



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Τίτλος Μαθήματος: Μοριακή Κβαντική Χημεία

Ενότητα 9: Η κυματική εξίσωση Schrödinger

Αριστείδης Μαυρίδης

Τμήμα Χημείας

1.	Η Κυματική Εξίσωση Schrödinger.....	3
1.1	Χρονικώς εξηρητημένη εξίσωση Schrödinger	3
1.2	Χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger	4

1. Η Κυματική Εξίσωση Schrödinger

1.1 Χρονικώς εξηρημένη εξίσωση Schrödinger

Επιστρέφουμε τώρα στην εικόνα Schrödinger και εξετάζουμε τη χρονική εξέλιξη του $|\alpha, t_0; t\rangle$ στην αναπαράσταση $\{\mathbf{x}\}$ (configuration space). Δηλαδή προτιθέμεθα να μελετήσουμε τη συμπεριφορά της συναρτήσεως:

$$\Psi(\mathbf{x}', t) = \langle \mathbf{x}' | \alpha, t_0; t \rangle \quad (1)$$

συναρτήσεως του χρόνου, όπου το $|\alpha, t_0; t\rangle$ είναι ket φυσικής καταστάσεως στην εικόνα Schrödinger τη χρονική στιγμή t , και $\langle \mathbf{x}' |$ bra χρονικώς ανεξάρτητο με ιδιοτιμές \mathbf{x}' . Θεωρούμε την εξής Χαμιλτωνειανή (για ένα σωματίδιο με μάζα m εντός πεδίου $V(\mathbf{x}')$):

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{x}') \quad (2)$$

όπου $\hat{V}(\mathbf{x}')^\dagger = \hat{V}(\mathbf{x}')$. Το δυναμικό ενέργειας θεωρείται ότι έχει «τοπικό» (local) χαρακτήρα, δηλαδή:

$$\langle \mathbf{x}'' | \hat{V}(\mathbf{x}') | \mathbf{x}' \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}'' | \mathbf{x}' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta^3(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \quad (3)$$

όπου η $V(\mathbf{x}')$ είναι πραγματική συνάρτηση του \mathbf{x}' . Η ανωτέρω Χαμιλτωνειανή είναι απλή, αργότερα θα θεωρήσουμε πλέον πολυπλοκότερες Χαμιλτωνειανές όπου έχουμε μη τοπικά δυναμικά, $\hat{V} = V(\mathbf{x}', t)$ κτλ.

Παράγουμε τώρα τη χρονικώς εξηρημένη εξίσωση του Schrödinger. Έχουμε:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle = \hat{H} |\alpha, t_0; t\rangle \quad (4)$$

Επειδή τα bra θέσεως στην εικόνα Schrödinger είναι χρονικώς αμετάβλητα, η ανωτέρω γράφεται (προβάλλοντας στο bra $\langle \mathbf{x}' |$):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{x}' | \alpha, t_0; t \rangle = \langle \mathbf{x}' | \hat{H} | \alpha, t_0; t \rangle \quad (5)$$

Έχουμε δείξει σε προηγούμενα μαθήματα ότι

$$\left\langle \mathbf{x}' \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| a, t_0; t \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \langle \mathbf{x}' | a, t_0; t \rangle \quad (6)$$

Ενώ ισχύει και το ακόλουθο πρόβλημα ιδιοτιμής (θυμηθείτε ότι $\hat{V}(\mathbf{x}')^\dagger = \hat{V}(\mathbf{x}')$):

$$\langle \mathbf{x}' | \hat{V}(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | V(\mathbf{x}') \quad (7)$$

Συνδυασμός της (5) και των δυο τελευταίων σχέσεων μας δίνει

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{x}' | a, t_0; t \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \langle \mathbf{x}' | a, t_0; t \rangle + \hat{V}(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | a, t_0; t \rangle \quad (8a)$$

Ή

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a(\mathbf{x}', t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \Psi_a(\mathbf{x}', t) + \hat{V}(\mathbf{x}') \Psi_a(\mathbf{x}', t) \quad (8b)$$

Οι τελευταίες δύο σχέσεις, μία στην πραγματικότητα, είναι η χρονικώς εξηρημένη εξίσωση Schrödinger ενός σωματιδίου κινουμένου εντός τοπικού (local) ενεργειακού δυναμικού $V(\mathbf{x}')$. Ας σημειωθεί ότι το δυναμικό $V(\mathbf{x}')$ δεν είναι τελεστής, είναι συνάρτηση («αριθμός»), φανερό εξ' άλλου εκ του προβλήματος ιδιοτιμής (7).

Η κβαντική μηχανική η οποία βασίζεται στην (8) λέγεται – ονομάζεται κυματομηχανική. Θα μπορούσαμε να αρχίσουμε την ανάπτυξη της δυναμικής από την (8), αξιωματικώς, όπως συνήθως γίνεται. Εδώ η (8) είναι η εξίσωση Schrödinger γραμμένη αναλυτικώς ως προς το πλήρες σύνολο $\{\mathbf{x}'\}$, αναπαράσταση – x , με τη συγκεκριμένη Χαμιλτωνειανή (2).

