Schrödingervergelijking

Het golfkarakter van een deeltje wordt beschreven door golffunctie Ψ die van de plaats en tijd afhangt. We kunnen dit weergeven met Ψ(x,y,z,t). De golffunctie is in het algemeen complex (dat wil zeggen met een reëel deel en een imaginair deel). De fysische betekenis van de golffunctie is dat Ψ*(x,y,z,t)Ψ(x,y,z,t)dxdydz een maat is voor de kans om het deeltje op tijdstip t aan te treffen in volume-element dxdydz. Anders gezegd: de kansdichtheid om het deeltje ergens aan te treffen wordt gegeven door Ψ*(x,y,z,t)Ψ(x,y,z,t). Omdat de totale kans om het deeltje ergens aan te treffen 1 is, kan Ψ genormaliseerd worden volgens:

$$\iiint\limits_{X,Y,Z} \psi * \psi dxdydz = 1.$$

In het volgende beperken we ons tot golffuncties Ψ(x,t) met slechts één ruimtecoördinaat. Laten we eerst kijken naar een vrij deeltje dat met één bepaalde snelheid v in de richting van de positieve x-as beweegt. Het deeltje heeft dan ook scherp gedefinieerde waarden van de impuls (p = m·v), golflengte (λ = h / p) en golfgetal (k = 2π / λ). De volgende (niet genormaliseerde) golffunctie beschrijft het vrije deeltje.

$$\psi = e^{i(kx-\omega t)} \quad \text{(vgl. 1)}$$

Merk op dat de kansdichtheid langs de hele x-as gelijk is. Anders gezegd: het deeltje kan zich overal langs de x-as bevinden. De onbepaaldheid van de plaats van het deeltje is dus oneindig groot (Δx = ∞). Omgekeerd is de impuls precies bekend (Δp = 0). Dit is in overeenstemming met de onbepaaldheidsrelatie van Heisenberg.

We zoeken nu een vergelijking waar een willekeurige golffunctie Ψ(x,t) aan moet voldoen. We stellen daarbij de volgende drie eisen.

1)
De functie $\psi = e^{i(kx-\omega t)}$ moet aan de vergelijking voldoen.

2)
De vergelijking moet lineair zijn zodat een lineaire combinatie van golven van het type $\psi = e^{i(kx-\omega t)}$, dat wil zeggen een golfpakket, aan de vergelijking voldoet. Een golfpakket correspondeert met een deeltje dat zich binnen bepaalde grenzen van de ruimte bevindt.

3)
De coëfficiënten, die in de vergelijking optreden, mogen geen parameters bevatten die samenhangen met de beweging van het deeltje zoals E en p. Deze parameters zijn immers vaak onbepaald.

De volgende vergelijking voldoet aan alle drie de eisen.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \text{(vgl. 2).}$$

Substitutie van vergelijking 1 in vergelijking 2 geeft namelijk:

$$i\hbar \cdot (-i\omega) \cdot \psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2) \cdot \psi \, .$$

Met gebruikmaking van de vergelijkingen $p = \hbar \cdot k$ en $E = \hbar \cdot \omega$ kan de laatste vergelijking herschreven worden tot:

$$E\psi = \frac{p^2}{2m}\psi \quad \text{(vgl 3)}$$

We nemen nu aan dat het mogelijk is om, uitgaande van de klassieke vergelijking 3, de ermee corresponderende golfmechanische vergelijking 2 te vinden door de volgende substituties:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{en} \quad p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

We passen dit nu toe op een gebonden deeltje met potentiële energie $E_P(x)$ die tijdsonafhankelijk is. Uitgangspunt is de volgende klassieke vergelijking.

$$E = E_K + E_P$$

Deze vergelijking kan herschreven worden tot:

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

Als we de bovenstaande hypothese hierop loslaten, moeten we de grootheden E en p vervangen door de corresponderende operatoren en deze laten toepassen op de golffunctie. We krijgen dan de zogenoemde tijdsafhankelijke (eendimensionale) Schrödingervergelijking.

