ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 3
Κβαντική Θεωρία

Δημήτρης Κονταρίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ
   P.W. Atkins, J. De Paula
   (Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

2. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ
   Στέφανος Τραχανάς
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

3. PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach
   D.A. McQuarrie, J.D. Simon
   University Science Books, Sausalito, California, 1997

4. PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2nd Edition
   H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
   John Wiley & Sons, Inc., 2000

ΜΕΡΟΣ 2ο

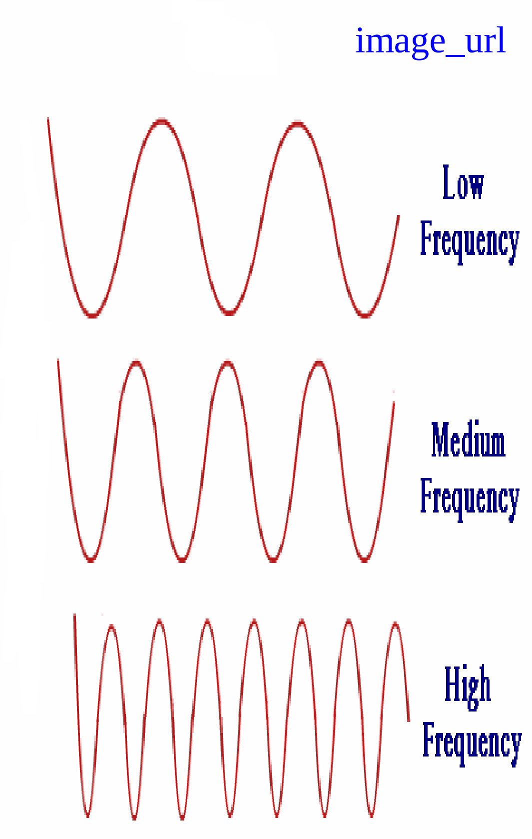
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Κύματα και Κυματικές Εξισώσεις

Κύματα

Τα κύματα είναι διαταραχές, οι οποίες διαδίδονται στο χώρο με πεπερασμένη ταχύτητα.

Τα κύματα μπορούν να περιγραφούν από μια κυματική συνάρτηση, δηλαδή μια διαφορική εξίσωση η οποία περιγράφει την κίνηση του κύματος στο χώρο και το χρόνο.



Τα αρμονικά κύματα είναι κύματα των οποίων η μετατόπιση μπορεί να εκφραστεί με ημιτονοειδείς ή συνημιτονοειδείς συναρτήσεις.

Οι έννοιες αυτές χρησιμοποιούνται στην Κλασική Φυσική για την περιγραφή του κυματικού χαρακτήρα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

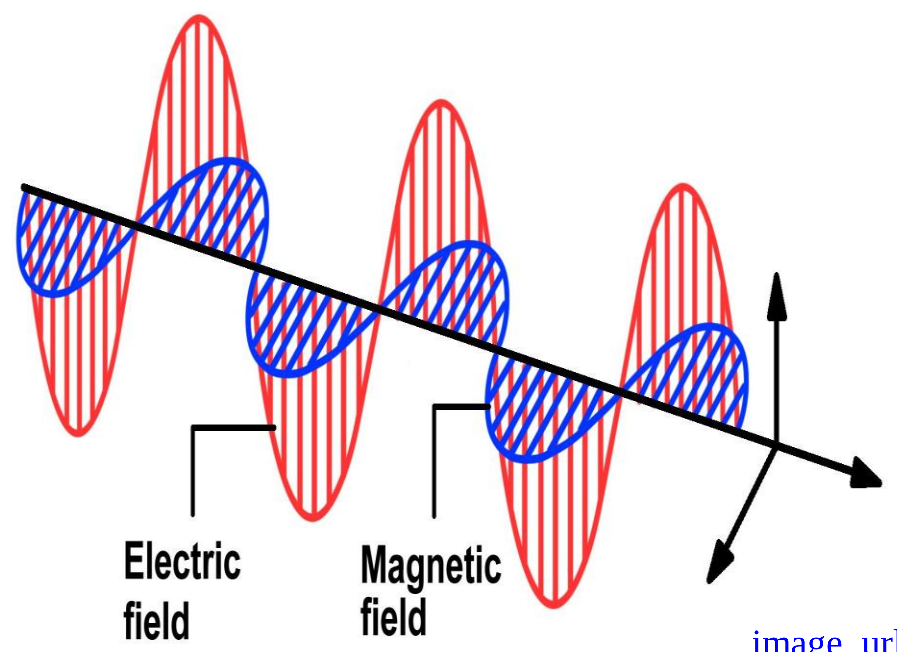
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να κατανοηθεί με τη θεώρηση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, μιας ταλαντούμενης ηλεκτρικής και μαγνητικής διαταραχής η οποία διαδίδεται στο χώρο με τη μορφή αρμονικού κύματος.

Ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

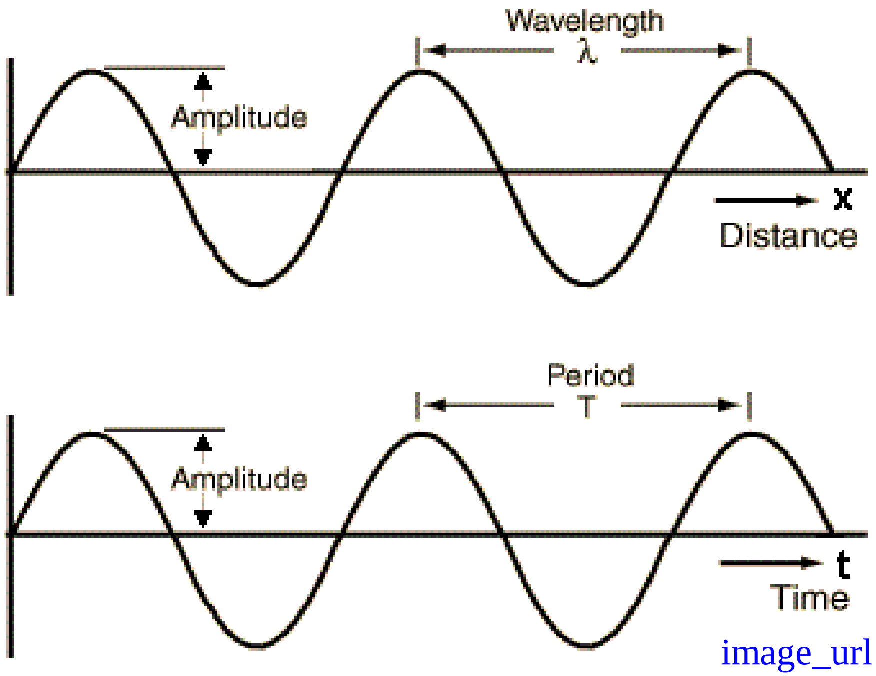
Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο διαδίδεται στο κενό με σταθερή ταχύτητα, την ταχύτητα του φωτός.

$$c \approx 3 \times 10^{8}\, m\, s^{-1}$$

Αποτελείται από δύο συνιστώσες, το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο επενεργεί σε φορτισμένα σωματίδια (στάσιμα ή κινούμενα), και το μαγνητικό πεδίο, το οποίο επενεργεί μόνο σε κινούμενα φορτισμένα σωματίδια.



image_url



image_url

Παράσταση μονοχρωματικής δέσμης, πολωμένης σε επίπεδο

Χαρακτηριστικά Η/Μ ακτινοβολίας

Πλάτος, A, του ημιτονικού κύματος είναι το μήκος του ηλεκτρικού διανύσματος στο μέγιστο του κύματος.

Περίοδος, p, είναι ο χρόνος μεταξύ δύο μεγίστων ή ελαχίστων (s).

Συχνότητα, ν, είναι ο αριθμός των ταλαντώσεων του πεδίου ανά sec (Hz).

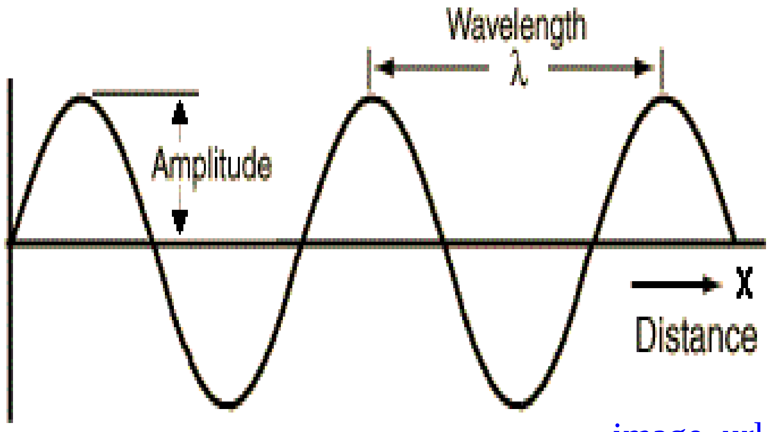
Μήκος κύματος, λ, είναι η γραμμική απόσταση μεταξύ δύο ισοδύναμων σημείων σε συνεχόμενα κύματα.

