

III. SCHRÖDINGEROVA VLNOVÁ MECHANIKA

1. Schrödingerova rovnice

1.1) Potřeba vlnové rovnice a její vlastnosti

V předcházející kapitole jsme diskutovali interpretaci a vlastnosti vlnové funkce, která (podle přijatého postulátu) určuje stav soustavy. Explicitní (analytické) vyjádření vlnové funkce však zatím známe, podle de Broglieho hypotézy, pouze pro volnou částici. Jak ale najdeme vlnovou funkci určující stav částice, která se nachází v nějakých silových polích? Protože "neznámou" je funkce, mohla by být řešením nějaké diferenciální rovnice. Na základě toho co již známe, měla by tato rovnice vyhovovat následujícím požadavkům:

(a) musí být lineární, aby zůstal v platnosti princip superpozice stavů (viz odst.II.4.1);

(b) musí obsahovat jen 1.derivace vlnové funkce podle času. Tento požadavek je důsledkem obecně přijímaného principu kauzality (příčinnosti). Jestliže jsme totiž postulovali, že stav soustavy je v daném časovém okamžiku t_0 plně určen vlnovou funkcí $\psi(t_0)$, potom znalost $\psi(t_0)$ musí být plně dostačující k jednoznačnému určení všech budoucích stavů soustavy, tj. k určení každé $\psi(t_1)$ kde $t_1 > t_0$.

To je přesná obdoba principu příčinnosti v klasické mechanice; tam byl stav soustavy v daném časovém okamžiku t_0 určen zadáním souřadnic a impulsů všech částic tvořících soustavu a každý budoucí stav (tj. souřadnice, a impulsy částic) mohl být jednoznačně určen řešením Newtonových rovnic, které v sobě zahrnovaly údaje o působících silách.

Předpokládejme, že $t_1 = t_0 + \Delta t$, kde Δt je infinitesimální přírůstek času; potom můžeme psát pro vlnovou funkci v čase $t_0 + \Delta t$ Taylorův rozvoj

$$\psi(t_0 + \Delta t) = \psi(t_0) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{t=t_0} \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right)_{t=t_0} (\Delta t)^2 + \dots (1)$$

Jestliže jediné co známe v čase $t = t_0$ je $\psi(t_0)$, potom k jednoznačnému určení $\psi(t_0 + \Delta t)$ musí stačit pouze 1.derivace $(\partial \psi / \partial t)_{t=t_0}$, kterou musí být možné vyjádřit jen pomocí ψ , tj. musí být

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = F(\psi) \quad (2)$$

kde $F(\psi)$ je nějaká funkce ψ (protože rovnice (2) musí platit pro

pro libovolný čas t_0 , vypustili jsme podmínku $t=t_0$).

Rovnice (2) je diferenciální rovnicí 1. řádu vzhledem k proměnné t ; k jejímu jednoznačnému řešení stačí počáteční podmínka $\psi|_{t=t_0} = \psi(t_0)$.

(c) výsledky musí v limitě přecházet v klasická řešení (viz princip korespondence v I.2.3). Jinak řečeno: rovnice musí vést k téměř zákonitostem pohybu vlnových klubek, jako de Broglieho teorie v aproximaci geometrické optiky. To znamená, že rovnice musí vykazovat formální shodu s některými rovnicemi klasické fyziky.

Na tomto místě je však třeba jasně říci, že rovnice k níž směřujeme - Schrödingerova rovnice - se neodvozuje, ale postuluje. To, co budeme dělat v následujícím odstavci, jsou pouze úvahy, které mají naznačit, proč se rovnice postuluje právě tak a ne jinak (přitom úvahy, které k této rovnici vedly E. Schrödingera, byly mnohem hlubší, založené na analogiích mezi klasickou mechanikou a optikou). Rozhodující je koneckonců ovšem jen experimentální ověřování důsledků plynoucích z teorie vybudované na této rovnici.

Dále je třeba zdůraznit, že teorie založená jen na Schrödingerově rovnici není ekvivalentem současné kvantové mechaniky, jejíž základní postuláty uvedeme v následující kapitole; uvidíme, že je pouze dílčím výsledkem, vyplývajícím z obecného formalismu kvantové teorie. V jejích základech jsou navíc uloženy dva významné omezující předpoklady, na něž nesmíme zapomínat:

- (i) nedochází ke kreaci (vzniku) a anihilaci (zániku) částic s nenulovou klidovou hmotností (kreace a anihilace fotonů je možná);
- (ii) všechny částice s nenulovou klidovou hmotností se pohybují rychlostmi značně menšími než je rychlost světla, takže je možný nerelativistický přístup (problém fotonů se musí řešit zvlášť).

