partial Y^2 + \partial^2/\partial Z^2$, а оператор Δ_i лапласијан у односу на вектор положаја *i*-тог електрона.

У случају атома водоника, *Z*=1 (исписати једначину за тај случај). У првој апроксимацији може се сматрати да је протон бесконачно тежак па се може претпоставити да мирује и да се координатни почетак налази на његовом месту. Атом водоника се тада третира као електрон у привлачном кулоновом пољу $-e^2/r$, при чему $\vec{r}$ означава положај електрона. Тада таласна функција електрона $\psi(\vec{r},t)$ задовољава Шредингерову једначину

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi(\vec{r},t)$$

Честица у временски независном скаларном потенцијалу

Сепарација промењљивих. Стационарна стања.

Таласна функција честице чија **потенцијална енергија** $V(\vec{r})$ **није зависна од времена** мора задовољавати Шредингерову једначину:

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

Ово је једначина у којој је $V(\vec{r},t)$ замењено са $V(\vec{r})$.

Погледајмо да ли постоје решења једначине у облику

$$\psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})\chi(t)$$

Замењујући могуће решење, добија се:

$$i\hbar\varphi(\vec{r})\frac{d\chi(t)}{dt}=\chi(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r})\right]+\chi(t)V(\vec{r})\varphi(\vec{r})\,.$$

Ако обе стране поделимо са $\varphi(\vec{r})\chi(t)$, налазимо:

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)}\frac{d\chi(t)}{dt}=\frac{1}{\varphi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r})\right]+V(\vec{r})$$

Са леве стране једначине је само функција времена, а са десне само функција од $\vec{r}$. Ова једнакост је једино могућа ако је свака од ових функција (лева и десна страна) нека константа. Њу ћемо сад изједначити са $\hbar\omega$, где ω има димензије угаоне фреквенције.

Стављајући да је лева страна једначине једнака $\hbar\omega$, добија се једначина која интеграљењем даје (проверите):

$$\chi(t)=Ae^{-i\omega t}$$

На исти начин, $\varphi(\vec{r})$ мора да задовољава једначину

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\vec{r})+V(\vec{r})\varphi(\vec{r})=\hbar\omega\varphi(\vec{r})\,.$$

Ако ставимо да је $A=1$ (тако што ћемо је пребацити у $\varphi(\vec{r})$), добија се следећи резултат:

$$\psi(\vec{r},t)=\varphi(\vec{r})e^{-i\omega t}\,.$$

Таласна функција овог облика се зове **стационарно решење Шредингерове једначине**. Оно даје временски независну густину вероватноће $\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2=\left|\varphi(\vec{r})\right|^2$. У стационарној функцији се појављује само једна угаона фреквенција ω, па се може рећи да је стационарно стање стање са добро дефинисаном енергијом $E=\hbar\omega$ (својствено стање за енергију). И у класичној механици је укупна енергија константа кретања када је потенцијална енергија временски независна.

Једначина по $\varphi(\vec{r})$ се може писати као

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\vec{r})\right]\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r})$$

или

$$\hat{H}\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r})$$

где је $\hat{H}$ диференцијални оператор

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}).$$

Једначина $\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$ је својствена једначина оператора $\hat{H}$; дозвољене енергије су својствене вредности оператора $\hat{H}$. Она има квадратно-интеграбилна решења $\varphi(\vec{r})$ само за неке вредности E и то је порекло *квантизације енергије*. Она је *временски независна Шредингерова једначина*. Временски зависна једначина даје еволуцију таласне функције без обзира на стање честице. Са друге стране, једначина $\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$ омогућава да се између свих могућих стања честице нађу она која су *стационарна*.

