

Poglavje 3

Enačbe gibanja

Lotimo se sedaj osnovnih pravil kvantne mehanike, to je, kaj lahko izračunamo iz valovne funkcije in kako se ta s časom spreminja.

3.1 Normalizacija valovne funkcije in verjetnostna gostota

Poglejmo najprej bolj natančno, kaj pove valovna funkcija $\Psi(x, t)$ o položaju delca. (Dogovorimo se, da bomo odslej označevali valovno funkcijo kraja in časa z veliko črko, kadar pa bomo zapisali le krajevni del ob danem času, bomo uporabili malo črko.) V kvantni fiziki je valovna funkcija kompleksna in nima direktnega fizikalnega pomena, to je, same verjetnostne amplitude ne moremo meriti. Njem kvadrat je sorazmeren z verjetnostjo, da v okolici danega mesta najdemo delec. Vendar moramo biti pazljivi. Koordinata je zvezna spremenljivka in je verjetnost, da bo delec natanko pri $x = x_1$, neskončno majhna. Verjetnost bo končna, če bomo dopustili, da se delec nahaja v končnem intervalu Δx okoli točke $x = x_1$ in bo očitno sorazmerna z Δx . Tako privzamemo, da je verjetnost ΔP , da je delec v intervalu Δx

$$\Delta P = |\Psi(x, t)|^2 \Delta x$$

ali z diferenciali

$$dP = |\Psi(x, t)|^2 dx \tag{3.1}$$

Kvadrat absolutne vrednosti valovne funkcije je *verjetnostna gostota*, da je delec v danem trenutku na danem mestu. V kvantni fiziki torej ne moremo reči, da je delec na danem mestu, temveč lahko povemo le, da je verjetnost, da se nahaja v intervalu med x in $x + dx$, enaka $|\Psi(x, t)|^2 dx$. Velja tudi, da vsebuje $\Psi(x, t)$ vso informacijo o stanju delca.

Če vemo, da imamo opravka z enim delcem, mora biti verjetnost, da se ta nahaja kjerkoli v prostoru, enaka ena, to je

$$\int dP = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (3.2)$$

To je pogoj za *normalizacijo* valovne funkcije.

Primer: normalizacija valovnega paketa.

V prejšnjem poglavju smo sestavili valovno funkcijo lokaliziranemga delca - valovni paket

$$\psi(x) = Ae^{-x^2/4\sigma_x^2} e^{ik_0x}$$

Določimo normalizacijsko konstanto A :

$$A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma_x^2} dx = 1$$

$$A^{-2} = \sigma_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2/2} du = \sqrt{2\pi}\sigma_x$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x}$$

3.2 Valovna enačba za prost delec

Videli smo, da lahko valovno funkcijo za prost delec, to je delec brez potencialne energije, zapišemo kot vsoto (ali integral) ravnih valov

$$\Psi(x, t) = \sum A_k e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.3)$$

Za posamezen ravni val je gibalna količina $p = \hbar k$ in energija $W_{kin} = \hbar\omega$. Zaradi zveze med gibalno količino in kinetično energijo $W_{kin} = p^2/2m$ je disperzijska zveza med frekvenco in valovnim številom

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (3.4)$$

Za ravni val velja

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx-\omega t)} &= ik e^{i(kx-\omega t)} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(kx-\omega t)} &= -k^2 e^{i(kx-\omega t)} \end{aligned}$$

in

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)} = -i\omega e^{i(kx-\omega t)}$$

Tako zaradi disperzijske zveze 3.4 velja enakost

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(kx-\omega t)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx-\omega t)}$$

Ker to velja za vsak člen v vsoti 3.3, velja tudi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (3.5)$$

To je valovna enačba, ki ji mora zadoščati vsaka valovna funkcija za prost delec. Omogoča nam, da izračunamo valovno funkcijo ob poljubnem času, če jo poznamo v nekem trenutku, recimo ob $t = 0$.

