ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS
ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 5
Μεταφορική και Ταλαντωτική Κίνηση

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

Τεχνικές και Εφαρμογές

Μεταφορική κίνηση

Εισαγωγή

Για να προσδιορίσουμε τις ιδιότητες ενός συστήματος με την Κβαντική Μηχανική, πρέπει να επιλύσουμε την κατάλληλη εξίσωση Schrödinger.

Στις επόμενες ενότητες θα παρουσιαστούν τεχνικές για τη λύση εξισώσεων των τριών βασικών τύπων κίνησης: μεταφοράς, δόνησης και περιστροφής.

Θα δούμε ότι μόνο ορισμένες κυματοσυναρτήσεις και οι αντίστοιχες ενέργειες αποτελούν αποδεκτές λύσεις.

Επομένως, η κβάντωση της ενέργειας προκύπτει αβίαστα σα φυσική συνέπεια της εξίσωσης και των περιορισμών που εφαρμόζονται σε αυτή.

Οι λύσεις των εξισώσεων Schrödinger οδηγούν σε μη αναμενόμενα από την Κλασική Φυσική αποτελέσματα, όπως το φαινόμενο σήραγγας.

Επίσης, αναδεικνύουν μια νέα ιδιότητα του ηλεκτρονίου, το spin, το οποίο δεν έχει ανάλογο στην Κλασική Φυσική.

Μεταφορική κίνηση

Είδαμε σε προηγούμενη ενότητα ότι η εξίσωση Schrödinger για ελεύθερη κίνηση σε μία διάσταση (με V=0) είναι η ακόλουθη:

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

$$H\psi = E\psi \qquad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Είδαμε, επίσης, ότι γενικές λύσεις της εξίσωσης είναι οι παρακάτω:

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

Μπορούμε να επιβεβαιώσουμε πως οι συναρτήσεις αυτές είναι λύσεις αντικαθιστώντας το ψ_k στο αριστερό μέλος της εξίσωσης και δείχνοντας ότι το αποτέλεσμα είναι $E_k\psi_k$.

Στην περίπτωση αυτή, όλες οι τιμές του k και, επομένως, όλες οι τιμές της ενέργειας είναι επιτρεπτές.

Η μεταφορική ενέργεια ενός ελεύθερου σωματιδίου δεν είναι κβαντωμένη.

Μεταφορική κίνηση

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Υπενθυμίζεται ότι μια κυματοσυνάρτηση της μορφής e^{ikx} περιγράφει σωματίδιο με γραμμική ορμή $p_x = +kx$, το οποίο αντιστοιχεί με κίνηση προς θετικά x (προς τα δεξιά).

Αντίθετα, μια κυματοσυνάρτηση της μορφής e^{-ikx} περιγράφει σωματίδιο με το ίδιο μέτρο γραμμικής ορμής, το οποίο κινείται προς αρνητικά x (προς τα αριστερά).

$$p_x = +k\hbar$$

$$p_x = -k\hbar$$

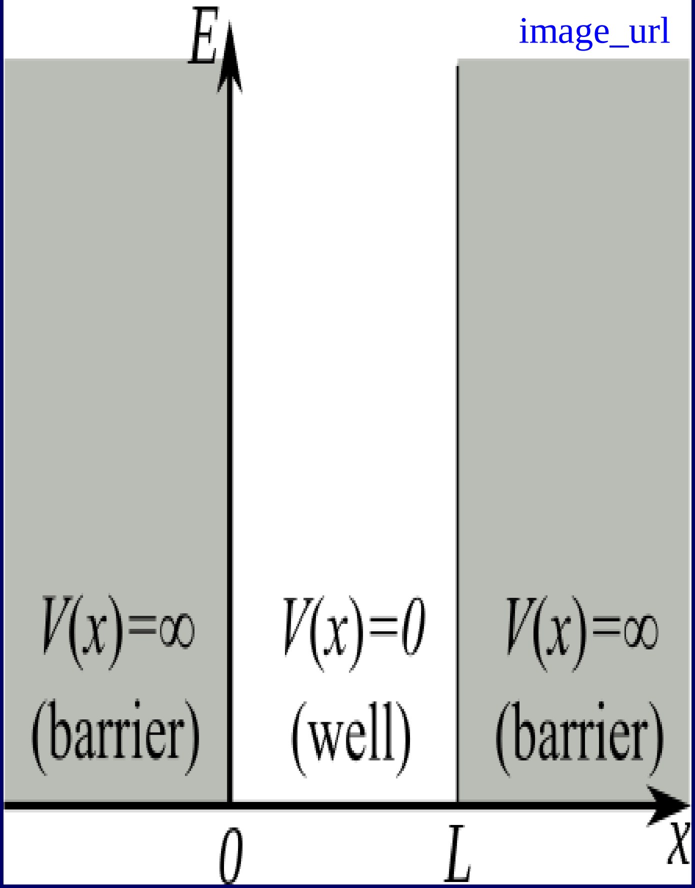
Άρα η θέση του σωματιδίου είναι εντελώς απρόβλεπτη.

Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την αρχή της αβεβαιότητας γιατί αν η ορμή του σωματιδίου είναι γνωστή τότε η θέση του δε μπορεί να προσδιοριστεί.

Σωματίδιο σε κιβώτιο (particle in a box)

Θεωρούμε σωματίδιο μάζας m, το οποίο περιορίζεται μεταξύ δύο τοιχωμάτων στις θέσεις x=0 και x=L.

Η δυναμική ενέργεια είναι ίση με μηδέν μέσα στο κιβώτιο και αυξάνεται απότομα στο άπειρο στα τοιχώματα (απειρόβαθο τετραγωνικό πηγάδι).



Το μοντέλο αυτό είναι η εξιδανίκευση της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου στην αέρια φάση, το οποίο κινείται ελεύθερα σε μονοδιάστατο δοχείο.

Η εξίσωση Schrödinger για την περιοχή μεταξύ των τοιχωμάτων (όπου V=0) είναι η ίδια με αυτή του ελεύθερου σωματιδίου.

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

Γνωρίζουμε ήδη τις γενικές λύσεις της εξίσωσης αυτής.

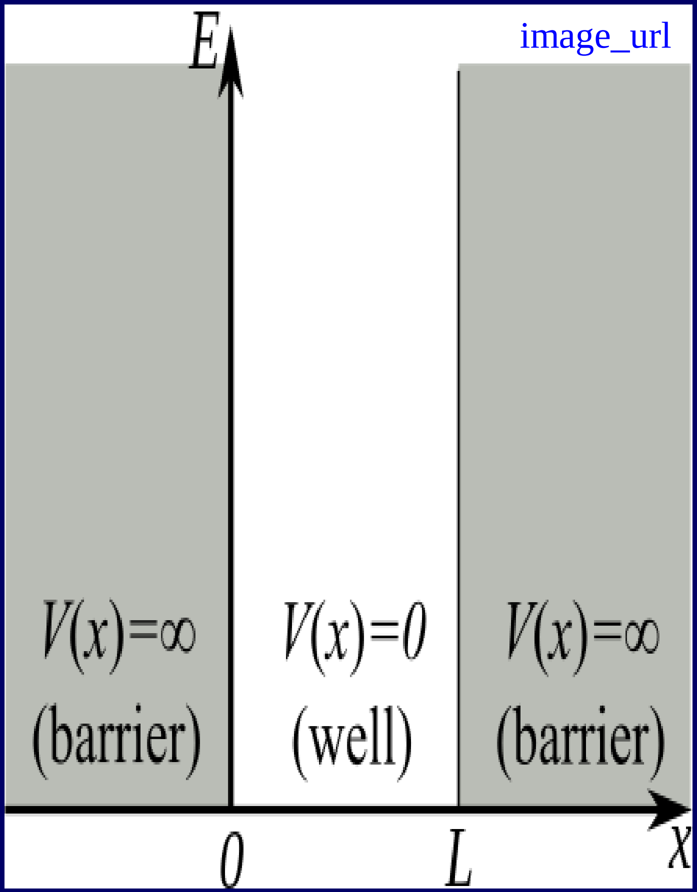
Σωματίδιο σε κιβώτιο

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = A(\cos kx + i\sin kx) + B(\cos kx - i\sin kx)$$

$$\boxed{E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m}}$$

$$\Rightarrow \psi_k = (A+B)\cos kx + (A-B)i\sin kx$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi_k = C\sin kx + D\cos kx}$$



Για ελεύθερο σωματίδιο, κάθε τιμή του E_k αντιστοιχεί σε αποδεκτή λύση.