Η **ταχύτητα διάδοσης**, c, ορίζεται ως:

$$c = \lambda \nu$$

Κυματαριθμός είναι ο αριθμός των μηκών κύματος ανά μονάδα μήκους (cm^{-1})

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$



image_url

Κυματικές εξισώσεις

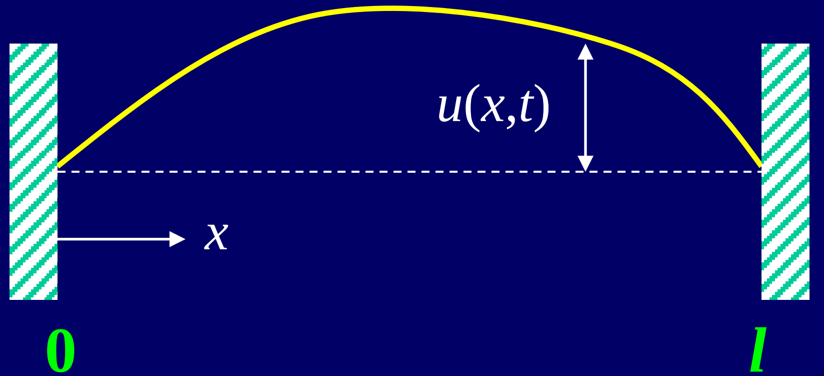
Στην κλασική φυσική, οι κυματικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για την περιγραφή διαφόρων κυματικών φαινομένων, όπως η ταλάντωση μιας παλλόμενης χορδής, η δόνηση μιας μεμβράνης τυμπάνου, η κίνηση των ωκεάνιων και των ακουστικών κυμάτων, κ.λ.

Στην περίπτωση μιας παλλόμενης χορδής, το πλάτος της δόνησης, $u(x,t)$ στο σημείο x και σε χρόνο t ικανοποιεί την εξίσωση:
(*υ* είναι η ταχύτητα διάδοσης της διαταραχής)

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\upsilon^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

Πρόκειται για μια γραμμική μερική διαφορική εξίσωση, η οποία μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο των χωριζόμενων μεταβλητών.

Οι συνοριακές συνθήκες είναι $u(0,t)=0$ και $u(l,t)=0$ για κάθε t.



Παλλόμενη χορδή με σταθερά άκρα στα σημεία $x=0$ και $x=l$.

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

Σύμφωνα με τη **μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών**, υποθέτουμε ότι η συνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως: $u(x,t) = X(x)\cdot T(t)$.

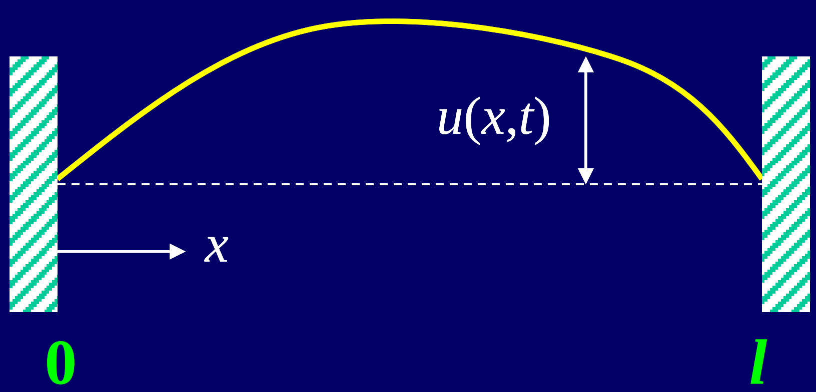
$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\upsilon^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση και διαιρώντας με $X(x)\cdot T(t)$, προκύπτει ότι:

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = \frac{1}{\upsilon^2 T(t)}\frac{d^2T(t)}{dt^2}$$

Το αριστερό μέρος της εξίσωσης είναι συνάρτηση μόνο του x ενώ το δεξιό μόνο του t, δύο **ανεξάρτητων** μεταξύ τους μεταβλητών.

Η εξίσωση επαληθεύεται μόνο όταν οι δύο όροι της είναι ίσοι με την ίδια σταθερά, έστω K (**σταθερά χωρισμού**).



$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = K$$

$$\frac{1}{\upsilon^2 T(t)}\frac{d^2T(t)}{dt^2} = K$$

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}=K \Rightarrow \frac{d^2X(x)}{dx^2}-K\,X(x)=0$$

$$\frac{1}{\upsilon^2T(t)}\frac{d^2T(t)}{dt^2}=K \Rightarrow \frac{d^2T(t)}{dt^2}-K\,\upsilon^2T(t)=0$$

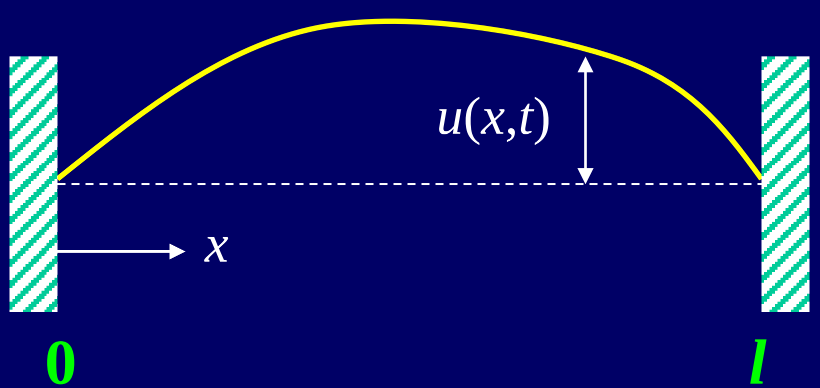
Συνοριακές συνθήκες

$$u(0,t)=X(0)T(t)=0$$

$$u(l,t)=X(l)T(t)=0$$

Επομένως, το πρόβλημα ανάγεται στη λύση των δύο παραπάνω *γραμμικών διαφορικών εξισώσεων με σταθερούς συντελεστές*.

Η σταθερά *K*, η οποία πρέπει να υπολογιστεί, μπορεί να είναι θετική, αρνητική ή ίση με μηδέν.



Τρεις υποπεριπτώσεις:

(Α) $K=0$

(Β) $K>0$ $\quad K=k^2$

(Γ) $K<0$ $\quad K=-\beta^2$

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

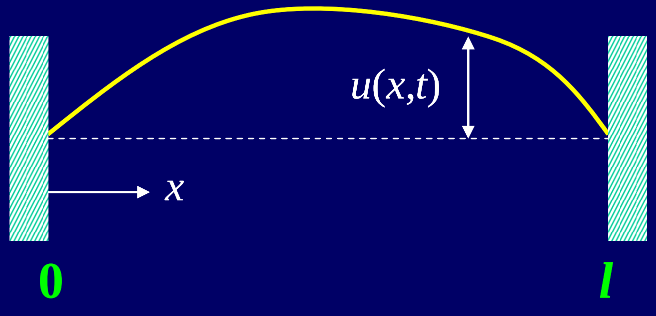
$$\frac{d^2X(x)}{dx^2} - K\,X(x) = 0$$

$$\frac{d^2T(t)}{dt^2} - K\upsilon^2 T(t) = 0$$

Συνοριακές συνθήκες

$$u(0,t) = X(0)T(t) = 0$$

$$u(l,t) = X(l)T(t) = 0$$



(A) K=0

Οι δύο εξισώσεις ολοκληρώνονται άμεσα, και οι λύσεις είναι οι:

$$X(x) = a_1 x + b_1 \quad \text{και} \quad T(t) = a_2 t + b_2$$

Οι σταθερές μπορούν να υπολογιστούν με χρήση των συνοριακών συνθηκών.

Επειδή η $T(t)$ δε μπορεί να μηδενίζεται για κάθε t, πρέπει $X(0)=0$ και $X(l)=0$.

Για να συμβαίνει αυτό, πρέπει $a_1=b_1=0$.

Επομένως, για K=0, παίρνουμε την (τετριμμένη) λύση $u(x,t)=0$ για κάθε x, η οποία δεν είναι ενδιαφέρουσα από φυσικής άποψης και, επομένως, απορρίπτεται.