3.3 Fizikalne količine - operatorji

Ugotovili smo že, da v kvantni fiziki ne moremo vprašati, kje delec je, temveč le, kakšna je verjetnost, da se nahaja v okolici danega mesta. Iz znane verjetnostne gostote pa seveda lahko izračunamo, kakšna je povprečna vrednost koordinate delca $\langle x \rangle$.

Najprej razdelimo območje koordinatne osi x , na katerem je $\psi(x)$ različna od 0, na intervale širine Δx s koordinatami x_i . Povprečno vrednost dobimo tako, da N krat ponovimo meritev položaja delca.

Pri tem koordinata x_i nastopi n_i krat. Ker je verjetnost, da izmerimo delec, porazdeljena po vsem območju, na katerem je $\psi(x)$ različna od 0, lahko pri posamezni meritvi izmerimo katerokoli vrrednost x_i , le da bodo tiste, kjer je $|\psi(x_i)|^2$ večja, nastopile večkrat. Popvredje vseh izmerkov je

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i n_i x_i$$

Če je N dovolj velik, je n_i/N ravno verjetnost, da se delec nahaja na i -tem intervalu, tako da je

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \sum_i \Delta P_i x_i = \\ &= \sum_i |\psi(x_i)|^2 x_i \Delta x \end{aligned}$$

V limiti, ko gre Δx proti 0, preide vsota v integral in dobimo kvantno povprečje koordinate delca

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x |\psi(x)|^2 dx = \\ &= \int \psi^*(x) x \psi(x) dx \end{aligned} \tag{3.6}$$

Oblika zapisa v drugi vrstici je prikladna zaradi nadaljne obravnave.

Valovna funkcija vsebuje vso informacijo o stanju delca. Zato mora biti mogoče z dano valovno funkcijo izračunati tudi druge fizikalne količine, na primer gibalno količino delca. Za prost delec z dobro določeno gibalno količino smo valovno funkcijo zapisali kot ravni val

$$\Psi = A e^{i(kx - \omega t)}$$

Gibalna količina v takem stanju je $p = \hbar k$. To lahko iz valovne funkcije dobimo z odvajanjem:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \hbar k \psi$$

Če je valovna funkcija sestavljena iz več ravnih valov, kot na primer valovni paket, dobimo z odvajanjem vse gibalne količine, ki so prisotne

v valovni funkciji. To nas navede na misel, da lahko povprečno gibalno količino izračunamo s predpisom

$$\langle p \rangle = \int \Psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx \quad (3.7)$$

* Da je ta predpis smiseln, vidimo tudi takole. Zaradi klasične zveze med gibalno količino in koordinato pričakujemo, da velja

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= m \frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle = \\ &= m \frac{\partial}{\partial t} \int \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx = \\ &= m \int \left(\frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial t} x \Psi(x, t) + \Psi^*(x, t) x \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \right) dx \end{aligned}$$

Odvoda po času lahko z uporabo valovne enačbe 3.5 izrazimo z drugim odvodom po kraju:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{i\hbar}{2} \int \left(-\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) dx = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \int \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \Psi \right) - 2\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \left(-\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \Psi \right)_{-\infty}^{\infty} - i\hbar \int \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \end{aligned}$$

Prvi, integrirani člen je 0, ker mora biti valovna funkcija v neskončnosti 0, če je normalizirana, tako da ostane le drugi člen, ki je enak izrazu 3.7.

Predpis 3.7 kaže, da moramo prirediti gibalni količini odvajanje valovne funkcije po kraju. Odvajanje deluje na valovno funkcijo, zato pravimo, da je v kvantni mehaniki gibalna količina *operator*

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.8)$$

To velja splošno: v kvantni mehaniki so fizikalne količine operatorji, ki delujejo na valovne funkcije. Operator, ki pripada fizikalni količini

A , označimo s strešico nad simbolom: \hat{A} . Tudi koordinato x lahko obravnavamo kot operator \hat{x} , ki deluje na valovno funkcijo tako, da jo preprosto množi z x .