Суперпозиција стационарних стања

Да бисмо разликовали различите вредности енергије E, означимо их са индексом n. Једначину $\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$ тада пишемо као:

$$\hat{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

и стационарна стања честице имају таласне функције:

$$\psi_n(\vec{r},t) = \varphi_n(\vec{r})e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}$$

Ова функција је решење временски зависне једначине. Будући да је она линеарна, постоји цео низ других решења облика:

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n\psi_n(\vec{r},t) = \sum_n c_n\varphi_n(\vec{r})e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}},$$

где су c_n произвољне, у општем случају комплексне, константе. Специјално за $t = 0$ следи:

$$\psi(\vec{r},0) = \sum_n c_n\varphi_n(\vec{r}).$$

Опште особине временски независне Шредингерове једначине. Природа енергетског спектра

Дискутујмо специјалан случај честице масе m у скаларном потенцијалу $V(\vec{r})$. Претпоставимо да $V(\vec{r}) \to 0$ како $\vec{r} \to \infty$. Функција ψ је функција вектора $\vec{r}(x,y,z)$ који дефинише положај честице, а временски-независна Шредингерова једначина једнака је

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right]\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}).$$

Ова једначина је у језику теорије парцијалних диференцијалних једначина позната као једначина својствених вредности. Решење $\varphi_E(r)$ се зове својствена функција која кореспондира својственој вредности E оператора $\hat{H}$.

У ствари, овај проблем својствених вредности није добро дефинисан ако се не спецификују услови „регуларности” и гранични услови које функција мора задовољавати. Најпре, услови које $\varphi(\vec{r})$ мора задовољавати морају бити у сагласности са интерпретацијом таласне функције. $\varphi(\vec{r})$ и њени парцијални изводи првог реда треба да буду *непрекидне, униформне*, и *ограничене* функције по целом простору.

Резултате ћемо навести без доказа, а потврђени су бројним примерима (од којих сте многе већ радили током студија):

а) Ако је $E < 0$ једначина има решења само за нарочите вредности E које формирају *дискретан спектар*. Свака од $\varphi(\vec{r})$ (ако их има више) једнака је нули у бесконачности. Прецизније, интеграл $\int |\varphi(\vec{r})|^2 d^3r$ по целом конфигурационом простору је конвергентан. Следећи статистичку интерпретацију, нулта је вероватноћа налажења честице у бесконачности, и честица остаје практично локализована у коначној области. За честицу се каже да је **у везаном стању**.

б) Ако је $E > 0$, једначина се може решити за било коју позитивну вредност E: позитивне енергије образују *континуалан спектар*. Међутим, одговарајуће таласне фунцкије не постају једнаке нули у бесконачности; њихово асимптотско понашање је аналогно понашању равног таласа $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$. Када $\vec{r}\to\infty$ апсолутна вредност $|\varphi(\vec{r})|$ се приближава не-нултој константи, или недефинисано осцилује између граница, од којих барем једна није нула. Честица није локализована у коначној области простора. Таласне функције овог типа се користе у разматрању судара. Ради се дакле о **невезаном стању**, или стационарном стању расејања.

Први фундаментални резултат је квантизација енергије везаних стања. Енергије се одређују решавањем проблема својствених вредности. Решити тај проблем што је тачније могуће један је од централних проблема таласне механике. За неке једноставне форме хамилтонијана она се може строго решити. То је случај нпр. атома водоника. Његов спектар својствених вредности енергије се одлично слаже са експериментом. У сложенијим ситуацијама је потребно изнаћи погодне методе апроксимације. У свим случајевима када се са разумном прецизности могао израчунати енергетски спектар, налазило се да је слагање са експерименталним резултатима добро.

Сâмо решење φ_E се до неког степена може експериментално проверити. Својствене функције дискретног спектра улазе у израчунавања разних мерљивих величина као што су вероватноће прелаза. Што се тиче својствених функција континуалног спектра, њихов асимптотски облик се директно повезује са ефикасним пресецима, параметрима сударних појава.

Опште особине Шредингерове једначине

Детерминизам у еволуцији физичких система

Шредингерова једначина

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle$$

је првог реда по t.[1] Из тога следи да када је познато почетно стање $|\psi(t_0)\rangle$, стање у било ком каснијем тренутку t, $|\psi(t)\rangle$, ће бити познато. Према томе, нема индетерминизма у временској еволуцији квантних система. Индетерминизам се појављује само приликом мерења физичке величине, када вектор стања подлеже непредвидивој модификацији (5. постулат). Између два мерења вектор стања еволуира на прецизан начин, у сагласности са једначином.

---

[1] Приметите да у релацији стоји d/dt, а не $\partial/\partial t$; разлог је у томе што је кет $|\psi\rangle$ функција само времена, тј. $|\psi(t)\rangle$.

