משוואת שרדינגר (1927)

משוואת שרדינגר הינה המשוואה המרכזית של מכניקת הקוונטים אותה מקיימים כל החלקיקים בטבע (בהנחה שהתורה הינה התורה הנכונה).

כפי שלא ניתן לגזור את משוואות ניוטון אלא הן מתקבלות מתוך תצפיות, כך גם לא ניתן לגזור את משוואת שרדינגר.

נראה כעת מהם השיקולים שהביאו את שרדינגר לרשום את המשוואה.

נתבונן במערכת חד ממדית לשם פשטות. הצורה הכללית ביותר בהינתן לרשום פונקציות גל ניתנת ע"י:

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

(כל צורה אחרת ניתנת לכתיבה כקומבינציה ליניארית של ה- plane-waves הללו - טור פוריה).

אם נגזור את Ψ לפי הזמן נקבל:

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

הגזירה מתבצעת בזמן. למשוואת הגלים הקלאסית $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 u$

כעת לפי Planck מתקיים כי:

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

ולכן:

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

באופן דומה נגזור לפי המיקום ונקבל:

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} = ik\Psi(x,t)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -k^2\Psi(x,t)$$

כאן נכנס האופי החלקיקי של הגל. יש לו תנע!

אך כיוון שמתקיים $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}$ נקבל כי:

דה ברולי.

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{p^2\Psi(x,t)}{\hbar^2} \Rightarrow \boxed{p^2\Psi(x,t) = -\hbar^2\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2}}$$

כעת האנרגיה של חלקיק מקיימת:

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

ולכן:

$$E\Psi(x,t) = \frac{1}{2m}p^2\Psi(x,t) + V\Psi(x,t)$$

כלומר:

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

ובסה"כ עבור מערכת תלת-ממדית נקבל:

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

כאשר: $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

והאופרטור

$$\boxed{\hat H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r,t)}$$

נקרא המילטוניאן או אופרטור האנרגיה.

המשוואה שקיבלנו נקראת משוואת שרדינגר התלויה-בזמן. אם נניח כי הפוטנציאל אינו תלוי בזמן: $V(\vec r,t)=V(\vec r)$ ונדון במערכות בשווי משקל נוכל לפשט את המשוואה.

משוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן - סטציונארית

במצב זה נניח כי ניתן לרשום את פונ' הגל באופן הבא: $\Psi(\vec r,t)=\psi(\vec r)\phi(t)$
נציב זאת במשוואה התלויה בזמן ונקבל:

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

נבודד כעת אגפים של כל הפונקציות והארגומנטים התלויים בזמן ושל כל הארגומנטים התלויים במרחב:

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec r)}\nabla^2\psi(\vec r)+V(\vec r)\overset{!}{=}E$$

כאשר הפרדת משתנים זו התאפשרה שכן הפוטנציאל אינו תלוי בזמן!
כעת בכל זמן נתון ובכל מקום במרחב אגף ימין התלוי במקום במרחב חייב להשתוות לאגף שמאל התלוי בזמן. כיוון ששני המשתנים $\vec r$ ו-t הינם בלתי תלויים מתקיים ששני האגפים ישתוו לקבוע. ולכן נקבל שתי משוואות:

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}=E\phi(t)\\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right]\psi(\vec r)=E\psi(\vec r)\end{cases}$$

פתרון המשוואה הראשונה הינו פשוט ונתון ע"י:

$$\phi(t)=\phi(t=0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

כפי שניתן לראות ההתקדמות בזמן הינה התקדמות טריוויאלית של קבוע פאזה מחזורי. נבין זאת יותר טוב בהמשך.

~~המשוואה~~ המשוואה השניה נקראת משוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן או הסטציונארית ופתרונה מתאר את החלק המרחבי של פונ' הגל.

סה"כ פונ' הגל תהיה: $\Psi(\vec{r},t)=\phi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(\vec{r})$

כאשר נראה בהמשך כיצד קובעים את ϕ_0.

(*) מכאן ואילך יעסוק הקורס בפיתוח כלים לשימוש במשוואת שרדינגר בכדי לקבל ולחשב ערכים מדודים נסיוניים ובפתרון המשוואה (מדויק ומקורב) עבור מערכות פיזיקליות שונות (מודלים פשוטים ומערכות מציאותיות).

משוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן עבור מימד אחד נתונה ע"י:

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

כיוון שהפוטנציאל בלתי-תלוי בזמן האנרגיה הכללית E נשמרת. במכניקה הקלאסית חוק שימור האנרגיה ניתן ע"י:

$$T+V(X)=\frac{P_x^2}{2m}+V(X)=E$$

מתוך השוואה בין שתי המשוואות ניתן להסיק כי האיבר שמתאר את האנרגיה הקינטית של המערכת במכניקה הקוונטית הוא:

$$T\rightarrow-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\psi(x)=\hat{T}\psi(x)$$

אופרטור האנרגיה הקינטית.

מכאן נוכל לעבור מרשום לכתיבת ההמילטוניאן (ביטוי האנרגיה) הקוונטי: אומר כי במכניקת הקוונטים התנע מתואר ע"י האופרטור:

בכדי שהשוואה תהיה מושלמת נדרש כי יתקיים:

$$\boxed{P_x\rightarrow-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}}$$

תחת הגדרה זו נקבל:

$$P_x^2\rightarrow-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Rightarrow\underbrace{\frac{P_x^2}{2m}}_{\text{אנרגיה קינטית קלאסית}}\rightarrow\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{אופרטור האנרגיה הקינטית הקוונטי.}}=\hat{T}$$

~~[illegible]~~

כלומר בכדי לקבל את ביטוי האנרגיה הקוונטי מתוך הביטוי הקלאסי כל שעלינו לעשות הוא להמיר את P_x ב- $\hat{P}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ אופרטור התנע.