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

(B) $K > 0$

Οι δύο εξισώσεις είναι της διπλανής μορφής, όπου k είναι πραγματικός αριθμός:

$$\frac{d^2y}{dx^2} - k^2 y(x) = 0$$

Η εμπειρία δείχνει ότι **όλες** οι λύσεις *γραμμικών διαφορικών εξισώσεων με σταθερούς συντελεστές* που ο δεξιός όρος της εξίσωσης είναι **μηδέν**, είναι της μορφής:

$$y(x) = e^{ax}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση, προκύπτει ότι:

$$a^2 y(x) - k^2 y(x) = 0 \Rightarrow \left(a^2 - k^2\right) y(x) = 0 \Rightarrow a = \pm k$$

Επομένως, οι δύο λύσεις της εξίσωσης είναι οι: $y(x) = e^{\pm kx}$

Αποδεικνύεται εύκολα ότι λύση είναι και η: $y(x) = c_1 e^{kx} + c_2 e^{-kx}$

η οποία αποτελεί και τη **γενική λύση** όλων των διαφορικών εξισώσεων της παραπάνω μορφής.

Και στην περίπτωση αυτή, οι συνοριακές συνθήκες ικανοποιούνται **μόνο όταν** $c_1 = c_2 = 0$. Για άλλη μια φορά, **υπάρχουν μόνο τετριμμένες λύσεις**.

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

(Γ) $K < 0$

Θέτουμε $K=-\beta^2$, όπου β πραγματικός, οπότε το K είναι αρνητικός αριθμός. Η χωρική εξίσωση γίνεται:

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2}+\beta^2X(x)=0$$

Αντικαθιστώντας τη διπλανή σχέση στην εξίσωση, προκύπτει ότι το a είναι φανταστικός αριθμός:

$$X(x)=e^{ax}$$

$$a^2X(x)+\beta^2X(x)=0 \Rightarrow \left(a^2+\beta^2\right)X(x)=0 \Rightarrow a=\pm i\beta$$

Επομένως, οι δύο λύσεις της εξίσωσης είναι οι: $X(x)=e^{\pm i\beta x}$

και γενική λύση είναι και η: $X(x)=c_1e^{i\beta x}+c_2e^{-i\beta x}$

Από τον τύπο του *Euler* προκύπτει εύκολα ότι η γενική λύση μπορεί να γραφτεί στην ισοδύναμη μορφή:

$$e^{\pm i\theta}=\cos\theta\pm i\sin\theta$$

$$X(x)=\left(c_1+c_2\right)\cos\beta x+\left(ic_1-ic_2\right)\sin\beta x$$

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

(Γ) $K<0$ λύση χωρικής εξίσωσης $X(x) = A\cos\beta x + B\sin\beta x$

Συνοριακές συνθήκες

$X(0)=0$ $\quad A\cos(0)+B\sin(0)=0 \Rightarrow A=0$

$X(l)=0$ $\quad B\sin(\beta l)=0 \Rightarrow \sin(\beta l)=0 \Rightarrow \beta l = n\pi \qquad n=1,2,3,\ldots$

(Οι λύσεις B=0, και n=0 είναι τετριμμένες και δε λαμβάνονται υπόψη).

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η λύση της χωρικής εξίσωσης είναι η:

$$X(t) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad n=1,2,3,\ldots$$

Κυματικές εξισώσεις – Παλλόμενη χορδή

(Γ) $K < 0$ λύση χωρικής εξίσωσης $X(x) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$ $n = 1, 2, 3, \ldots$

Πρέπει τώρα να επιλυθεί η χρονική εξίσωση, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τη λύση της χωρικής εξίσωσης.

Θέτοντας $\omega_n = \beta\upsilon = \frac{n\pi\upsilon}{l}$

και εργαζόμενοι όπως προηγουμένως, φτάνουμε στη γενική λύση της χρονικής εξίσωσης:

$$T(t) = D\cos\omega_n t + E\sin\omega_n t$$

$$\frac{d^2T(t)}{dt^2} + \beta^2\upsilon^2 T(t) = 0$$

$$\beta = n\pi / l$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η λύση της κυματικής εξίσωσης είναι η:

$$u(x,t) = X(x)T(t) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\left(D\cos\omega_n t + E\sin\omega_n t\right) \Rightarrow$$

$$u(x,t) = \left(F\cos\omega_n t + G\sin\omega_n t\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

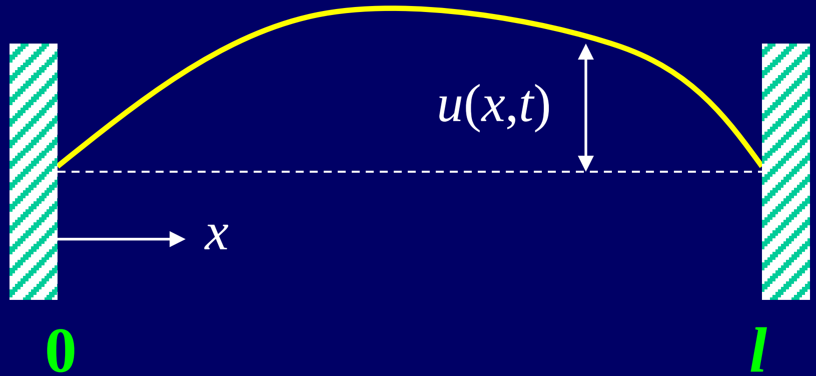
Κυματικές εξισώσεις

Εφόσον οι $u_n(x,t)$ (n=1,2,…) είναι λύσεις της εξίσωσης, λύση θα αποτελεί και κάθε συνάρτηση που προκύπτει από το άθροισμα δύο ή περισσοτέρων από αυτές τις συναρτήσεις.

Επομένως, η **γενική λύση** της (μονοδιάστατης) κυματικής εξίσωσης είναι η:

$$u_n(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\left(F_n\cos\omega_n t+G_n\sin\omega_n t\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad n=1,2,\ldots$$

Επομένως, ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο χτυπάμε μια χορδή, η ταλάντωσή της με το χρόνο θα περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση.



$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}=\frac{1}{\upsilon^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

Κυματοσυνάρτηση – Κανονικές καταστάσεις

$$u_n(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\left(F_n\cos\omega_n t+G_n\sin\omega_n t\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad n=1,2,\ldots$$

Η παράσταση $F\cos\omega t+G\sin\omega t$

μπορεί να γραφτεί στην ισοδύναμη μορφή $A\cos\left(\omega t+\phi\right)$

όπου *A* (πλάτος κύματος) και *φ* (γωνία φάσης) είναι σταθερές που εξαρτώνται από τα *F* και *G*.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση, η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$u(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos\left(\omega_n t+\phi_n\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)=\sum_{n=1}^{\infty}u_n(x,t) \qquad n=1,2,\ldots$$

Κάθε μια από τις συναρτήσεις $u_n(x,t)$ ονομάζεται κανονική κατάσταση, και η εξάρτησή της από το χρόνο αναπαριστά αρμονική κίνηση με συχνότητα:

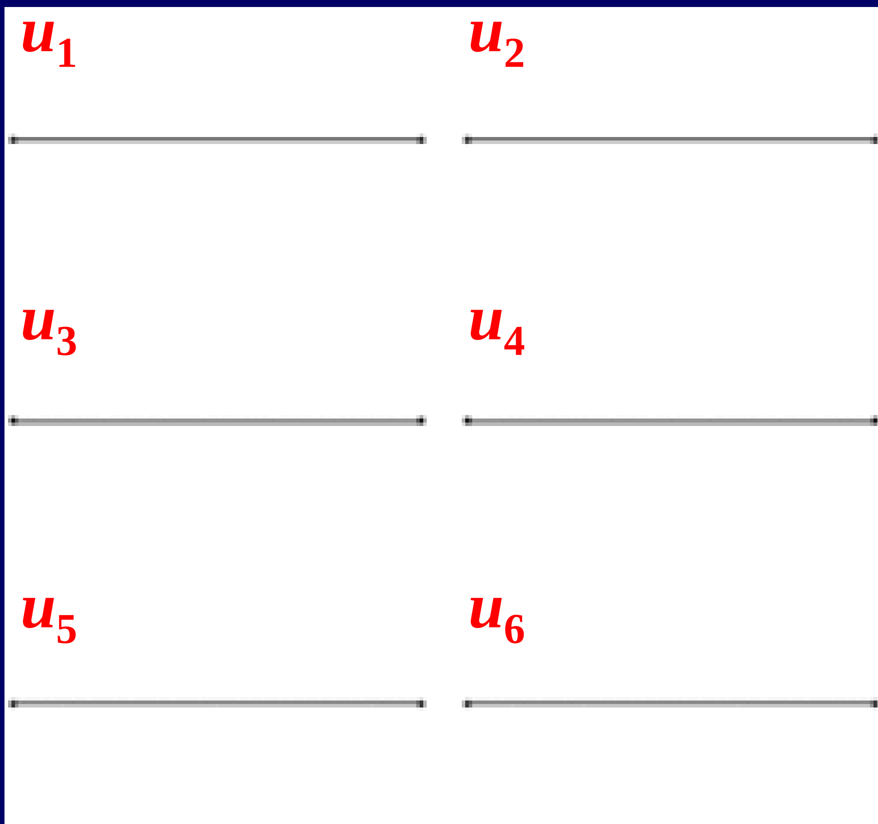
$$\nu_n=\frac{\omega_n}{2\pi}=\frac{\beta\upsilon}{2\pi}=\frac{n\pi\upsilon/l}{2\pi}\Rightarrow\nu_n=\frac{\upsilon n}{2l} \qquad n=1,2,\ldots$$