Pro popis jevů v atomech a molekulách je však Schrödingerova teorie dobrou aproximací, neboť zde jde o poměrně slabě vázané struktury, jejichž části se pohybují malými rychlostmi. Tak např. rychlost elektronu v atomu vodíku je řádově $c/137$ ($\alpha = 1/137$ je tzv. konstanta jemné struktury [6]), valenční elektrony víceelektronových atomů mají rychlosti téhož řádu a jádra v molekulách rychlosti ještě mnohem menší. Předpoklad (ii) je tedy v těchto soustavách dobře splněn. Protože vazební energie v atomech a molekulách leží hluboko pod hodnotou $0,5\text{ MeV}$ (= klidová energie elektronu; ke kreaci páru elektron-pozitron je třeba energie alespoň 1 MeV), je dobře splněn i první předpoklad.

1.2) Schrödingerova rovnice

Pro volnou částici známe explicitní vyjádření vlnové funkce; její nejobecnější tvar je dán formulí (II.61) (v jednorozměrném případě pak (II.63)) :

$$\psi(x, y, z; t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} c(p_x, p_y, p_z) \times \quad (3)$$

$$\times \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z - Et) \right] dp_x dp_y dp_z = \iiint F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p}$$

kde celková energie částice E je rovna energii kinetické a s hybností \vec{p} je v nerelativistickém přiblížení (viz předpoklad (ii) v odst. 1.1) svázána vztahem

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (4)$$

Najdeme diferenciální rovnici se strukturou (2), které tato funkce vyhovuje. Platí

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z; t) = \iiint E F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (5a)$$

$$- i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y, z; t) = \iiint p_x F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p}$$

a obdobně pro derivace podle y a z .

Souhrnně můžeme tři poslední relace (pro x, y, z) zapsat

$$- i\hbar \nabla \psi(x, y, z; t) = \iiint \vec{p} F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (5b)$$

(definice operátoru ∇ je v dod.E).

Provedeme-li 2.derivaci podle souřadnic, potom

$$- \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, y, z; t) = \iiint p_x^2 F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p}$$

a obdobně pro derivace podle y a z .

Souhrnně, pomocí Laplaceova operátoru $\Delta \equiv \nabla^2$ (viz dod.E)

$$- \hbar^2 \nabla^2 \psi(x, y, z; t) = \iiint p^2 F(\vec{p}) e^{i(\vec{p}\vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (5c)$$

Podle (4) jsou integrandy v (5a) a (5c) úměrné; totéž lze říci o integrálech, takže můžeme psát

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z; t)}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z; t) \quad (6)$$

což je Schrödingerova rovnice pro volnou částici.

Tato rovnice splňuje všechny tři výše uvedené požadavky: (a) je lineární, (b) má strukturu (2), (c) ze způsobu odvození (platnost (4) a (II.68)) vyplývá splnění principu korespondence.

Pro jednorozměrný případ (částice jen na ose x), přejde (6) v

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

Uvažujme nyní o částici, která se nachází v nějakém potenciálovém poli $U(x,y,z,t)$. Na rozdíl od Newtonovy mechaniky, která pracuje s působícími silami, v kvantové mechanice je základní veličinou potenciální energie částice $V = V(x,y,z,t)$. Pozor: rozlišujte pojmy potenciál silového pole U a potenciální energie částice V v tomto poli. Toto upozornění je zvlášť nutné proto, že v kvantové mechanice bývá zvykem (a my to dále budeme pro stručnost dělat též) nazývat V potenciálem.

Celková energie částice E je součtem energie kinetické T a potenciální V

$$E = T + V, \quad (8)$$

přičemž T souvisí s hybností částice p vztahem

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (9)$$

Nyní si představme, že jsme rovnici (6) formálně získali z (4) a (5) tak, že jsme nahradili

$$E \text{ operátorem } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{působícím na } \psi(x,y,z,t))$$

$$\text{a } T = p^2/2m \text{ operátorem } - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{působícím na } \psi(x,y,z,t))$$

(o operátorech budeme podrobně mluvit v následující kapitole).

