Jan Westergren
Molekylfysik
Fysiska institutionen
Chalmers tekniska högskola &
Göteborgs universitet

September 1999

En studie av schrödingerekvationen

– numeriska beräkningar för några modellpotentialer

Från vågfysiken känner vi till hur elektromagnetisk strålning beskrivs som en vågrörelse. Flera experiment som utfördes i början av 1900-talet visade dock att ljus även hade partikelegenskaper och man började tala om fotoner. Experiment (t.ex. av Davisson & Germer) visade att elektroner och neutroner som man tidigare tänkt sig som partiklar också hade vågnatur med de Broglie-våglängden $\lambda=h/p$.

Om vi vill studera hur partiklar av makroskopisk storlek rör sig när de växelverkar med varandra använder vi Newtons ekvationer. Men om vi studerar en elektron ger dessa ekvationer bara rätt resultat för fria elektroner, t.ex. i ett TV-rör. I en väteatom duger inte Newtons ekvationer. Något blir annorlunda i den mikroskopiska världen.

En elektron har både partikel- och vågnatur. 1926 lade Erwin Schrödinger fram en ekvation som grundade sig på att en elektron är något annat än en partikel. Även om tanken kunde verka svår att acceptera så fanns en stor fördel, ekvationens resultat stämde med experiment.

Eftersom små system inte uppför sig som den makroskopiska världen vi har erfarenhet av och eftersom schrödingerekvationen (SE) är en partiell differentialekvation där lösningarna kan vara svåra att "gissa" är det ibland svårt att förutspå hur den mikroskopiska världen fungerar.

Med dagens snabba datorer med fin grafik finns det möjlighet att använda SE praktiskt, inte bara i de få fall där den går att lösa analytiskt. I detta projekt skall du få lösa SE för några olika system för att lära känna den kvantmekaniska världen lite mer. En del av systemen går även att lösa analystiskt så att du kan se hur pass bra de numeriska metoderna fungerar.

Vi skall mestadels titta på partiklar som bara kan röra sig i en dimension. Lösningarna till ett verkligt, tredimensionellt system tar dels längre tid att beräkna men framförallt är de svårare att illustrera grafiskt. Principerna för lösningarna är ändå desamma.

Atomära enheter

Den tidsoberoende SE i en dimension lyder

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+V(x)\Psi(x)=E\Psi(x)$$

De vanliga SI-enheterna är lite klumpiga för atomära system och därför inför vi atomära enheter istället för enheterna As, kg, Js respektive As/Vm. De nya enheterna avpassas så att $e = 1$, $m_e = 1$, $\hbar = 1$ och $4\pi\varepsilon_0 = 1$ i respektive enhet. e och m_e är elektronens laddning respektive massa.

Vi låter bohrradien vara 1 atomär längdenheten enligt

$$a_0=\frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2}=1 \text{ längdenhet} \quad (\approx 0{,}529 \text{ Å})$$

Energienheten, som kallas hartree, definieras som

$$1 \text{ H}=\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} \quad (\approx 27{,}2 \text{ eV})$$

Om vi nu skriver schrödingerekvationen utan enheter fås

$$-\frac{1}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+V(x)\Psi(x)=E\Psi(x) \qquad \text{(A)}$$

Resultatet från ekvationen, som är en egenvärdesekvation, är dels vågfunktionerna och dels deras egenvärden som motsvarar vågfunktionernas totalenergier. När resultaten har beräknats kan de återföras till SI-enheter.

Finita elementmetoden

I ekvation (A) kan vi se att det enda som skiljer två olika system åt är massan m på partikeln och potentialen den upplever, $V(x)$. När dessa är bestämda skall differentialekvationen lösas. Med hjälp av MatLab-programpaketet `schropac` kan man testa olika potentialer och se vad som händer med partikeln.