Κυματοσυνάρτηση – Κανονικές καταστάσεις

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t)$$

$$\nu_n = \frac{\upsilon n}{2l}$$

$$n = 1, 2, \ldots$$



Στάσιμα κύματα σε παλλόμενη χορδή. Θεμελιώδης κατάσταση και οι 5 πρώτες υπέρτονες (overtones)

n	ν_n	
1	$\frac{1}{2}\left(\frac{\upsilon}{l}\right)$	1η αρμονική (θεμελιώδης)
2	$\frac{\upsilon}{l}$	2η αρμονική (1η υπέρτονη)
3	$\frac{3}{2}\left(\frac{\upsilon}{l}\right)$	3η αρμονική (2η υπέρτονη)
…		

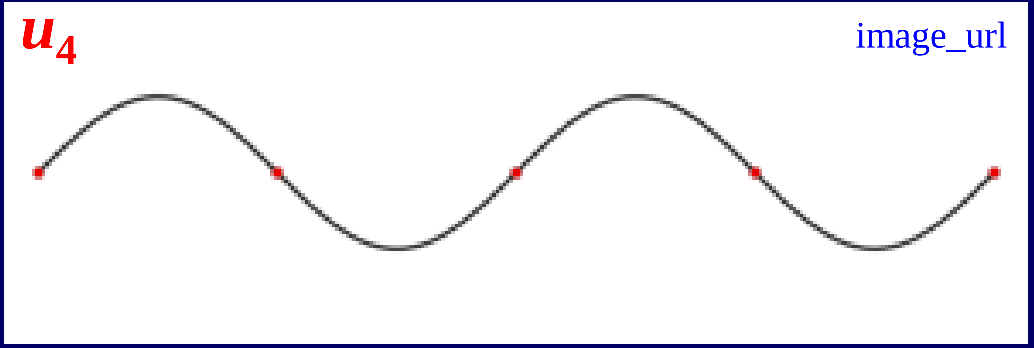
Κυματοσυνάρτηση – Κανονικές καταστάσεις

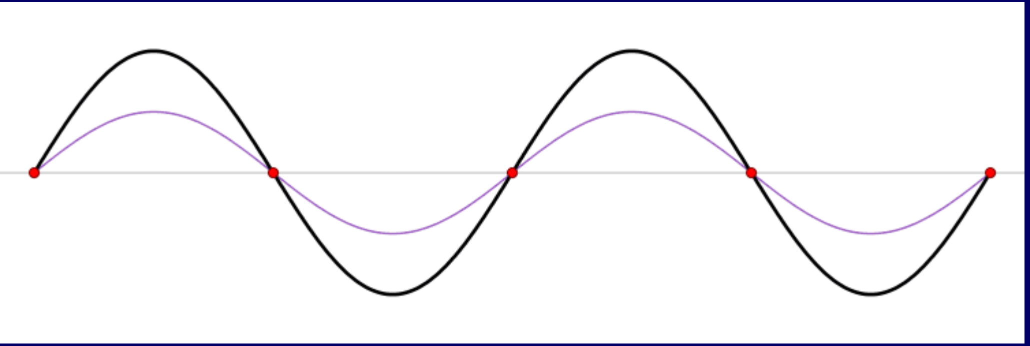
$$u(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos\left(\omega_n t+\phi_n\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)=\sum_{n=1}^{\infty}u_n(x,t)\qquad \nu_n=\frac{\upsilon n}{2l}$$

$$n=1,2,\ldots$$

Οι κανονικές καταστάσεις μιας παλλόμενης χορδής αναπαριστούν στάσιμα κύματα στα οποία κάποια σημεία δε μεταβάλλονται με το χρόνο.

Τα σημεία αυτά ονομάζονται κόμβοι, και ο αριθμός τους είναι ίσος με n-1.





Τα στάσιμα κύματα σχηματίζονται από την υπέρθεση δύο κυμάτων, τα οποία κινούνται σε αντίθετες διευθύνσεις.

Στάσιμο κύμα. Τα κόκκινα σημεία δείχνουν τους κόμβους του κύματος

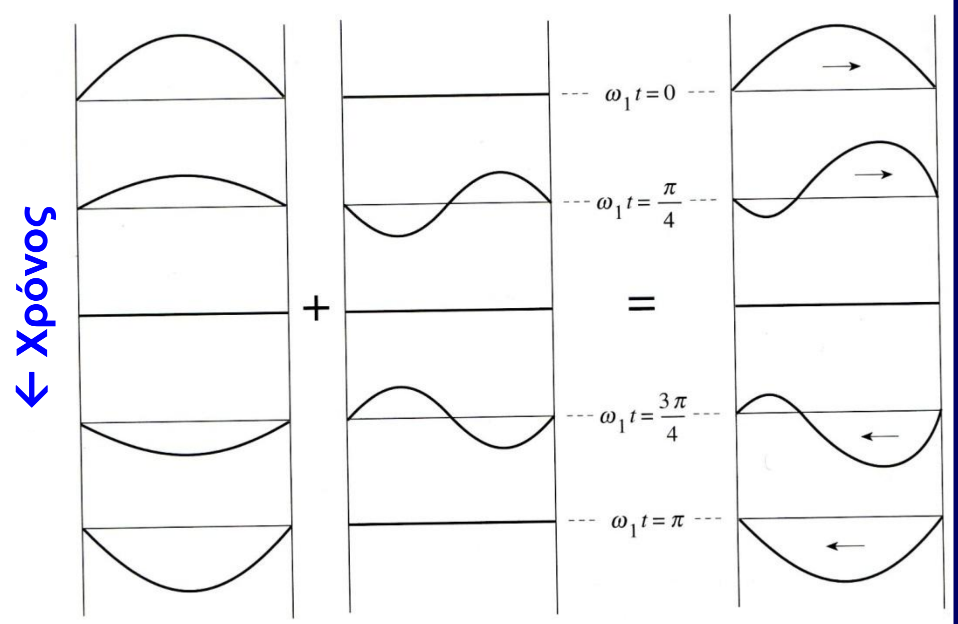
Κυματοσυνάρτηση – Τρέχοντα κύματα

Έστω η απλή περίπτωση όπου το $u_n(x,t)$ αποτελείται μόνο από τις δύο πρώτες αρμονικές, και η κυματοσυνάρτηση έχει τη μορφή:

$$u(x,t) = \cos\omega_1 t \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) + \frac{1}{2}\cos\left(\omega_2 t + \frac{\pi}{2}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right)$$

Αν και κάθε μια από τις 2 αρμονικές είναι στάσιμο κύμα (αριστερά) η υπέρθεσή τους είναι ένα τρέχον κύμα (δεξιά).

Γενικά, *κάθε κυματική κίνηση, όσο περίπλοκη και να είναι, μπορεί να αναλυθεί σε άθροισμα (υπέρθεση) κανονικών καταστάσεων*.