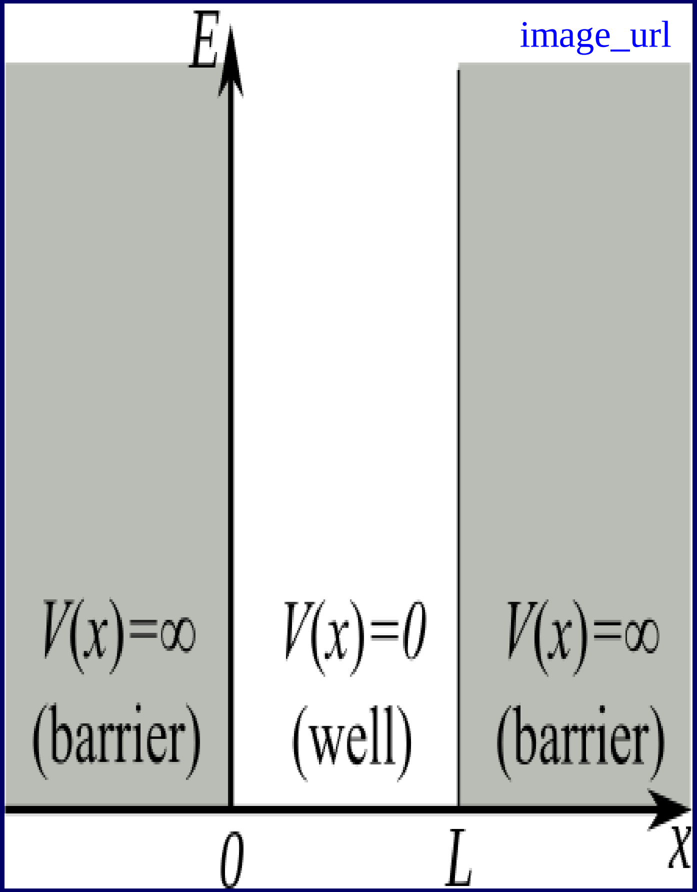
Όταν όμως το σωματίδιο περιορίζεται σε μια περιοχή, τότε οι αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις πρέπει να ικανοποιούν ορισμένες συνοριακές συνθήκες.

Στην παρούσα περίπτωση, οι συνοριακές συνθήκες σχετίζονται με το ότι είναι φυσικά αδύνατο το σωματίδιο να βρεθεί στην περιοχή άπειρου δυναμικού.

Σωματίδιο σε κιβώτιο

Επομένως, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μηδέν εκεί που το δυναμικό είναι άπειρο, δηλαδή για $x<0$ και $x>L$.

Η κυματοσυνάρτηση είναι συνεχής και, επομένως, πρέπει να μηδενίζεται ακριβώς στα όρια του δοχείου, στα σημεία $x=0$ και $x=L$.



Οι συνοριακές συνθήκες είναι: $\psi_k(0)=0$

$$\psi_k(L)=0$$

Όπως θα δούμε, οι συνοριακές αυτές συνθήκες είναι που οδηγούν στην κβάντωση των ενεργειακών σταθμών για «σωματίδιο σε κιβώτιο».

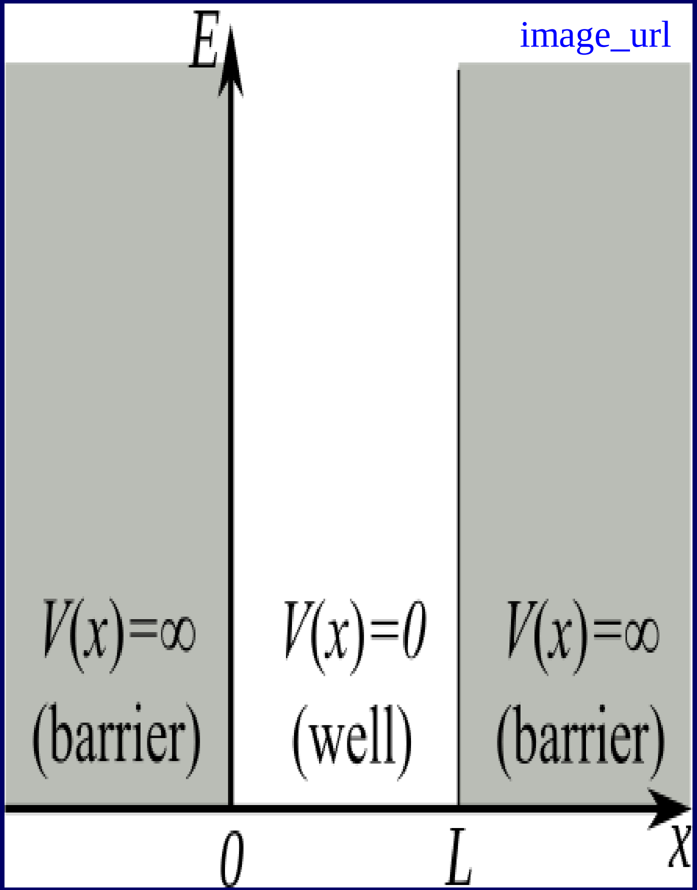
Η κβάντωση της ενέργειας στο εν λόγω σύστημα μπορεί να δειχθεί με δύο τρόπους.