Via *`http://fy.chalmers.se/~f3cjw/kvantmekanik.html`*
kan du ladda ned `schropac` till ditt eget konto och också läsa hur man laddar ned det. `schropac` använder sig av finita elementmetoden (FEM) för att lösa SE. I korthet delar FEM upp x-axeln i små intervall och antar att lösningen Ψ är t.ex. kvadratisk på varje sådant intervall. I `schropac` beräknas styckvis kvadratiska funktioner Ψ förutom för den tvådimensionella partikeln i låda där styckvis linjära lösningar tas fram.
För FEM-beräkningarna måste man mata in antal delintervall, N. Felet i egenvärdena följer ungefär N^{-4}. N mellan 50 och 150 kan vara lämpligt beroende på hur snabb datorn är.

Din uppgift

Huvudsyftet med detta projekt är inte kvantitativt utan kvalitativt. Förhoppningsvis får du lite känsla för SE. Du leker så mycket du vill med `schropac` och sedan skriver du en uppsats om hur SE fungerar, riktad till andra F3-teknologer. Som en hjälp får du en del frågor att fundera igenom och testa med programmet. Du kan naturligtvis även hänvisa till och jämföra med teoretiska resultat du har sett. När du använder `schropac` skall en del parametrar matas in. För att få vettiga svar behöver potentialen anpassas till massan. Du får en viss ledning men får också prova dig fram.

Tolkning av Ψ^2 som en sannolikhetsfördelning

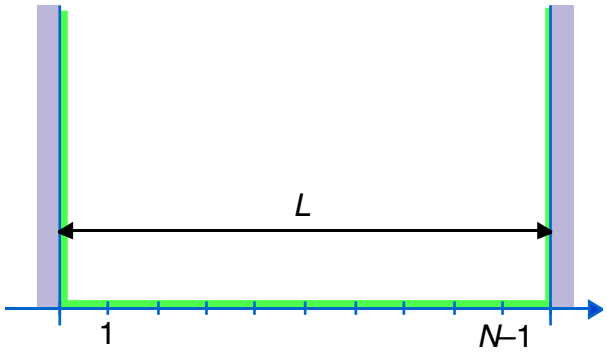
Max Born införde följande tolkning av en partikels vågfunktion: sannolikheten för partikeln att vara vid x är proportionell mot $\Psi^2(x)$. (Se vidare i appendix).
OBS! I programmet skrivs Ψ som ¥.

Modellpotentialer

En partikel i en endimensionell låda (V = 0)

Denna potential kan verka helt konstruerad men den är enkel att räkna på. Dessutom kan den vara en första approximation till situationer som många partiklar upplever: de är innestängda i ett litet utrymme men kan röra sig ganska fritt därinne.

Gå in på "Standard (V = 0)". Lämplig längd på lådan kan vara ett par ångström.
Låt partikeln vara en elektron.



Saker att tänka igenom:

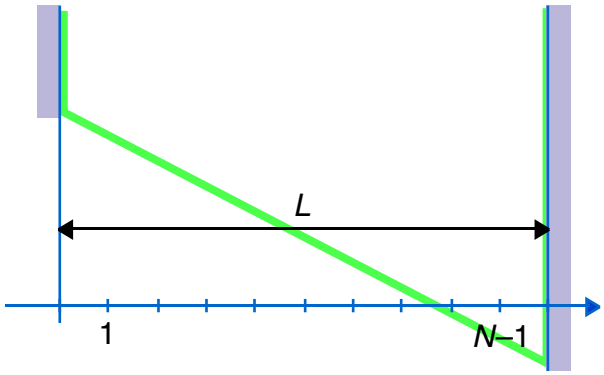
- Hur växer energin E_n med kvanttalet n?
  Hur växer $2(E_{n+1} - E_n)/(E_{n+1} + E_n)$ med kvanttalet n? Vad innebär det när n blir mycket stort?
- För framtida bruk: ungefär på vilka värden ligger totalenergin för olika nivåer?
  Framöver skall jag referera till dessa lösningar som "standard".
- Jämför resultaten med de analytiska vågfunktionerna.
  (Det kan du t.e.x göra genom "Save ¥" och sedan göra egna diagram i MATLAB.)

- Är vågfunktionerna ortogonala?
  Skalärprodukten definieras som

$$\int_{\text{Hela intervallet}} \Psi_i^*(x)\Psi_j(x)dx$$

En partikel i låda med en ramp

Gå in på "Generate your own potential" och konstruera en ramppotential. Välj samma längd på lådan som i standardlådan och låt potentialskillnaden över rampen vara större än totalenergin för de lägsta standardnivåerna.