Povprečno vrednost fizikalne količine za delec v stanju Ψ izračunamo enako kot povprečno vrednost položaja ali gibalne količine

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx \quad (3.9)$$

Primer: povprečna gibalna količina valovnega paketa

Izračunajmo povprečno giblano količino valovnega paketa

$$\psi(x) = A e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0x} \quad (3.10)$$

Najprej izračunajmo

$$\frac{d\psi}{dx} = A \left(ik_0 e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0x} - \frac{x}{2\sigma^2} e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0x} \right)$$

Povprečna gibalna količina je

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx = \\ &= \hbar k_0 A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx + \frac{i\hbar}{2\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2/2\sigma^2} dx \end{aligned}$$

Prvi integral je ravno pogoja za normalizacijo valovne funkcije, drugi pa je integral lihe funkcije po vsej realni osi in je enak 0. Tako je

$$\langle p \rangle = \hbar k_0$$

Kompleksni faktor e^{ik_0x} v valovni funkciji poskrbi, da ima valovni paket povprečno gibalno količino $\hbar k_0$ in povprečno hitrost $\hbar k_0/m$.

Operator za fizikalno količino, ki je klasično funkcija koordinate, dobimo tako, da valovno funkcijo množimo z dano funkcijo koordinate. Tako deluj na primer operator za potencialno energijo \hat{V} tako, da valovno funkcijo množimo z $V(x)$,

$$\hat{V}\psi = V(x)\psi$$

Tudi operatorje, ki so funkcije gibalne količine, dobimo tako, da v klasičnem izrazu gibalno količino nadomestimo z operatorjem odvajanja. Tako dobimo operator za kinetično energijo z uporabo klasične zveze

$$W_{kin} = \frac{p^2}{2m}$$

Kvadrat operatorja pomeni, da moramo z njim delovati na valovno funkcijo dvakrat, operator \hat{p}^2 je torej sorazmeren z drugim odvodom in je operator kinetične energije

$$\widehat{W}_{kin} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

Tudi druge operatorje, za katere poznamo klasični izraz, dobimo tako, da klasične količine nadomestimo z operatorji. Pri tem je včasih treba paziti na vrstni red operatorjev. Množenje s števili je komutativno, vrstni red ni pomemben, pri operatorjih pa ni tako. Ni na primer vseeno, ali valovno funkcijo najprej odvajamo in potem množimo z x ali obratno. Lastnost operatorjev, da ne komutirajo, je zelo pomemben element kvantne mehanike.

Primer: povprečna kinetična energija valovnega paketa

Izračunajmo še povprečno kinetično energijo za delec z valovno funkcijo 3.10:

$$\langle W_{kin} \rangle = -A^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx$$

Potrebujemo

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(ik_0 - \frac{x}{2\sigma^2} \right) e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0 x} = \\ &= \left(-\frac{1}{2\sigma^2} \right) e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0 x} + \left(ik_0 - \frac{x}{2\sigma^2} \right)^2 e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0 x} = \\ &= \left(-\frac{1}{2\sigma^2} - k_0^2 + \frac{x^2}{4\sigma^4} - i \frac{k_0 x}{\sigma^2} \right) e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ik_0 x} \end{aligned}$$

Člen, ki vsebuje x , ne prispeva k $\langle W_{kin} \rangle$, ker je ustrezni integrand liha funkcija. Tako je

$$\begin{aligned} \langle W_{kin} \rangle &= -A^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2\sigma^2} - k_0^2 + \frac{x^2}{4\sigma^4} \right) e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \\ &= A^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{1}{2\sigma^2} + k_0^2 \right) A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx - \frac{A^2}{4\sigma^4} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma^2} dx \right] \end{aligned}$$

Prvi integral je $1/A^2$. V drugem vpeljemo novo spremenljivko $u = x/\sigma$. Z integracijo per partes ali iz tabel dobimo