Принцип суперпозиције

Једначина је линеарна и хомогена. Следи да њена решења могу бити суперпонирана. На пример, ако су $|\psi_1(t)\rangle$ и $|\psi_2(t)\rangle$ два решења и ако је почетно стање система било $|\psi(t_0)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t_0)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t_0)\rangle$, тада ће у тренутку t стање бити
$|\psi(t)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t)\rangle$.
Кореспонденција између $|\psi(t_0)\rangle$ и $|\psi(t)\rangle$ је линеарна.

Очување норме

Показаћемо да квадрат норме вектора стања $|\psi(t)\rangle$ не зависи од времена. Можемо писати:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \left[\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\right]|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\left[\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle\right].$$

Напишимо $i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle$ мало другачије:

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle.$$

Налазећи ермитски конјугат обе стране претходне једначине добија се

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}^\dagger(t) = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|\hat{H}(t).$$

Замењујући ове једнакости добија се:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 0.$$

У просторној репрезентацији, чињеница да је стање у неком тренутку t_0 нормирано изражава се са:

$$\langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle = \int d^3r\,|\psi(\vec{r},t_0)|^2 = 1,$$

где је $\psi(\vec{r},t_0) = \langle\vec{r}|\psi(t_0)\rangle$ таласна функција придружена кету $|\psi(t_0)\rangle$. Ова једначина значи да је укупна вероватноћа налажења честице у тренутку t_0 у целом простору једнака 1. Особина очувања норме се изражава једначином:

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \int d^3r\,|\psi(\vec{r},t)|^2 = \langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle = 1,$$

где је $|\psi(t)\rangle$ решење које одговара почетном стању $|\psi(t_0)\rangle$. Према томе, особина очувања норме је директно у вези са „очувањем“ вероватноће налажења честице у целом простору, која је увек једнака 1 (независно од времена).

Временска зависност средње вредности опсервабле. Константе кретања.

Општа формула:

Размотримо Шредингерову једначину и њену ермитски конјуговану:

$$i\hbar \frac{d\left|\psi(t)\right\rangle}{dt} = \hat{H}(t)\left|\psi(t)\right\rangle , \qquad -i\hbar \frac{d\left\langle\psi(t)\right|}{dt} = \left\langle\psi(t)\right|\hat{H}(t) \,.$$

Средња вредност неке опсервабле $\hat{A}$ је у сваком тренутку једнака скаларном производу $\left\langle \hat{A} \right\rangle(t) = \left\langle\psi(t)\right|\hat{A}\left|\psi(t)\right\rangle$, (писаћемо надаље без t у загради ради једноставности) па важи:

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{A} \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt}\psi \right| \hat{A}\left|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\right|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\left|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\right|\hat{A}\left|\frac{d}{dt}\psi\right\rangle.$$

Члан који садржи $\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}$ је нула ако $\hat{A}$ не зависи експлицитно од времена.

Ако уврстимо Шредингерову једначину у овај израз, тј. заменимо $\left\langle \frac{d}{dt}\psi \right|$ са $-\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi\right|\hat{H}$, а уместо $\left|\frac{d}{dt}\psi\right\rangle$ ставимо $\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\left|\psi\right\rangle$, добија се:

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{A} \right\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi\right|\hat{H}\hat{A}\left|\psi\right\rangle + \left\langle \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi\right|\hat{A}\hat{H}\left|\psi\right\rangle$$

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{A} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \left[\hat{A},\hat{H}\right] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

Према томе, општа једначина која даје временску зависност средње вредности $\hat{A}$ је:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\left\langle \hat{A} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle \left[\hat{A},\hat{H}\right] \right\rangle + \left\langle \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \right\rangle}.$$

Из ове једнакости следи да за било коју опсерваблу $\hat{C}$ која комутира са хамилтонијаном и која не зависи експлицитно од времена се добија:

$$\frac{d}{dt}\left\langle \hat{C} \right\rangle = 0 \,.$$

Према томе, средња вредност $\hat{C}$ остаје константна током времена. (И статистичка расподела те опсервабле остаје константна током времена). Према аналогији са класичном механиком, C зовемо *константом кретања*.