Protože potenciální energie V nezávisí ani na E , ani na \vec{p} , můžeme se pokusit (opět čistě formálně) zobecnit tuto proceduru i na rovnici (8). Dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t) \cdot \psi(\vec{r},t) \quad (10)$$

což je skutečně slavná Schrödingerova rovnice pro jednu částici v poli s potenciálem $V(\vec{r},t)$. Způsob jak jsme ji získali, však nelze v žádném případě považovat za její odvození. Za její odvození však nelze považovat ani mnohem přesvědčivější fyzikální argumenty, které najdeme v literatuře (např. [6], [13], [14]) uváděné ve prospěch tvaru (10). Skutečností je, že Schrödingerova rovnice se musí koneckonců postulovat a oprávněnost tohoto postulátu stále dokládat experimentálním ověřováním důsledků, které z ní plynou.

1.3) Stacionární Schrödingerova rovnice

Existuje velká třída úloh s potenciální energií nezávislou na čase (takže $V = V(x, y, z)$). Přepíšeme rovnici (10) do symbolického tvaru

$$\hat{O}(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (11a)$$

kde $\hat{O}(\vec{r}, t)$ je diferenciální operátor

$$\hat{O}(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \quad (11b)$$

Vidíme, že \hat{O} je součtem dvou operátorů

$$\hat{O}(\vec{r}, t) = \hat{O}_1(t) + \hat{O}_2(x, y, z) \quad (12a)$$

z nichž jeden:

$$\hat{O}_1(t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (12b)$$

působí pouze na funkce závislé na t , a druhý:

$$\hat{O}_2(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (12c)$$

pouze na funkce proměnných x, y, z .

Tato skutečnost nám dovoluje provést v hledané vlnové funkci tzv. separaci proměnných, tzn. hledat řešení rovnice (11) ve tvaru součinu dvou funkcí

$$\psi(\vec{r}, t) = f(t) \cdot \varphi(\vec{r}) \quad (13)$$

z nichž jedna (f) závisí jen na t a druhá (φ) jen na prostorových souřadnicích x, y, z . Funkce $f(t)$, $\varphi(\vec{r})$ přitom budou řešením rovnic, které získáme takto: dosadíme předpokládaný tvar (13) do rovnice (11). Protože

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (f(t) \cdot \varphi(\vec{r})) = -\varphi(\vec{r}) \cdot i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad a$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \cdot f(t) \varphi(\vec{r}) = f(t) \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right]$$

platí

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right] \quad (14)$$

Levá strana této rovnice je funkcí pouze proměnné t a pravá strana funkcí pouze proměnných x, y, z . Napsaná rovnice přitom vyjadřuje, že obě strany se musí rovnat pro všechny možné hodnoty t a $\vec{r} = (x, y, z)$. To je možné

sřejmě jen tehdy, když levá a pravá strana rovnice jsou rovny téže konstantě. Označíme-li tuto konstantu E , dá nám právě vyslovené tvrzení (po nepatrné úpravě) hledané diferenciální rovnice

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} E f(t) \quad (15)$$

$$\boxed{- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})} \quad (16)$$

První z nich má řešení

$$f(t) = \exp \left(- \frac{i}{\hbar} E t \right) \quad (17)$$

Rovnice (16) pro prostorovou část vlnové funkce - $\varphi(\vec{r})$ - je tzv. stacionární Schrödingerova rovnice. Její obecné řešení závisí na tvaru potenciální energie $V(r)$, partikulární řešení, odpovídající jednoznačně sledované soustavě, pak ještě na okrajových podmínkách.

Úplné řešení Schrödingerovy časové rovnice (10) (resp. (11)), v případě, že potenciální energie nezávisí explicitně na čase, je tudíž

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right)} \quad (18)$$

kde $\varphi(\vec{r})$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice (16) s příslušnými okrajovými podmínkami.

Je-li částice ve stavu s vlnovou funkcí (18), potom hustota pravděpodobnosti výskytu

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

nezávisí na čase; mluví se proto o stacionárním stavu.

Jak se pracuje se Schrödingerovou rovnicí si ukážeme v druhé části této kapitoly. Zde jen ještě poznamenejme, že separace proměnných, s níž jsme se právě seznámili, je postup při řešení diferenciálních rovnic vždy výhodný, neboť vede k řešení většího počtu jednodušších rovnic. V kvantové mechanice ho velmi často používáme; k tomu, aby diferenciální operátor měl strukturu se separovanými proměnnými (jako např. v (12a)) je však někdy třeba přejít od běžných kartézských souřadnic (x, y, z) , k souřadnicím jiným, např. sférickým (r, θ, φ) . Lze ukázat, že k separaci proměnných dojde v takových souřadnicích, které mají symetrii shodnou se symetrií potenciální energie $V(\vec{r})$.