Saker att tänka igenom:

- Hur ligger energinivåerna?
- På vilken sida är partikeln oftast för de lägsta kvanttalen? För högre kvanttal? Kan du tänka dig en förklaring till skillnaden?

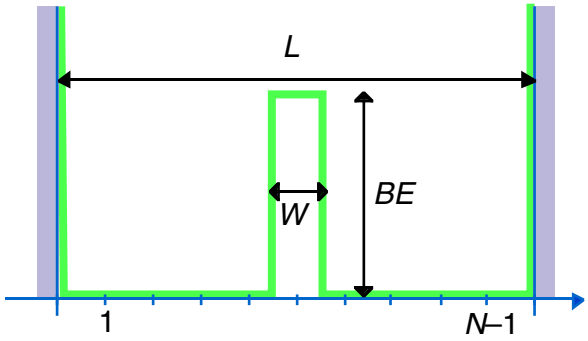
Låt nu potentialskillnaden vara så stor över rampen att den märks även för $n = 20$.

$\sum$ I SE tolkar vi $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$ som ett mått på den kinetiska energin. Studera vad $|\Psi''(x)|$, frekvensen på $\Psi(x)$ och den klassiska kinetiska energin i x har för relation.

En partikel i låda med en fyrkantsbarriär

Mycket inom kemin bygger på barriärer. Exempelvis kan två molekyler A och B kopplas ihop vid en kollision om de har tillräcklig energi får att ta sig över en potentialbarriär. Till skillnad från i klassisk mekanik kan en partikel tränga igenom en barrier som är högre än vad den egentligen har energi för. Detta kallas tunnling.

Gå in på "Square barrier" och definiera en potentialbarriär. Välj samma längd på lådan som i standardlådan och låt barriärhöjden vara större än totalenergin för de lägsta standardnivåerna. Testa med olika barriärbredd.



Saker att tänka igenom:

- Hur ligger energinivåerna?
- Vad händer med Ψ^2 när totalenergin närmar sig barriärhöjden?
  Vad händer med Ψ^2 när totalenergin är något högre än barriärhöjden?
- Om du lägger en låg barriärhöjd, hur ligger energinivåerna jämfört med standard?
- Testa med en negativ barriär. Hur ändrar sig Ψ^2 när kvanttalen ökar?

Tunnling genom en fyrkantsbarriär

Som en extrauppgift skall vi beräkna sannolikheten för att en partikel som kommer in mot en fyrkantsbarriär med en viss hastighet tunnlar igenom. Sannolkheten fås som

$$P = \left(1 + \frac{\left(e^{W/D} - e^{-W/D} \right)^2}{16 \frac{E}{BE} \left(1 - \frac{E}{BE} \right)} \right)^{-1}$$

där

$$D = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(BE - E)}}$$

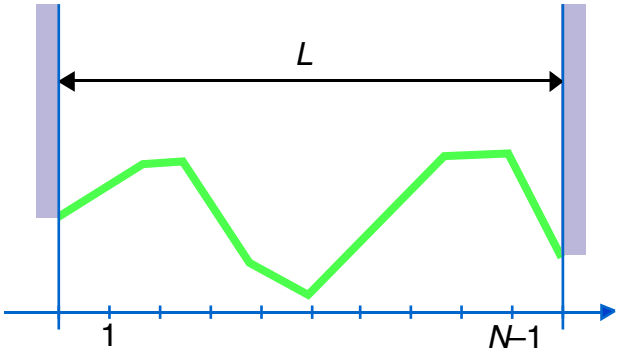
BE är potentialbarriären och *E* är partikelns kinetiska energi när den kommer in mot barriären. *W* är barriärvidden och *m* är partikelns massa. `schropac` använder inte FEM i denna uppgift.

Saker att tänka igenom:

- Hur och i vilken grad påverkar *m*, *W* och *BE*/*E* transmissionen av partikeln?