$u_1(x,t)$ 1η αρμονική

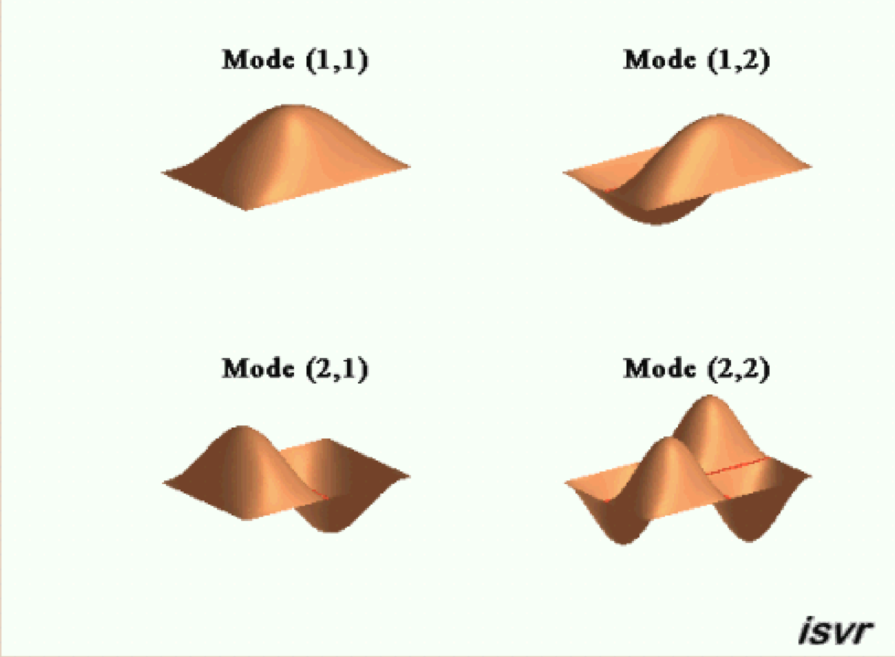
$u_2(x,t)$ 2η αρμονική

$u_1(x,t)+u_2(x,t)$ Άθροισμα των δύο αρμονικών

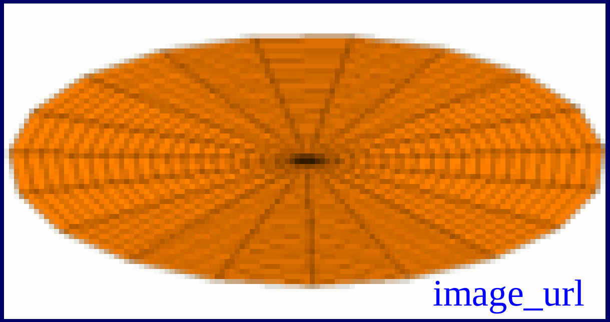
Κυματοσυνάρτηση – Δύο διαστάσεις

Η κυματική εξίσωση για δύο (ή τρεις) διαστάσεις μπορεί να επιλυθεί με παρόμοιο τρόπο.

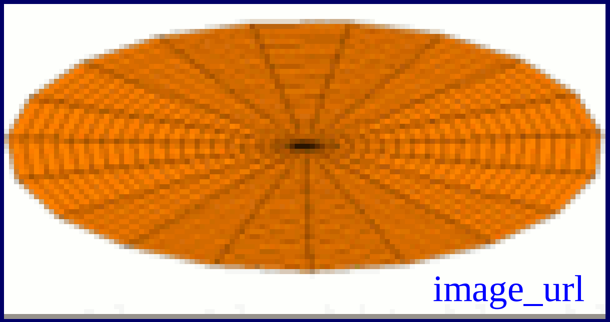
Στην περίπτωση αυτή η κυματοσυνάρτηση χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη κομβικών γραμμών (ή κομβικών επιπέδων).



Θεμελιώδης κατάσταση



Κατάσταση με 2 κομβικές γραμμές



Διδιάστατα στάσιμα κύματα: παραλληλόγραμμη μεμβράνη και δίσκος

Η Δυναμική των Μικροσκοπικών Συστημάτων

Η εξίσωση Schrödinger

Η κβαντική μηχανική λαμβάνει υπόψη το **δυϊσμό** σωματιδίου-κύματος προτείνοντας ότι ένα σωματίδιο δεν κινείται σε δεδομένη τροχιά αλλά διαδίδεται στο χώρο με τη μορφή κύματος.

Η μαθηματική αναπαράσταση του κύματος, η οποία στην κβαντική μηχανική αντικαθιστά την κλασική έννοια της τροχιάς, ονομάζεται **κυματοσυνάρτηση**, ψ.

Το 1926, ο αυστριακός φυσικός Ervin Schrödinger πρότεινε μια εξίσωση για την εύρεση της κυματοσυνάρτησης **κάθε συστήματος**.

Για σωματίδιο μάζας m με ενέργεια E, οποίο κινείται σε μία διάσταση, x, η **ανεξάρτητη από το χρόνο** εξίσωση Schrödinger είναι η:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}}_{\text{Κινητική ενέργεια}}+\underbrace{\boxed{V(x)}}_{\text{Δυναμική ενέργεια στο σημείο } x}\psi=\underbrace{E}_{\text{Ολική ενέργεια}}\psi$$

$$\hbar=\frac{h}{2\pi}=1,05457\times10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$$

Ανηγμένη σταθερά του Planck

Η εξίσωση Schrödinger

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να γραφεί με πολλούς τρόπους, π.χ. για περισσότερες διαστάσεις ή με εισαγωγή της εξάρτησης από το χρόνο.

Μονοδιάστατα συστήματα

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

Τρισδιάστατα συστήματα

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi \qquad \nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Γενική περίπτωση

$$H\psi=E\psi$$

$$\boxed{H=-\frac{h^2}{2m}\nabla^2+V}$$

Χρονοεξαρτημένη εξίσωση

$$H\psi=i\hbar\frac{d\psi}{dt}$$

Χαμιλτονιανός τελεστής

Η εξίσωση Schrödinger

Τρισδιάστατα συστήματα

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \qquad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

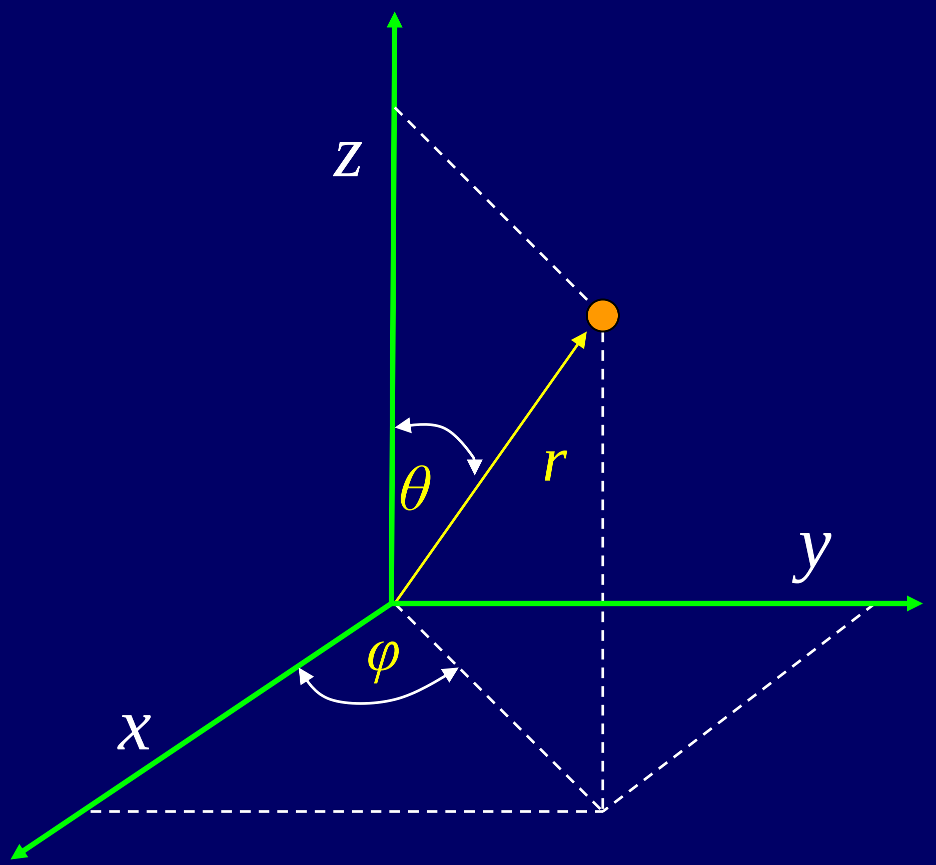
Για συστήματα με σφαιρική συμμετρία, είναι πιο βολικό να χρησιμοποιούμε σφαιρικές συντεταγμένες.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 \qquad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

Σφαιρικές συντεταγμένες



Η θέση ενός σημείου στον τρισδιάστατο χώρο μπορεί να καθοριστεί με τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z.

Για τον ίδιο σκοπό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι σφαιρικές πολικές συντεταγμένες r, θ, φ.