בשלושה ממדים מתקיים:

$$\left[\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\hat{P}_x^2/2m}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}}_{\hat{P}_y^2/2m}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}}_{\hat{P}_z^2/2m}\right)+V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

זהו האנלוג הקוונטי של חוק שימור האנרגיה.

מה שמבדיל מערכת פיזיקלית אחת מרעותה הינם הפוטנציאל $V(X)$ והמסה שלה.

לדוגמא, עבור אטום המימן ישנן 6 דרגות חופש בלתי תלויות - 3 עבור האלקטרון ו-3 עבור הפרוטון. ניתן להמיר ל-3 ד"ח פנימיות ו-3 ד"ח של מרכז המסה.

במכניקת הקוונטים התנע והמיקום קשורים (אופרטורים) לכן רק המיקום הוא דרגת חופש בלתי תלויה.

בכדי להבין את ביטוי האנרגיה נתאר את האנרגיה הקינטית של האלקטרון שמסתו m

את האנרגיה הקינטית של הפרוטון עם מסה M. אבל האנרגיה הפוטנציאלית ניתנת ע"י המשיכה הקולומבית: $\hat{V}(\vec{r})=\hat{V}(x,y,z)=-\frac{e^2}{|\vec{r}|}=-\frac{e^2}{r}=-\frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$.

עבור קפיץ המסה בביטוי האנרגיה הקינטית תהיה המסה המצומצמת μ במקום שהפוטנציאל והוא הפוטנציאל ההרמוני $\frac{1}{2}k(x-x_0)^2$. מודל כזה של קפיץ יכול לתאר בקירוב את הויברציות המולקולריות.

עבור פוטנציאל סבוך מאוד צריך לפתור את המשוואה במחשב ושיטות קירוב.

תכונות של משוואת שרדינגר

נדגים את התכונות עבור המשוואה החד-ממדית, ההרחבה למקרה התלת-ממדי פשוטה.

רשמנו את המשוואה באופן הבא:

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

כאשר הגדרנו את ~~ההמילטוניאן~~ אופרטור באופן הבא:

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

מכאן שמתקיים:

$$\hat{H}\Psi(x)=E\Psi(x)$$

1. זוהי משוואת ערך עצמי שפתרונה מניב את פונקציות הגל $\Psi(x)$ ואת האנרגיה המותרת E. המשוואה הינה משוואה דיפרנציאלית חלקית (בשלושה ממדים).

מתחום האלגברה הלינארית - למשוואת ערך עצמי יש אוסף פתרונות שנסמנם ב- $\Psi_n(x)$ ו- E_n.

2. פונקציות הגל יכולות להיות מרוכבות - Ψ. בד"כ למצבים עצמיים הן תהיינה ממשיות אך באופן כללי הן יכולות להיות מרוכבות.

3. ~~הפרשנות~~ המשמעות הפיזיקלית של פונ' הגל ניתנת ע"י ההנחה כי הסיכוי למצוא את החלקיק באזור במרחב שבין x ל- $x+dx$ ניתן ע"י הגודל:

$$\Psi^*(x)\Psi(x)dx=|\Psi(x)|^2dx$$

~~ה~~ הגודל $|\Psi(x)|^2$ נקרא גם כן צפיפות הסתברות. גודל זה הינו ממשי למרות ש- Ψ מרוכבת באופן כללי. אם $\Psi(x)=0$ אזי הסיכוי למצוא את החלקיק בנקודה x הוא 0.

(28)

נתנו לפו׳ הגל משמעות פיזיקאלית כך ש- $|\Psi(x)|^2dx$ הוא ההסתברות למציאת החלקיק בין x ל-$x+dx$. בגלל שבעצם פו׳ הגל מתארת הסתברות נדרוש כי הסיכוי למציאת החלקיק במקום כלשהו במרחב (שניתן ע״י סכום הסיכויים למציאתו בנקודות שונות במרחב) יהיה 1 כלומר:

4. פו׳ הגל צריכה להיות מנורמלת:

תנאי הנרמול:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x)\Psi(x)\,dx \overset{!}{=} 1$$

בגלל ש-$\Psi(x)$ תמיד בעלת נירמול הפונקציה צריכה להיות "well behaved" כלומר עליה לקיים את התנאים הבאים:

א. רציפה.

ב. סופית.

ג. חד-ערכית.

ד. אינטגרבילית - ניתנת לנירמול.

5. אורתוגונאליות של פו׳ הגל (הוכחה בהמשך):

פו׳ הגל של ערכים עצמיים שונים מקיימות:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^*(x)\Psi_m(x)\,dx = \delta_{nm}$$ - Kronecker's delta function.

$$\delta_{nm}=\begin{cases}1 & n=m \quad - \text{ נירמול}\\ 0 & n\neq m \quad - \text{ אורתוגונאליות}\end{cases}$$ → אורתונורמאליות.

בעקרונות אלו נשתמש בהמשך לפתרון משוואת שרדינגר למערכות פיזיקליות ולפרשנות פיזיקלית של הפתרון. חלק מהטענות הינן ברות הוכחה מתוך האלגברה הלינארית ואותן נוכיח בהמשך וחלק מהוות הנחות יסוד שאינן ניתנות להוכחה אך מובילות לתוצאות המתאימות לתצפיות נסיוניות. מי הן הנחות יסוד (3) ומי ברות הוכחה (5)? עקרונות אלו תקפים בהכרח להתקיים בכל בעיה פיזיקלית שניתנת לתאור ע״י משוואת שרדינגר.

כיון שמרכיב מרכזי במשוואת שרדינגר הוא ההמילטוניאן (אופרטור) $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$

נבצע כעת תזכורת קצרה על תכונות של אופרטורים.