Egna potentialer

Gå in på "Generate your own potential" och hitta på egna potentialer.
Du kan behöva öka N om du gör komplicerade sådana.



Saker att tänka igenom:

- Testa ifall vågfunktionerna forfarande är ortogonala mot varandra.

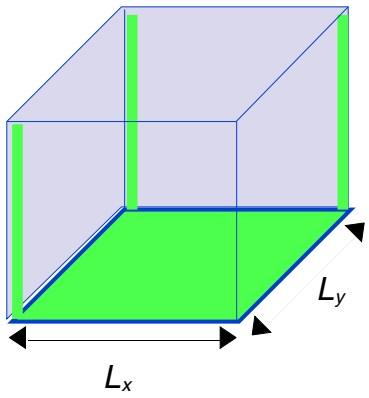
En partikel i en tvådimensionell låda (V = 0)

Vi skall titta på standardfallet, men nu kan partikeln röra sig i två dimensioner. Detta skulle kunna vara en approximation för en partikel som sitter på en yta och är innestängd i ett litet område. Förutom att vi får vågfunktioner i två dimensioner och att beräkningarna tar längre tid kommer en ny egenskap fram: degenerering. Det kan finnas olika vågfunktioner med samma energi.

Skapa en rektangulär låda med sidlängder på ett par ångström. Programmet är gjort så att delintervallen är lika långa i x- och y-led.

Studera energinivåerna för några olika fall. $N = (N_x - 1)(N_y - 1)$ bör inte vara mer än 300.

- Är det någon skillnad mellan rektangulära och kvadratiska lådor? Jämför med de analytiska värdena.



Den harmoniska oscillatorn

Atomer i molekyler vibrerar mot varandra i sina bindningar. Är vibrationer tillräckligt små kan potentialen anpassas med en parabel och atomerna oscillerar harmoniskt. Vi skall alltså med SE försöka studera hur *två* partiklar rör sig. Men systemet kan förenklas till att studera deras bindningslängd och då vi kan använda vår version av SE.

I den kvantmekaniska världen kan bindningen sträckas ut eller tryckas ihop mer än vad totalenergin egentligen räcker till för. De bindingslängder som motsvarar dessa klassiskt förbjudna områden är markerade med gråa fält i `schropacs`:s grafer över Ψ^2. Sannolikheten minskar dock drastiskt när potentialen går alltför högt. Se till att bestämma L så att man i resultatet ser att det finns marginaler på kanterna där $\Psi = 0$. Annars kan man inte lita på varken vågfunktionerna eller energinivåerna. Längst ut på sidorna där nu $\Psi = 0$, sätter vi en oändlig potential. Man matar in hur potentialen skall se ut genom att ange E(wall), dvs potentialen alldeles innanför kanterna. Sätt p = 0% för att få en helt ren hamronisk oscillator.

O_2-molekylen

Studera hur O_2 vibrerar. (Sätt p = 0%). Räkna om "fjäderkonstanten" k = 1177 N/m till E(wall) i atomära enheter. Massan som kommer in i SE är den reducerade massan

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

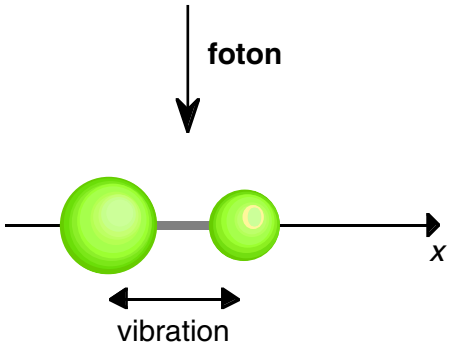
Saker att tänka igenom:

- Hur växer energin E_n med kvanttalet n?
  Hur växer $2(E_{n+1} - E_n)/(E_{n+1} + E_n)$ med kvanttalet n?
- Är vågfunktionerna ortogonala?
- Vid höga energier, var finns partiklarna mest, runt jämviktsläget eller vid vändlägena? Vad gäller för en klassisk harmonisk oscillator?
- Vad är den lägsta energin vibrationen kan ha?
  Vilken vibrationsenergi kommer 1 mol O_2-molekyler att ha vid temperaturen 0 K?