Σωματίδιο σε κιβώτιο

Ένας τρόπος είναι να θεωρήσουμε πως κάθε κυματοσυνάρτηση είναι ένα κύμα de Broglie, το οποίο πρέπει να «χωρά» ακριβώς στο δοχείο.

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Τα επιτρεπτά μήκη κύματος θα πρέπει να ικανοποιούν τη σχέση:



$$L = n\left(\frac{1}{2}\lambda\right) \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$p = \frac{nh}{2L}$$

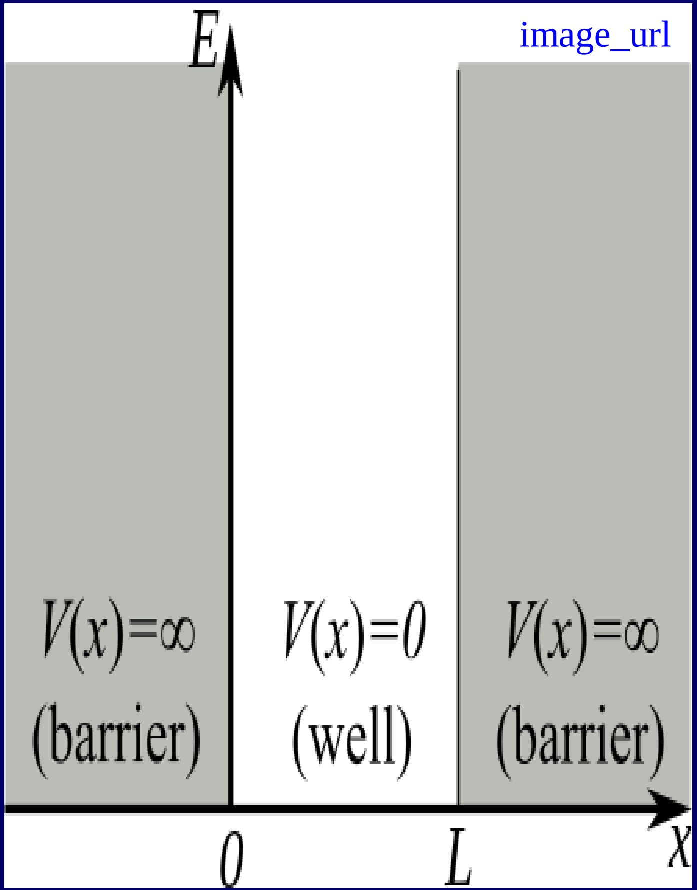
Μέσα στο δοχείο, το σωματίδιο έχει μόνο κινητική ενέργεια (V=0), οπότε οι επιτρεπτές ενέργειες είναι:

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \boxed{E = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots}$$

Σωματίδιο σε κιβώτιο

Ένας δεύτερος τρόπος να δείξουμε την κβάντωση της ενέργειας για σωματίδιο σε κιβώτιο, είναι με χρήση των λύσεων της εξίσωσης Schrödinger:

$$\psi_k = C\sin kx + D\cos kx \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$



Για $x=0$ ($\sin 0=0$, $\cos 0=1$), είναι $\psi(0)=D$ και, επομένως, $D=0$.

$$\psi_k(x) = C\sin kx$$

Η τιμή του ψ στο άλλο τοίχωμα (στο $x=L$) θα είναι:

$$\psi_k(L) = C\sin kL$$

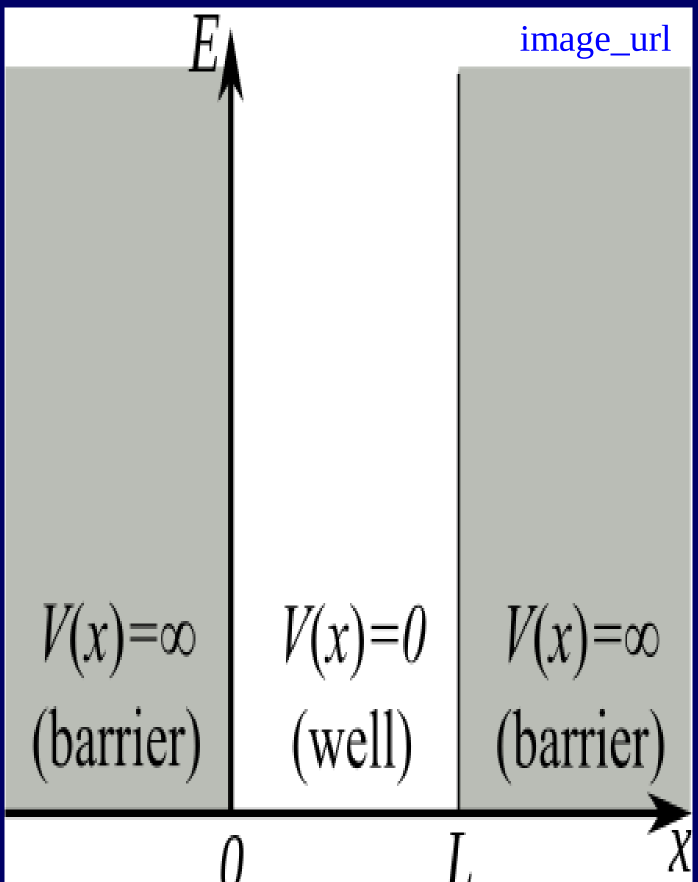
Βάσει των συνοριακών συνθηκών, η τιμή αυτή θα είναι επίσης μηδέν.