1.2 Χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

Από την (8) προκύπτει η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger ή το πρόβλημα ιδιοτιμής. Σε προηγούμενο μάθημα δείξαμε ότι η χρονική εξάρτησις στασίμου καταστάσεως δίνεται από την εκθετική σχέση, δηλαδή

$$\langle \mathbf{x}' | a', t_0; t \rangle = \langle \mathbf{x}' | a' \rangle \exp\left(-\frac{iE_{a'} t}{\hbar}\right) \quad (9)$$

Αυτό μας λέει ότι το σύστημα έχει παρασκευαστεί ώστε να ισχύουν συγχρόνως οι $\hat{A}|a'\rangle = a'|a'\rangle$ και $\hat{H}|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle$. Προφανώς ισχύει ότι $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$.

Αντικαθιστώντας την (9) στην (8) έχουμε:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{x}' | a', t_0; t \rangle = \langle \mathbf{x}' | a' \rangle \left(-\frac{iE_{a'}}{\hbar} \right) \exp\left(-\frac{iE_{a'}t}{\hbar} \right) \quad (10)$$

Άρα:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \langle \mathbf{x}' | a' \rangle + V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | a' \rangle = E_{a'} \langle \mathbf{x}' | a' \rangle \quad (11)$$

Το εύρος (amplitude) $\langle \mathbf{x}' | a' \rangle$ αντιστοιχεί στην ενέργεια $E_{a'}$.

Η (11) είναι η θεμελιώδης εξίσωση της κυματομηχανικής. Επειδή στην τελευταία όπου $\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}})$, δηλαδή η \hat{H} είναι συνάρτηση των $\hat{\mathbf{x}}$ και $\hat{\mathbf{p}}$ (στην (11) του $\hat{\mathbf{x}}$ μόνον!), δεν είναι αναγκαίο να αναφερόμεθα αναλυτικώς στον τελεστή \hat{A} , ο οποίος μετατίθεται με τον \hat{H} , διότι μπορούμε πάντοτε να επιλέξουμε τον \hat{A} ως συνάρτηση των παρατηρήσιμων μεγεθών $\hat{\mathbf{x}}$ και $\hat{\mathbf{p}}$ και ο οποίος συμπίπτει με τον \hat{H} . Μπορούμε λοιπόν να παραλείψουμε τον δείκτη a' από την (11) και να γράψουμε απλούστερα:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 u_E(\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}') u_E(\mathbf{x}') = E u_E(\mathbf{x}') \quad (12)$$

όπου $\langle \mathbf{x}' | a' \rangle = u_{a'}(\mathbf{x}')$.

Η (12) είναι η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger ενός σωματιδίου μάζης m σε τρεις διαστάσεις. Η (12) αποτελούσε το αντικείμενο της πρώτης εκ των τεσσάρων εκπληκτικών εργασιών οι οποίες εγράφησαν από τον E. Schrödinger το πρώτο ήμισυ του 1926¹.

¹ • E. Schrödinger; Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung), Annalen der Physik, (4), **79**, (1926), 361-376
 • E. Schrödinger; Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung), Annalen der Physik, (4), **79**, (1926), 489-527
 • E. Schrödinger; Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien), Annalen der Physik, (4), **80**, (1926), 437-490
 • E. Schrödinger; Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Annalen der Physik, (4), **81**, (1926), 109-139

Στην πρώτη αυτή εργασία ο E. Schrödinger εφάρμοσε την (12) στο υδρογονοειδές άτομο, στο άτομο του υδρογόνου πρωτίστως, και παρήγαγε το ατομικό του φάσμα (πειραματικώς γνωστό, τότε). Είναι απίστευτο αλλά απολύτως αληθινό ότι η εξίσωση (12) άλλαξε την μορφή του κόσμου, οι συνέπειες της υπήρξαν πέραν κάθε φαντασίας.

Η λύση της (12) απαιτεί οριακές συνθήκες οι οποίες πρέπει να επιβληθούν από την αρχή. Ας υποθέσουμε ότι η απαιτούμενη λύση προϋποθέτει τη συνθήκη:

$$E < \lim_{|\mathbf{x}'| \rightarrow \infty} V(\mathbf{x}') \quad (13)$$

Η κατάλληλη οριακή συνθήκη στην περίπτωση αυτή είναι $u_E(\mathbf{x}') \rightarrow 0$ όταν $|\mathbf{x}'| \rightarrow \infty$. Αυτό σημαίνει ότι το σωματίδιο είναι δέσμιο ή περιορίζεται εντός πεπερασμένου χώρου.

Γνωρίζουμε από τη θεωρία των διακριτών εξισώσεων ότι για την (12), υπό τις ανωτέρω συνθήκες, μη τετριμμένες λύσεις υπάρχουν μόνο για διακριτές τιμές της ενεργείας E . Υπό αυτή την έννοια η εξίσωση Schrödinger (12) προκαλεί κβάντωση της ενεργείας. Γι' αυτό και ο τίτλος της εργασίας αυτής του Schrödinger είναι «Η κβάντωση ως πρόβλημα ιδιοτιμής».

Είναι σαφές πάντως ότι η εξίσωση (12) αντιπροσωπεύει απειρία προβλημάτων, μίας, δυο και τριών διαστάσεων, προφανώς όλα εξαρτώνται από τη μορφή του ενεργειακού δυναμικού $V(\mathbf{x}')$.

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριστείδης Μαυρίδης, 2015. Αριστείδης Μαυρίδης. «Μοριακή Κβαντική Χημεία. Η Κυματική εξίσωση Schrödinger». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: opencourses.uoa.gr/courses/CHEM6

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