Οι καρτεσιανές συντεταγμένες μπορεί να αντικατασταθούν από τις σφαιρικές πολικές συντεταγμένες με χρήση των σχέσεων:

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

Η εξίσωση Schrödinger

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να θεωρηθεί ως ένα αξίωμα, όπως οι εξισώσεις κίνησης του Newton.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξαχθεί η σχέση De Broglie για σωματίδιο που κινείται ελεύθερα σε περιοχή σταθερού δυναμικού, V.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=E\psi \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-V\right)\psi=0$$

Μια λύση της διαφορικής αυτής εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

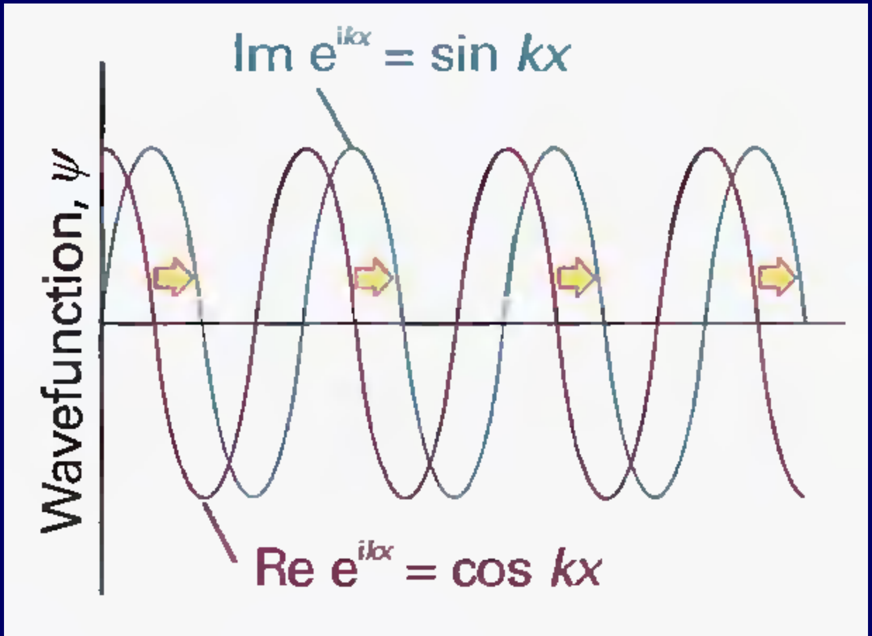
$$\psi=e^{ikx} \qquad k=\left\{\frac{2m\left(E-V\right)}{\hbar^2}\right\}^{1/2}$$

$$\psi=\cos kx+i\sin kx$$

$$e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta$$

Στην κβαντική μηχανική, μια κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τη χωρική κατανομή ενός σωματιδίου είναι μιγαδική εάν το σωματίδιο κινείται.

Η εξίσωση Schrödinger



Το **φανταστικό** μέρος του ψ είναι μετατοπισμένο προς τη διεύθυνση της κίνησης του σωματιδίου.

Τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος του ψ «υπάρχουν». Η μιγαδική μορφή χρησιμοποιείται για την **αναπαράσταση** της κίνησης του σωματιδίου, την οποία περιγράφει η κυματοσυνάρτηση.

$$\psi = e^{ikx}$$

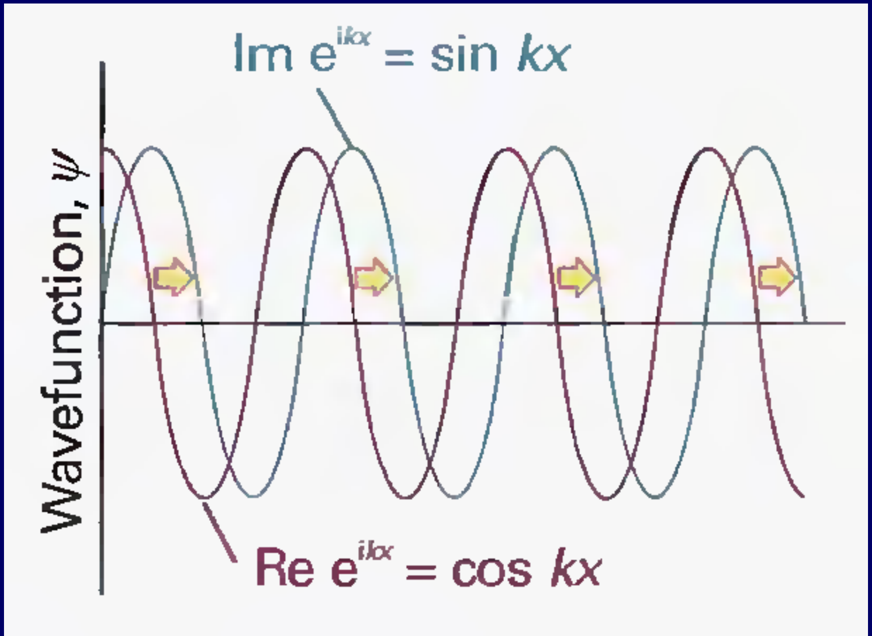
$$k = \left\{ \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \right\}^{1/2}$$

$$\psi = \cos kx + i \sin kx$$

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$$

Στην κβαντική μηχανική, μια κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τη χωρική κατανομή ενός σωματιδίου είναι **μιγαδική** εάν το σωματίδιο **κινείται**.

Η εξίσωση Schrödinger



Η τυπική μορφή ενός αρμονικού κύματος είναι:

$$\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

Το coskx (και το sinkx) είναι κύμα με μήκος κύματος:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow \boxed{k = \frac{2\pi}{\lambda}}$$

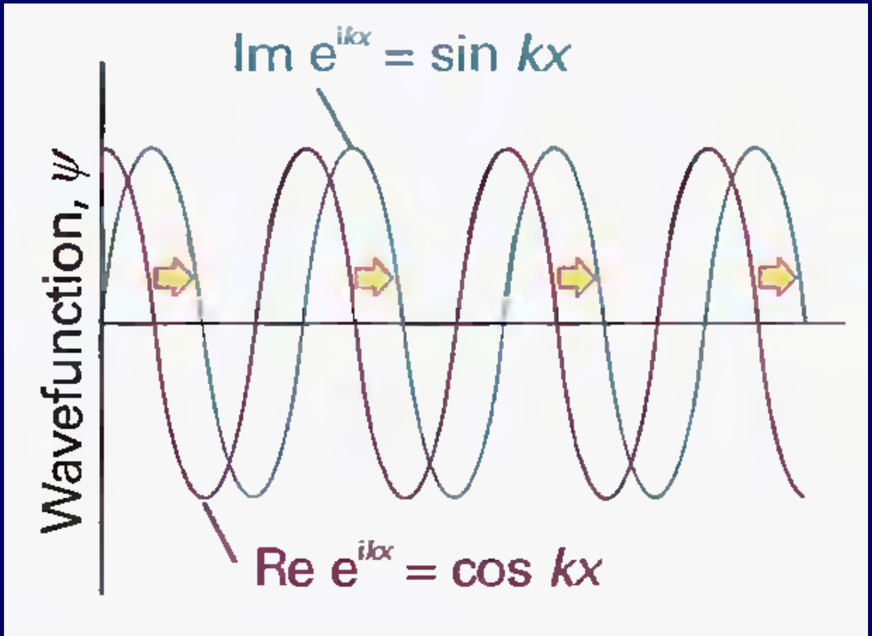
$$\psi = \cos kx + i \sin kx$$

$$k = \left\{\frac{2m\left(\underbrace{E - V}_{E_K}\right)}{\hbar^2}\right\}^{1/2} = \left(\frac{2mE_K}{\hbar^2}\right)^{1/2} \Rightarrow E_K = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

$$E_K = \frac{p^2}{2m}$$

$$\boxed{p = k\hbar}$$

Η εξίσωση Schrödinger



$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \times \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \boxed{p = \frac{h}{\lambda}}$$

Εξίσωση de Broglie

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow \boxed{k = \frac{2\pi}{\lambda}}$$

$$\psi = \cos kx + i \sin kx$$

$$E_K = \frac{p^2}{2m}$$

$$k = \left\{ \frac{2m\left(\boxed{E - V}\right)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} = \left(\frac{2mE_K}{\hbar^2} \right)^{1/2} \Rightarrow E_K = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

E$_K$

$$\boxed{p = k\hbar}$$

Κυματοσυνάρτηση: Ερμηνεία Born

Σύμφωνα με την Κβαντική Μηχανική, *μια κυματοσυνάρτηση περιέχει όλες τις δυναμικές πληροφορίες για το σύστημα το οποίο περιγράφει*.

Εδώ, θα επικεντρωθούμε στις πληροφορίες που σχετίζονται με τη θέση ενός σωματιδίου.

Η ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης σε σχέση με τη θέση του σωματιδίου βασίζεται στην υπόθεση του Max Born.

Στην οπτική, το τετράγωνο του πλάτους ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος σε μια περιοχή ερμηνεύεται ως ένταση της ακτινοβολίας.

Κατ' αναλογία, ο Born υπέθεσε πως το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης σε ένα σημείο, είναι ανάλογο της πιθανότητας να βρεθεί το σωματίδιο στην περιοχή γύρω από το σημείο αυτό.