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2/2} du = \sqrt{2\pi}$$

Normalizacijska konstanta je (glej zgoraj) $A^2 = 1/(\sqrt{2\pi}\sigma)$, tako da je

$$\frac{A^2}{4\sigma^4} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}\sigma^5} \sqrt{2\pi}\sigma^3 = \frac{1}{4\sigma^2}$$

Poprečna kinetična energija je torej

$$\langle W_{kin} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_0^2 + \frac{1}{4\sigma^2} \right)$$

Prvi člen je sorazmeren s kvadratom povprečne gibalne količine ali hitrosti in ga pričakujemo klasično, drugi pa je od nič različen tudi, kadar delec klasično miruje, to je, njegova povprečna gibalna količina je nič, in je povsem kvanten. Je posledica tega, da je delec omejen na končno območje velikosti σ . Tu smo dobili za primer Gaussovega paketa natančen izračun tega prispevka k kinetični energiji, ki smo ga prej ocenili kar iz Heisenbergove neenačbe.

3.3.1 Nedoločenost količine

Predpis za račun kvantnomehanskih povprečij nam omogoča tudi definicijo nedoločenosti fizikalne količine A . Za to vzamemo povprečni kvadrat odmika A od povprečja:

$$\begin{aligned} \delta A^2 &= \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 = \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Nedoločenost x in p za Gaussov paket smo že prej računali v skladu z gornjo definicijo. Tako je

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= A^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sqrt{2\pi}\sigma^3 = \sigma^2\end{aligned}$$

in ker je $\langle x \rangle = 0$, je $\delta x = \sigma$. Za račun $\langle p^2 \rangle$ si lahko pomagamo z zvezo $\langle W_{kin} \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m}$, tako da je

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \left(k_0^2 + \frac{1}{4\sigma^2} \right)$$

Velja $\langle p \rangle = \hbar k$, tako da je $\delta p = \hbar / (2\sigma)$, kot že vemo.

Primer.

Vzemimo še paket oblike

$$\psi(x) = A \frac{1}{\cosh ax}$$

Tak paket se na pogled le neznatno razlikuje od Gaussovega paketa iste širine. Normalizacijsko konstanto določimo iz pogoja

$$A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\cosh^2 ax} = 1$$

Z uporabo tablic integralov ali programskega paketa Mathematica dobimo $A^2 = a/2$. Prav tako dobimo

$$\langle x^2 \rangle = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{\cosh^2 ax} = \frac{\pi^2}{12a^2}$$

Poprečni položaj je očitno nič, tako da je $\delta x = \frac{\pi}{2\sqrt{3}a}$. Tudi povprečna gibalna količina $\langle p \rangle = 0$, ker je valovna funkcija soda, njen odvod je lih in je $\psi^* \frac{d\psi}{dx}$ tudi liha funkcija, katere integral je 0. Drugi odvod je

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = a^2 \frac{\sinh ax - 1}{\cosh^3 ax}$$

in je

$$\delta p^2 = \langle p^2 \rangle = -\hbar^2 A^2 a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh ax - 1}{\cosh^4 ax} dx = \hbar^2 \frac{a^2}{3}$$

Integral smo spet dobili s pomočjo tabel ali Mathematice. Produkt nedoločenosti je

$$\delta x \delta p = \frac{\pi}{6} \hbar$$

kar je "nekoliko več od $\hbar/2$, to je minimuma za Gaussov paket.