Excitation av en dipol

Vi kan också använda modellen för en harmonisk oscillator för att studera hur en foton exciterar en dipol. Om en molekyl har ett dipolmoment längs x-axeln så kan en foton excitera molekylen från tillstånd Ψ_1 till Ψ_2 endast om överföringsdipolmomentet $\mu_{12} \neq 0$. För de endimensionell vågfunktionerna som vi får ut av den harmoniska oscillatorn gäller att

$$\mu_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1 x \Psi_2 dx$$

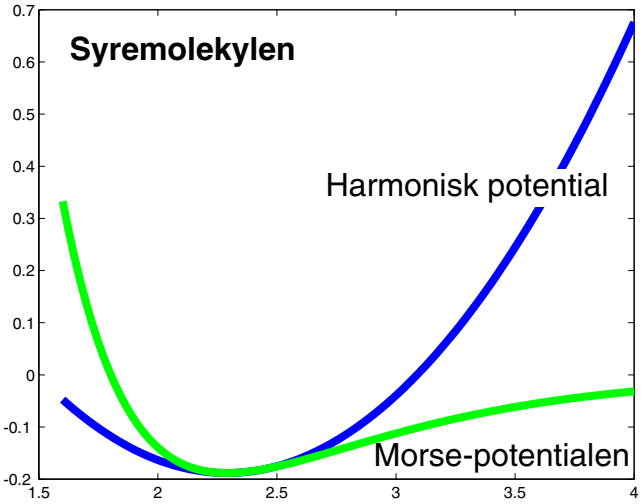


Saker att tänka igenom:

- Till vilka tillstånd j kan en foton föra molekylen om den från början är I tillstånd i?
  Det enkla samband du skall komma fram till kallas för en urvalsregel.

Den "riktiga" O_2-molekylen

Genom att gå till "From file" kan man ladda in en fil som anger en valfri potential. i filen `syremolekylen_data.m` finns en bättre approximation till den verkliga potentialen än vad en parabel är. Funtionsformen kallas morse-potential. Beräkna lösningarna till SE med denna potential.



Saker att tänka igenom:

- Vad blir skillnaden i energinivåer jämfört med den harmoniska oscillatorn för små och stora kvanttal?

Väteatomens radialdel

Låt oss räkna på väteatomen. Den har en kärna och en elektron vilket ger oss en partiell differentialekvation med sex koordinater. Om vi antar att kärnan rör sig mycket långsammare än elektronen kan vi dela upp SE i två oberoende ekvationer, en för atomens masscentrum och en för elektronen. Det är bara den sista som vi intresserar oss för här. $\Psi(r,\theta,\varphi)$ är elektronens vågfunktion i punkten r,θ,φ där de sfäriska koordinaterna är relativt kärnan (origo).

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi(r,\theta,\varphi)+V(r,\theta,\varphi)\Psi(r,\theta,\varphi)=E\cdot\Psi(r,\theta,\varphi)$$

Även denna ekvation kan vi dela upp eftersom det visar sig att man kan separera variablerna: $\Psi(r,\theta,\varphi) = P(r)/r\cdot Y(\theta,\varphi)$. Vi skall till att börja med endast studera $P(r)$.

När vi delar SE för r, θ och φ får vi följande ekvation för $P(r)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}P''(r)+v_r(r)P(r)=EP(r)$$

där vi kan se $v_r(r)$ som en effektiv potential:

$$v_r(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot\frac{l(l+1)}{r^2}$$

l = 0, 1, ... är banimpulskvanttalet. För varje l vi sätter in får vi en uppsättning lösningar med tillhörande energier. När en elektron följer en viss sannolikhetsfördelning Ψ^2, säger vi att den finns i *orbitalen* Ψ. För atomer har man infört beteckningarna s, p, d, f, g ... för l = 0, 1, 2, 3, 4 ... . T.e.x kallas orbitalen med n = 2, l = 1 för 2p. När vi skall lösa denna ekvation numeriskt behöver vi ändra om axelindelningen. Istället för en linjär sådan använder vi en exponentiell:

$$r_0=0,\quad r_i=e^{(\ln L+8)\frac{i-1}{N-1}-8}$$

Lämpligt L kan vara 100. Om en vågfunktion inte planar ut mot noll utan snabbt tvingas ned till noll vid L så har man satt L för litet i programmet för att passa den vågfunktionen.