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E_P \psi} \quad \text{(vgl. 4)}$$

Stel nu dat we uitgaan van een willekeurige golffunctie Ψ(x,0) op tijdstip t = 0. In principe hoeft deze golffunctie maar aan weinig eisen te voldoen. Hij moet continu en differentieerbaar naar x zijn en bovendien moet zijn integraal naar x eindig zijn. We kunnen dan met behulp van de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking de golffunctie op een later tijdstip t berekenen. Met andere woorden: uit Ψ(x,0) volgt Ψ(x,t). Blijkbaar bevat Ψ(x,0) bij gegeven m en E_P alle informatie om zijn toekomst te kunnen berekenen.

We zoeken nu een oplossing van vergelijking 4 met de volgende vorm.

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot f(t) \quad \text{(vgl. 5)}$$

Substitutie van vergelijking 5 in vergelijking 4 geeft:

$$i\hbar\cdot\frac{df(t)}{dt}\cdot\psi(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\cdot f(t)+E_P(x)\cdot\psi(x)\cdot f(t).$$

Linker- en rechterlid delen door Ψ(x)·f(t) geeft:

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\cdot\frac{df(t)}{dt}=-\frac{\hbar^2}{2m\psi(x)}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+E_P(x)$$

Omdat het linkerlid alleen van t afhangt en het rechterlid alleen van x, moeten beide leden gelijk zijn aan een constante E. Deze E blijkt de totale energie van het deeltje te zijn. We krijgen dan de volgende twee vergelijkingen.

$$i\hbar\cdot\frac{df(t)}{dt}=E\cdot f(t)\quad\text{(vgl. 6)}$$

en

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+E_P(x)\cdot\psi(x)=E\cdot\psi(x)}\quad\text{(vgl. 7)}$$

Vergelijking 7 wordt de tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking genoemd. Oplossingen hiervan zijn stabiele toestanden met een bepaalde energie E en worden vaak met $\Psi_E(x)$ aangeduid. Een lineaire combinatie van verschillende Ψ_E is in het algemeen geen oplossing van vergelijking 7. Stel bijvoorbeeld dat de functies Ψ_{E1} en Ψ_{E2} oplossingen zijn van vergelijking 7. Als we de golffunctie (Ψ_{E1} + Ψ_{E2}) in het linkerlid van vergelijking 7 invullen, krijgen we:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2(\psi_{E1}+\psi_{E2})}{dx^2}+E_P\cdot(\psi_{E1}+\psi_{E2})=E_1\cdot\psi_{E1}+E_2\cdot\psi_{E2}$$

We kunnen het rechterlid van deze vergelijking in het algemeen NIET schrijven als $E_3\cdot(\Psi_{E1}+\Psi_{E2})$

Vergelijking 6 is eenvoudig op te lossen. Daarmee krijgt vergelijking 5 de volgende vorm.

$$\psi(x,t)=\psi_E(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\quad\text{(vgl. 8)}$$

Nogmaals: de functie $\Psi_E(x)$ in vergelijking 8 is een oplossing van vergelijking 7. De e-macht in vergelijking 8 heeft geen invloed op de kansdichtheid om het deeltje ergens aan te treffen (hij zorgt alleen voor een fasedraaiing) en correspondeert met het tweede deel in de exponent van vergelijking 1.

Stel nu dat we uitgaan van een willekeurige golffunctie Ψ(x,0) op tijdstip t = 0. We kunnen deze golffunctie dan ontbinden in golffuncties $\Psi_E(x)$ die een oplossing zijn van de tijdsonafhankelijke Schrödingervergelijking. Symbolisch:

$$\psi(x,0)=\sum_E A_E\psi_E(x)$$

De golffunctie Ψ(x,t) op een later tijdstip t heeft dan de vorm:

$$\psi(x,t) = \sum_E A_E \psi_E(x) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad \text{(vgl. 9)}$$

Als Ψ(x,t) in vergelijking 9 is opgebouwd uit meerdere termen, varieert de kansdichtheid om het deeltje ergens aan te treffen, met de tijd. Als er slechts één term is, gaat vergelijking 9 over in vergelijking 8 en is deze kansdichtheid onafhankelijk van de tijd.