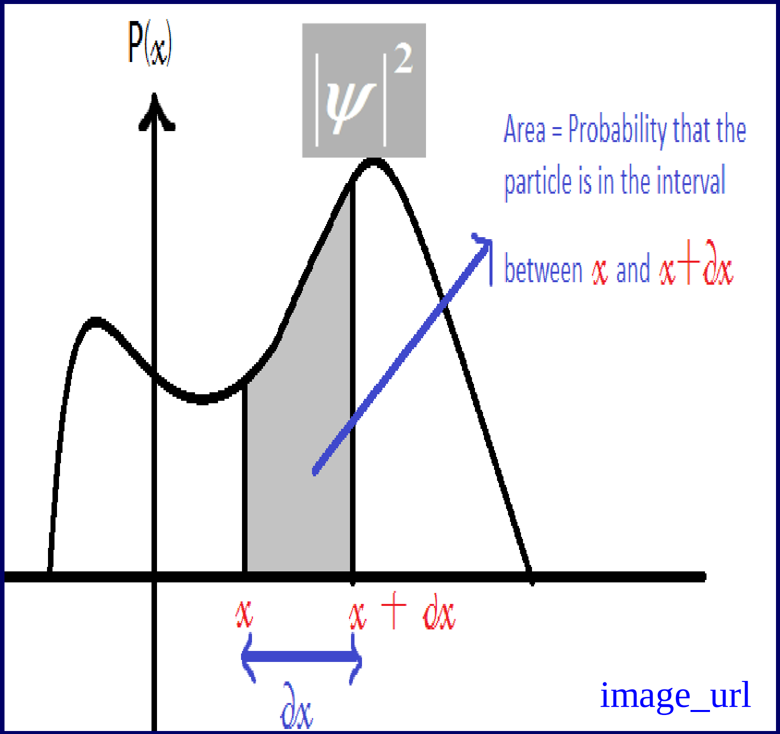
$$|\psi|^2 = \psi^* \psi$$

Υπόθεση Born (μονοδιάστατο σύστημα)

Αν η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου έχει την τιμή ψ σε κάποιο σημείο x, τότε η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο μεταξύ x και $x+dx$ είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$|\psi|^2 \, dx$$

Κυματοσυνάρτηση: Ερμηνεία Born



Η κυματοσυνάρτηση ψ είναι το **πλάτος** της πιθανότητας και το τετράγωνό της $\psi^*\psi$ είναι η **πυκνότητα** πιθανότητας.

Σχόλιο

Για την εύρεση του συζυγούς ενός μιγαδικού αριθμού, αντικαθιστούμε το i με το $-i$. Για παράδειγμα:

$$(e^{ikx})^* = e^{-ikx}$$

Υπόθεση Born (μονοδιάστατο σύστημα)

Αν η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου έχει την τιμή ψ σε κάποιο σημείο x, τότε η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο μεταξύ x και $x+dx$ είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$|\psi|^2 dx$$

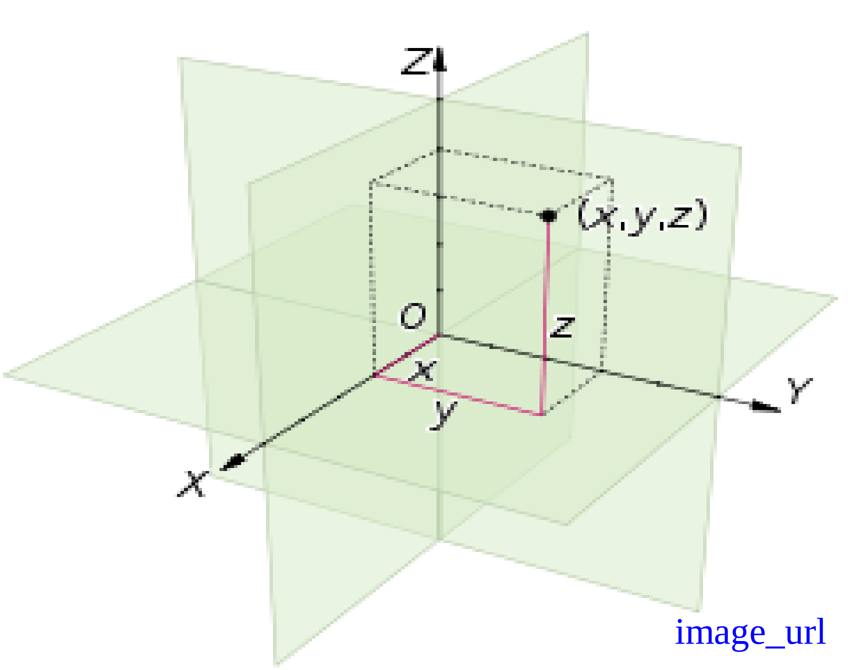
Κυματοσυνάρτηση: Ερμηνεία Born

Για σωματίδιο που κινείται στις τρεις διαστάσεις (π.χ. ηλεκτρόνιο γύρω από τον πυρήνα ατόμου), η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από το σημείο r με συντεταγμένες x, y και z.

Σύμφωνα με την ερμηνεία Born, η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο σε απειροστό όγκο $d\tau$ περί το σημείο r είναι ανάλογη του γινομένου:

$$|\psi|^2 d\tau$$

$$d\tau = dxdydz$$

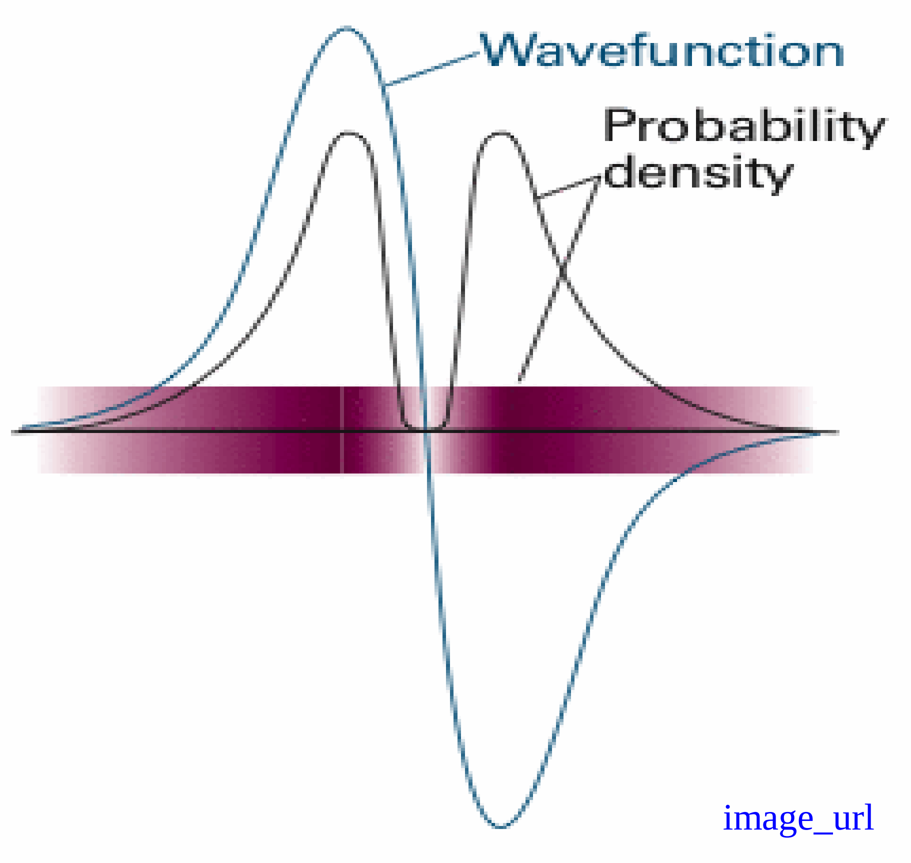


Η ερμηνεία Born έχει το πλεονέκτημα ότι έχει απλή φυσική σημασία και δεν εξαρτάται από το αν η συνάρτηση ψ έχει αρνητικές ή μιγαδικές τιμές.

Αυτό γιατί το $|\psi|^2$ είναι πραγματικός αριθμός και δε λαμβάνει ποτέ αρνητικές τιμές.

Κυματοσυνάρτηση: Ερμηνεία Born

Τόσο οι θετικές όσο και οι αρνητικές τιμές μιας κυματοσυνάρτησης μπορεί να αντιστοιχούν σε μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο σε κάποια θέση.



Σχόλιο

Η ποσότητα $|\psi|^2$ δεν εκφράζει πιθανότητα αλλά *πυκνότητα πιθανότητας* και στον τριδιάστατο χώρο έχει διαστάσεις 1/μήκος^3.

Γίνεται (αδιάστατη) πιθανό-τητα όταν πολλαπλασιαστεί με τον όγκο.

$$|\psi|^2 \, d\tau$$

$$d\tau = dxdydz$$

Κανονικοποίηση

Ένα χαρακτηριστικό της εξίσωσης Schrödinger είναι ότι εάν ψ είναι μια λύση της εξίσωσης, τότε λύσης της θα είναι και η $N\psi$, όπου N οποιαδήποτε σταθερά.

