Otázka 18 – Schrödingerova rovnice, její speciální tvary a způsoby řešení

Schrödingerova rovnice (SR), pojmenovaná po rakouském teoretickém fyzikovi Erwinu Schrödingerovi, je základním vztahem nerelativistické kvantové mechaniky. Jedná se o většinou parciální diferenciální rovnici pro vlnovou funkci ψ. Kvadrát této vlnové funkce udává pravděpodobnost nalezení částice v dané oblasti, vlastnosti funkce jsou uvedeny u otázky 16. V závislosti na tom, zda zkoumáme časový vývoj systému nebo stacionární stav, rozlišujeme dvě základní formy této rovnice:

1) Časová Schrödingerova rovnice

Tuto rovnici můžeme zapsat v následujícím tvaru:

$$i \cdot h_{\check{s}} \cdot \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r},t).$$

Operátor $\hat{H}$ je Hamiltonovým operátorem zkoumaného systému, v souladu s klasickou fyzikou a s úvahami z otázky 16 je jej možné vyjádřit pomocí operátoru potenciální energie $\hat{V}$ následujícím způsobem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2 \cdot m} + \hat{V} = \frac{(-i \cdot h_s \cdot \nabla)^2}{2 \cdot m} + \hat{V} = -\frac{h_s{}^2 \cdot \Delta}{2 \cdot m} + \hat{V}.$$

Je třeba zdůraznit, že časovou SR není možné nějak regulérně odvodit, její existence je dána přímo jedním ze základních postulátů kvantové mechaniky! Je však možné ji nějakým způsobem zdůvodnit a dát tuto rovnici do souvislosti s úvahami klasické fyziky.

Z časové SR je možné poměrně jednoduchým způsobem odvodit příslušnou rovnici nečasovou. Uvažujme, že hamiltonián systému $\hat{H}$ nezávisí na čase. V takovém případě můžeme hledanou vlnovou funkci $\psi(\vec{r},t)$ vyjádřit jako součin funkce $\psi(\vec{r})$ závisející pouze na souřadnici a funkce $\phi(t)$ závisející pro změnu pouze na čase. Platí tedy:

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r}) \cdot \phi(t).$$

Po dosazení a provedení úprav zjistíme, že platí:

$$i \cdot h_s \cdot \frac{\frac{\mathrm{d}\phi(t)}{\mathrm{d}t}}{\phi(t)} = \frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})}.$$

Obě strany rovnice musí být rovny konstantě rozměru energie, kterou označíme E. Díky tomu zjišťujeme, že platí:

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = E \Rightarrow \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Uvedený vztah se nazývá **bezčasová SR**. Pro funkci vyjadřující časový vývoj pak po výpočtu vycházejícím z výše uvedené rovnice dostáváme:

$$\phi(t) = e^{\frac{E \cdot t}{i \cdot h_s}}.$$

U systému s časově nezávislým hamiltoniánem (to je důležitá podmínka) pak lze obecné nestacionární řešení odpovídající stavu s energií E_n, jemuž odpovídá vlnová funkce $\psi_n(\vec{r})$, psát ve tvaru:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{\frac{E_n \cdot t}{i \cdot h_s}}.$$

2) Bezčasová Schrödingerova rovnice

Z uvedeného tvaru je ihned zřejmé, že se jedná v podstatě o úlohu o nalezení vlastních čísel a vlastních funkcí Hamiltonova operátoru $\hat{H}$. S využitím tvaru tohoto operátoru můžeme bezčasovou SR ihned přepsat do tvaru:

$$\left(-\frac{h_s{}^2 \cdot \Delta}{2 \cdot m} + \hat{V} \right) \psi = E \psi,$$

v němž se bezčasová SR velmi často uvádí. Je zajímavé, že uvedený tvar lze po určitých úpravách získat z klasické Hamiltonovy-Jacobiho rovnice pro konzervativní systém, jíž lze psát (viz otázka 8) ve tvaru

$$H\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}q}, q \right) = E,$$

kde H je Hamiltonova funkce, q zobecněná souřadnice systému, S časově nezávsilá akce (jedná se o vytvořující funkci pro pohyb jakožto kanonickou transformaci) a E energie systému.

Uvádí se, že Schrödinger vyvodil bezčasovou SR právě z Hamiltonovy-Jacobiho rovnice, jež je díky tomu pokládána za určitý most mezi klasickou a kvantovou mechanikou.