När man känner $P(r)$ kan man beräkna sannolikheten att elektronen finns vid en viss radie, $p(r)$:

$$dr \cdot p(r) = dr \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left(\frac{P(r)}{r}Y(\theta,\varphi)\right)^2 \cdot r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \Rightarrow p(r) \propto P(r)$$

Att illustrera sannolikhetsfördelningen för elektronen i hela rymden är svårt eftersom det skulle krävas en fyrdimensionell bild. Genom att klicka på "Show 3D orbitals" kan du få se försök till en illustration. I figurerna till höger kan man få se de vanligt förekommande polära bilderna. De är helt enkelt en polär bild över $Y(\theta,\varphi)$. I den kan man t.ex. se att p-orbitaler är riktade längs en axel. Figurerna har dock vissa nackdelar. T.ex. kommer 2p och 3p att se likadana ut fast de inte är det. Som ett kompliment finns figuren upptill. I den har orbitalen skurits mitt itu längs xy-planet och man se sannolikheten att hitta elektronen i punkten $(x,y,0)$.

Saker att tänka igenom:

- Rita $P(r)$ och jämför med de analytiska lösningarna.
- Finns det degenererade tillstånd i väteatomen?
- Hur stämmer $P(r)$ med Bohrs atommodell?
- För orbitalen 2s är $\Psi_{2s}(r = 2) = 0$. Hur förklarar du att elektronen ändå kan ta sig från $r < 2$ till $r > 2$?

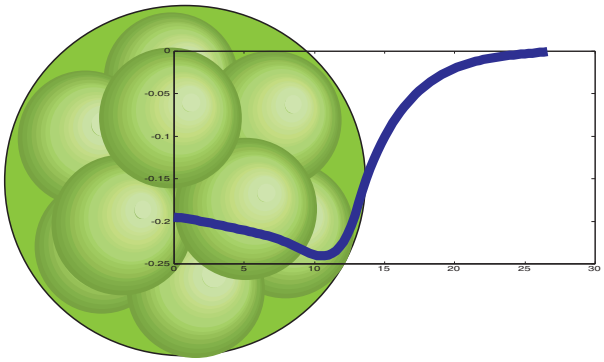
Stabilitet i Na_{40}

Ett metallkluster är ett antal metallatomer som har klumpat ihop sig m.h.a. metallbindningar. Na_{40} har 40 kärnor, 400 inre elektroner och 40 valenselektroner. Om man skulle lösa SE för Na_{40} blir det en differentialekvation med 1440 koordinater.

För att kunna beräkna hur stabila dessa kluster är beroende på hur många atomer som ingår förenklar man ibland situationen m.h.a. *jelliummodellen*.

Ett Na_{40}-kluster kan delas upp i positiva joner och valenselektroner enligt $Na_{40} = 40\ Na^+ + 40\ e^-$. De 40 positiva jonerna, som består av 11 protoner och 10 elektroner vardera, smetas ut i en sfär som i diameter skall motsvara klustret. Det blir alltså en sfär med +40 elementarladdningar jämnt fördelade över hela volymen. Vi kan sedan beräkna en potential som en valenselektron skulle uppleva om den befann sig inne i klustret och växelverkade med den utsmetade plusladdningen och de övriga 39 valenselektronerna.

Denna potential är ritad i figuren nedan (r uttryckt i atomära längdenheter och $v_r(r)$ i hartree) och den använder vi i SE. Vi får på så sätt fram en uppsättning orbitaler med motsvarande energier som resultat.



Schrödingerekvationen för en valenselektron är

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}P''(r)+\left\{v_r(r)+\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot\frac{l(l-1)}{r^2}\right\}P(r)=EP(r)$$

där $v_r(r)$ är den funktion som är ritad i figuren. I denna uppgift finns inte potentialen som funktionsuttryck utan i form av ett antal datapunkter som programmet läser in. Problemet är nu väldigt likt det för väteatomen. T.ex. får man som för väteatomen flera orbitaler med $l = 1$ och i varje orbital får det plats två valenselektroner.