Αυτό είναι προφανές, εφόσον το ψ εμφανίζεται σε κάθε όρο της εξίσωσης.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=E\psi$$

Επομένως, είναι πάντοτε δυνατόν να βρεθεί μια σταθερά κανονικοποίησης, N, τέτοια ώστε η αναλογική σχέση της ερμηνείας Born να γίνει ισότητα.

Η σταθερά κανονικοποίησης μπορεί να προσδιοριστεί σημειώνοντας πως:

(α) για μια κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση $N\psi$, η πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο στην περιοχή dx είναι $(N\psi^*)(N\psi)dx$

(β) Το ολοκλήρωμα της πιθανότητας στο χώρο πρέπει να ισούται με 1.

$$N^2\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\psi dx=1$$

Ολοκληρώσιμες κυματοσυναρτήσεις είναι εκείνες για τις οποίες το ολοκλήρωμα της εξίσωσης αυτής υπάρχει.

Κανονικοποίηση

$$N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1$$

άρα

$$N = \frac{1}{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx\right)^{1/2}}$$

Επομένως, εάν υπολογιστεί το ολοκλήρωμα, μπορεί να βρεθεί η τιμή του N και να κανονικοποιηθεί η κυματοσυνάρτηση.

Από εδώ και πέρα, πάντα θα αναφερόμαστε σε κυματοσυναρτήσεις οι οποίες έχουν κανονικοποιηθεί στη μονάδα.

Θα θεωρούμε δηλαδή ότι το ψ εμπεριέχει παράγοντα ο οποίος βεβαιώνει πως:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1$$

(μία διάσταση)

$$d\tau = dxdydz$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, dx\, dy\, dz = 1$$

(τρεις διαστάσεις)

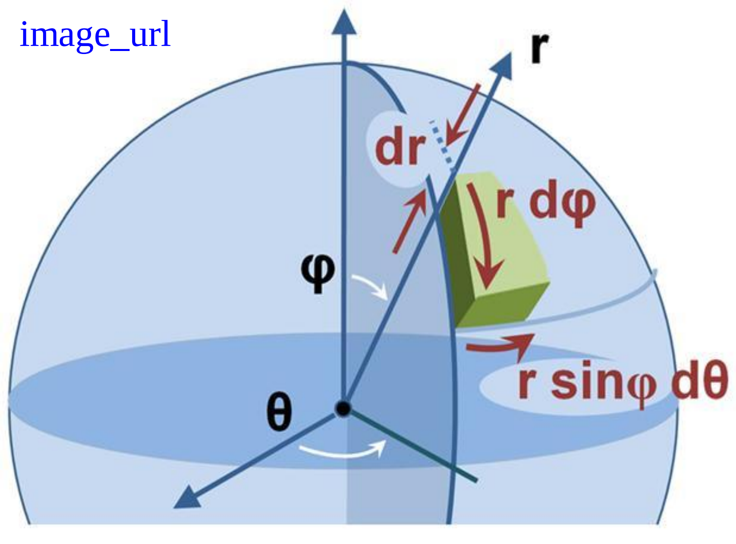
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

Κανονικοποίηση

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

Για συστήματα με σφαιρική συμμετρία είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι σφαιρικές πολικές συντεταγμένες.

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi^* \psi \, r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = 1$$



$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}\right\} d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

Κβάντωση

Η ερμηνεία Born επιβάλλει σημαντικούς περιορισμούς όσον αφορά τις μαθηματικά αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις.

(α) Το ψ δεν μπορεί να απειρίζεται σε καμία θέση, γιατί τότε το ολοκλήρωμα της εξίσωσης θα ήταν άπειρο και η σταθερά κανονικοποίησης ίση με μηδέν.

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

Στην περίπτωση αυτή, η κανονικοποιημένη συνάρτηση θα ήταν παντού μηδενική εκτός από τα σημεία που απειρίζεται, πράγμα μη αποδεκτό (π.χ. ακίνητο σωματίδιο).

Επομένως, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι ολοκληρώσιμη.

Η απαίτηση να είναι το ψ πεπερασμένο παντού, μειώνει σημαντικά τον αριθμό των αποδεκτών λύσεων της εξίσωσης Shrödinger διότι πολλές μαθηματικές λύσεις απειρίζονται και, επομένως, δεν έχουν φυσική σημασία.

(β) Υπάρχουν μαθηματικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, οι οποίες δίνουν περισσότερες από μια τιμές για το $|\psi|^2$ σε ένα σημείο.

Αυτό δε συμφωνεί με την ερμηνεία Born, διότι σημαίνει δύο ότι υπάρχουν δύο τιμές πιθανότητας να βρίσκεται ένα σωματίδιο σε κάποιο σημείο.

Η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μονότιμη.

Κβάντωση

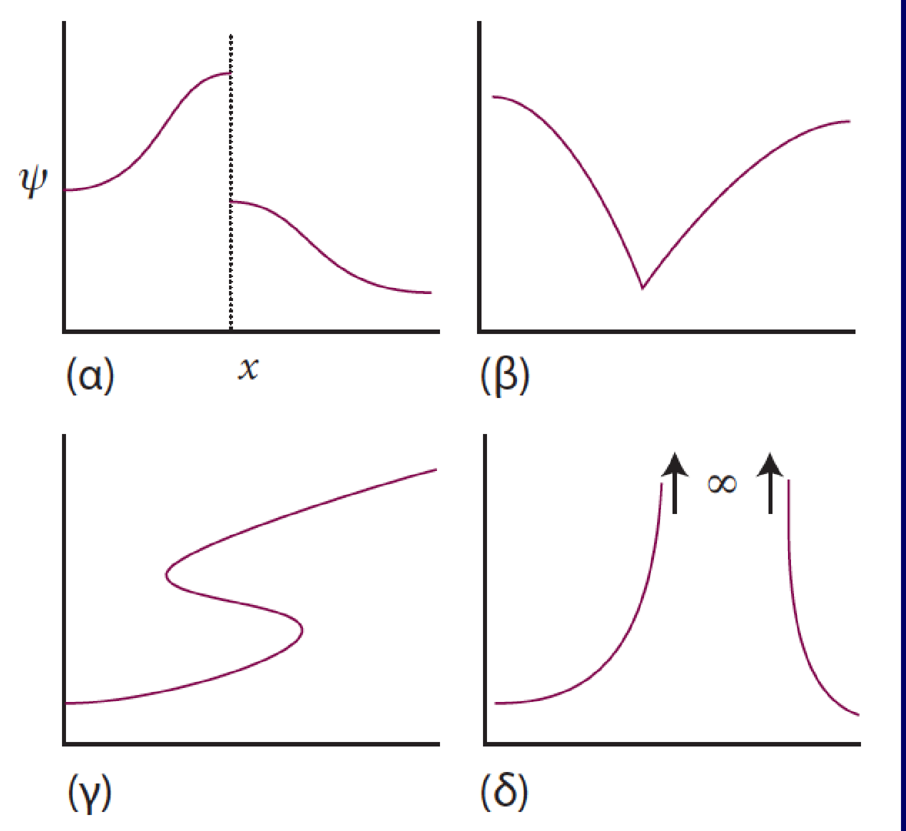
(γ) Η εξίσωση Schrödinger είναι διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης και, επομένως, η δεύτερη παράγωγος του ψ πρέπει να είναι καλά ορισμένη.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=E\psi$$

Στη μαθηματική γλώσσα, αυτό σημαίνει πως τόσο η κυματοσυνάρτηση όσο και η πρώτη της παράγωγος πρέπει να είναι συνεχείς.

Συνοψίζοντας, για να έχει φυσικό νόημα, η κυματοσυνάρτηση ψ πρέπει:

- **να είναι ολοκληρώσιμη (να μην απειρίζεται).**
- **να είναι συνεχής**
- **να έχει συνεχή κλίση**
- **να είναι μονότιμη**
- **Η τιμή της να μην είναι παντού ίση με μηδέν (κάπου υπάρχει το σωματίδιο)**



Κβάντωση

Οι περιορισμοί αυτοί είναι τόσο αυστηροί, ώστε αποδεκτές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger **δεν υπάρχουν** για κάθε τυχαία τιμή ενέργειας E.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=E\psi$$

Με άλλα λόγια, ένα σωματίδιο μπορεί να λάβει **μόνο ορισμένες** τιμές ενέργειας, γιατί αλλιώς η κυματοσυνάρτησή του δεν έχει φυσική σημασία.

Η ενέργεια ενός σωματιδίου είναι κβαντωμένη

Οι **επιτρεπτές** ενέργειες μπορούν να προσδιοριστούν επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger, και επιλέγοντας στη συνέχεια τις λύσεις εκείνες που δεν υπόκεινται στους περιορισμούς που αναφέρθηκαν.

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από το βιβλίο

ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

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 την 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.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/

Σημείωμα αδειοδότησης