3.4 Schroedingerjeva enačba

Skupna energija je vsota kinetične in potencialne. Ustrezni operator je

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{W}_{kin} + \hat{V}(x) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \end{aligned}$$

Pravimo mu tudi Hamiltonov operator. Vemo tudi, da je za prost delec za dobro določeno energijo

$$W = \hbar\omega$$

Tedaj je valovna funkcija ravni val in je

$$-i\omega\Psi = \frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

Kot pri gibalni količini lahko torej povprečno energije vsaj za prost delec izračunamo po pravilu

$$\langle W \rangle = \int \Psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi dx$$

in je operator energije tudi $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$. To ugotovitev posplošimo tako, da naj bo to operator energije tudi v primeru, da ima delec tudi potencialno energijo. To pomeni, da mora biti učinek Hamiltonovega operatorja in operatorja $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ enak:

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

ali izpisano

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (3.13)$$

Dobili smo *Schroedingerjevo enačbo*, ki je osnovni zakon gibanja v kvantni mehaniki. Valovna enačba za prost delec, ki smo jo zapisali zgoraj, je seveda le posebni primer, ko ni potencialne energije. Tu je treba opozoriti, da te enačbe nismo izpeljali. Napravili smo le vrsto korakov, ki so se zdeli smiselni ali zaradi analogije, na primer s fotoni, ali kot posplošitev klasičnih zvez med fizikalnimi količinami. Ali je dobljena enačba, skupaj z ostalimi pravili, ki smo jih že pridelali, pravilna, lahko pove le eksperiment.

Schroedingerjeva enačba pove, kako se valovna funkcija razvija v času, če poznamo valovno funkcijo ob nekem trenutku, recimo $\Psi(x, 0)$. Tudi v klasični mehaniki smo morali poznati začetni položaj in hitrost delca, da smo lahko z uporabo drugega Newtonovega zakona izračunali položaj in hitrost v poljubnem trenutku.

Schroedingerjeva enačba je v osnovi kompleksna, zato so tudi njene rešitve - valovne funkcije - kompleksne. Tudi če je začetna valovna funkcija realna, bo v naslednjem trenutku dobila imaginarni del.

3.4.1 Stacionarna Schroedingerjeva enačba

Poskusimo poiskati stanja, ki so v nekem smislu stacionarna, to je neodvisna od časa. Ne moremo zahtevati, da je valovna funkcija neodvisna od časa, kajti to bi pomenilo, da je energija takega stanja nič, ker je $\frac{\partial}{\partial t} \Psi = 0$. Pač pa lahko zahtevamo, da je verjetnostna gostota $|\Psi(x, t)|^2$ neodvisna od časa. Tedaj mora biti valovna funkcija oblike

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\omega t} \quad (3.14)$$

saj je $|e^{-i\omega t}|^2 = 1$. Takim stanjem pravimo stacionarna stanja. Imajo še zelo pomembno lastnost, da je energija takega stanja ostro določena, ker je frekvenca valovne funkcije ostro določena in je $W = \hbar\omega$. To je tudi v skladu s principom nedoločenosti. Verjetnostna gostota je od časa neodvisna, torej je interval časa, ki ga delec preživi v takem stanju, neskončna, zato je po

$$\delta W \delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

δW lahko 0. Postavimo stacionarno valovno funkcijo 3.14 v Schroedingerjevo enačbo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = W\psi(x) \quad (3.15)$$

Uporabili smo $W = \hbar\omega$. Tej enačbi pravimo *stacionarna Schroedingerjeva enačba*. V njej nastopa poleg neznanе valovne funkcije tudi neznanā energija stacionarnega stanja. Napišemo jo lahko tudi v obliki

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

Iščemo torej take valovne funkcije, ki se pri delovanju Hamiltonovega operatorja le pomnožijo z ustrezno vrednostjo energije. Takim funkcijam pravimo *lastne funkcije Hamiltonovega operatorja* (energije) in vrednostim W *lastne vrednosti* Hamiltonovega operatorja (energije). Lastnih funkcij in lastnih vrednosti je več, pogosto neskončno mnogo. So za vsak fizikalni sistem osnovnega pomena, zato skoraj vedno za dani fizikalni problem, to je, za dano potencialno energijo $V(x)$, poizkusimo najprej z enačbo 3.15 poiskati lastne vrednosti in lastne funkcije energije. Njihove druge pomembne lastnosti bomo spoznali v naslednjem poglavju.