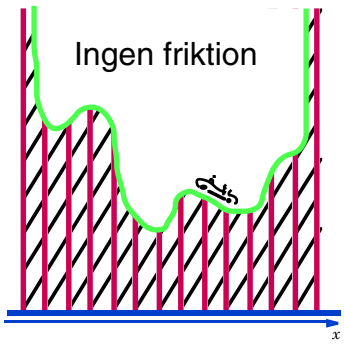
Detta skall vara med i uppsatsen:

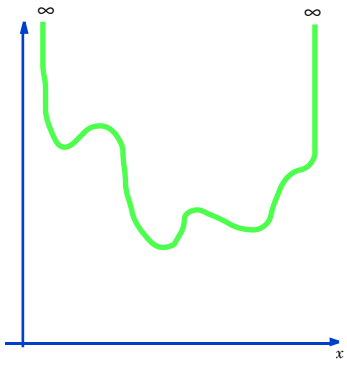
- Rita ett energinivådiagram för de 40 valenselektronerna.
- Om antalet valenselektroner precis fyller en energinivå så blir det klustret extra stabilt. Hur många elektroner behövs för att fylla den lägsta energinivån, den lägsta plus den nästa lägsta, osv.? Dessa tal brukar kallas magiska tal. Är 40 ett magiskt tal för natriumkluster?

Appendix: Sannolikhetsfördelningar i klassisk- och kvantmekanik

Vi har sett Ψ^2 som sannolikhetsfördelningen för en partikel och inte brytt oss om hur en partikel egentligen rör sig. I klassisk mekanik kan vi också studera sannolikhetsfördelningar för partiklar. Dessa skulle vi kunna använda för att se skillnader men också likheter mellan klassiska och kvantmekaniska beräkningar.

För en klassisk partikel är det naturligt att tänka sig att sannolikheten för en partikel att vara vid en position x är liten om dess hastighet i x är hög. Då försvinner den ju snabbt därifrån.





En endimensionell, klassisk berg-och-dalbana

För att studera denna berg-och-dalbana behöver man veta hur banan ser ut och vilken massa det är på vagnen.

1) Energikonservering

Formeln för energikonservering är

$$T(x)+V(x)=E_{tot}$$

Om vi vet eller bestämmer E_{tot} kan vi beräkna farten

$$v(x)=\sqrt{2\left(E_{tot}-V(x)\right)/m}$$

Sannolikheten att hitta vagnen vid x är

$$P(x)\propto 1/v(x)$$

På ställen där $E_{tot} < V(x)$ kan inte vagnen finnas. Dessa ställen kallas "klassiskt förbjudna" områden.

2) Tidsberoende

Nu kan vi fortsätta och studera vad som händer när tiden går. Om vi säger att vid $t = t_0$ är $x(t_0) = x_0$ och $v(t_0) = v_0$ så kan vi med Newtons ekvation beräkna $x(t)$ och $v(t)$ för alla t.

En kvantmekanisk partikel i en endimensionell potential

För att studera denna partikel behöver man veta hur potentialen ser ut och vilken massa det är på partikeln.

1) Energikonservering

Formeln för energikonservering är SE

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+V(x)\Psi(x)=E_{tot}\Psi(x)$$

Skillnad 1: Partikeln kan inte ha vilken E_{tot} som helst. De värden som är tillåtna får vi ur SE.

Skillnad 2: Sannolikheten att hitta partikeln vid x kan inte beräknas ur farten. Istället fås $P(x)$ ur SE enligt

$$P(x)\propto\Psi^2(x)$$

Men ju större E_{tot} desto mer närmar sig $P(x)$ den klassiska funktionen av farten.

Skillnad 3: På ställen där $E_{tot} < V(x)$ kan partikeln trots allt finnas. Men om $V(x) = \infty$ kan den inte finnas där.

2) Tidsberoende

Här ger oss den tidsoberoende SE oss ingen information.