Pokud uvažujeme jednorozměrný problém, můžeme bezčasovou SR zapsat ve tvaru:

$$\left(\frac{-h_s}{2 \cdot m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \hat{V} \right) \psi = E \psi.$$

Pokud pak operátor potenciální energie $\hat{V}$ závisí pouze na souřadnici, jedná se obyčejnou diferenciální rovnici pro neznámou funkci $\psi(x)$. Řešení této rovnice jde analyticky provést například u jednorozměrné potenciálové krabice (viz problém 1 v otázce 17) nebo u harmonického oscilátoru (problém 3 u otázky 17). Analyticky lze pochopitelně vyřešit i

nejjednodušší možný problém, jímž je volná částice. Příslušná bezčasová SR je pak díky absenci operátoru $\hat{V}$ zapsána na celém intervalu $(-\infty,\infty)$ ve tvaru:

$$\frac{-h_s}{2\cdot m}\cdot\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi = E\psi.$$

Energetické spektrum je v tomto případě vcelku pochopitelně spojité, vlnovou funkci pak lze pro danou (rovněž spojitou) hybnost psát ve tvaru:

$$\psi(x) = e^{\frac{-p\cdot x}{i\cdot h_s}}.$$

Časově závislá vlnová funkce je pak dána vztahem:

$$\psi(x,t) = \psi(x)\cdot e^{\frac{E\cdot t}{i\cdot h_s}} = e^{\frac{1}{i\cdot h_s}(E\cdot t - p\cdot x)}.$$

Řešení tedy vyšlo ve tvaru rovinné vlny.

Samozřejmě se může stát, že získaná diferenciální rovnice řešitelná analyticky není, pak je nutné použít některý z přibližných postupů, o nichž se ještě zmíníme.

Zajímavým 1D problémem je potenciálová bariéra konečné výšky. Řešení příslušné bezčasové SR není jednoduché, je z něj však možné vysvětlit existenci tunelového jevu (částice překoná větší energetickou bariéru, než je její energie), který nemá klasickou analogii. Tento jev se uplatňuje například v elektronice či v jaderné fyzice při vysvětlení rozpadu α.

V trojrozměrném případě lze bezčasovou SR vyřešit například pro 3D potenciálovou jámu (viz problém 2 v otázce 17) či pro atom vodík (problém 4 v otázce 17). V obou případech se řešení provádí separací proměnných, u atomu vodíku je úloha díky středové symetrii převedena do sférických souřadnic. Díky této symetrii poté dojde k degeneraci spektra atomu vodíku, o níž jsme se zmínili v otázce 17.

Na závěr se v rychlosti zmíníme o tzv. **stacionárním poruchovém počtu**, jenž nám umožňuje přibližně vyřešit některé problémy, u nichž analytické řešeni SR není možné. Základní myšlenka je, že si hamiltonián systému $\hat{H}$ rozložíme na hamiltonián neporušeného systému $\hat{H}_0$, u něhož analytické řešení známe a nějakou malou poruchu $\hat{W}$. Musí tedy platit, že

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}.$$

Pro případ s nedegenerovaným spektrem uvažujme energetické hladiny neporušeného hamiltoniánu E_{0n} a odpovídající vlnové funkce (ke každé energetické hladině je právě jedna!) ψ_{0n}. Přítomnost poruchy vyjádřené operátorem $\hat{W}$ změní energetické hladiny na nové hodnoty E_n a odpovídající vlnové funkce na ψ_n. Ukazuje se, že v 1. aproximaci můžeme tyto porušené energetické hladiny a vlastní funkce vypočítat pomocí těchto vzorců:

$$E_n = E_{0n} + W_{nn}, \quad \psi_n = \psi_{0n} + \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}}{E_{0n} - E_{0m}} \cdot \psi_{0m}.$$

Symbolem W_{mn} je přitom označeno číslo získané jaké výsledek následujícího integrálu:

$$W_{mn} = \int_V \psi_{0m}^* \hat{W} \psi_{0n} \, \mathrm{d}V.$$

Poruchový počet můžeme samozřejmě rozumně využít pouze v okamžiku, kdy je příslušná porucha reprezentovaná operátorem $\hat{W}$ dostatečně malá! Toto kritérium lze matematicky vyjádřit ve tvaru:

$$\left| \frac{Wmn}{E_{0m} - E_{0n}} \right| << 1.$$

Uvedené vzorce platí pouze v případě nedegenerovaného spektra! Pro degenerované spektrum jsou výpočty poněkud obtížnější a výsledné vztahy složitější.

Poruchový počet (s degenerovaným spektrem) se používá například při výpočtu atomu hélia či u Starkova jevu na vodíku (rozštěpení spektrálních čar ve vnějším elektrickém poli).

Existují i další metody umožňující provést přibližné výpočty u složitějších problémů kvantové mechaniky. K nejvýznamnějším z nich patří variační metody, které se velmi často užívají třeba u složitějších výpočtů v oblasti kvantové chemie.

Zajímavý je i nestacionární poruchový počet, jež umožňuje provést výpočtu pravděpodobnost přechodů mezi jednotlivými hladinami v atomech. Matematicky je tuto pravděpodobnost určit užitím tzv. **Fermiho zlatého pravidla.** Z něj se pak odvozuje existence zakázaných přechodů (jsou to ty, u nichž pravděpodobnost přechodu v prvním řádu poruchového počtu rovna nule), jež je vyjádřena **výběrovými pravidly.**

Použitá literatura:

[1] Lubomír Skála: Úvod do kvantové mechaniky, Academia, 2005
[2] Jarmila Dlouhá: Kvantová mechanika pro posluchače studia učitelství fyziky, SPN, 1979
[3] Radomír Kuchta: Kvantová teorie, přednášky pro studenty ZČU