Το C δε μπορεί να είναι μηδέν γιατί τότε $\psi_k(x)=0$ για κάθε x (το σωματίδιο πρέπει να βρίσκεται κάπου).

Σωματίδιο σε κιβώτιο

Επομένως, το kL πρέπει να επιλεγεί με τέτοιο τρόπο, ώστε $\sin kL=0$.
Η απαίτηση αυτή ικανοποιείται για:

$$kL = n\pi \qquad n = 1, 2, \ldots$$



Η τιμή $n=0$ απορρίπτεται, γιατί σημαίνει ότι $k=0$ και $\psi_k(x)=0$ παντού.
Επομένως,

$$\boxed{\psi_n(x) = C\sin(n\pi x/L) \qquad n = 1, 2, \ldots}$$

$$\psi_k(L) = C\sin kL$$

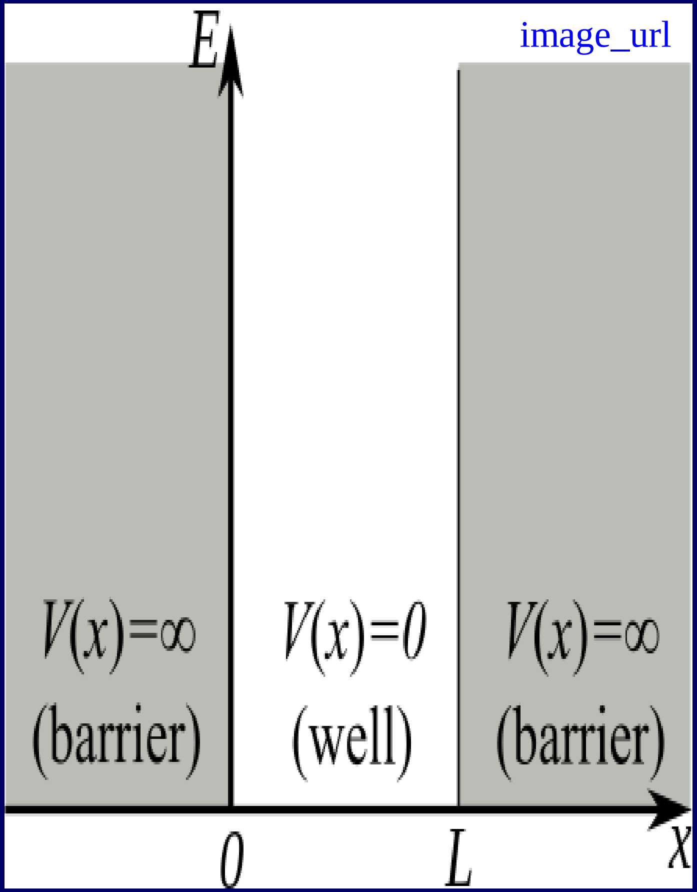
Η ενέργεια σωματιδίου σε μονοδιάστατο κιβώτιο είναι κβαντωμένη.

Η κβάντωση απορρέει από την απαίτηση για ικανοποίηση των **συνοριακών συνθηκών**.

Σωματίδιο σε κιβώτιο - Κανονικοποίηση

$$\psi_n(x) = C\sin(n\pi x/L) \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Το επόμενο βήμα είναι να προσδιοριστεί η σταθερά C, έτσι ώστε το ολοκλήρωμα του ψ^2 σε όλο το χώρο που είναι διαθέσιμος για την κίνηση του σωματιδίου (από x=0 έως x=L) να ισούται με 1.



$$\int_0^L \psi^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = C^2 \frac{L}{2} = 1$$

$$\Rightarrow C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \left(\frac{1}{4}a\right)\sin 2ax + C$$

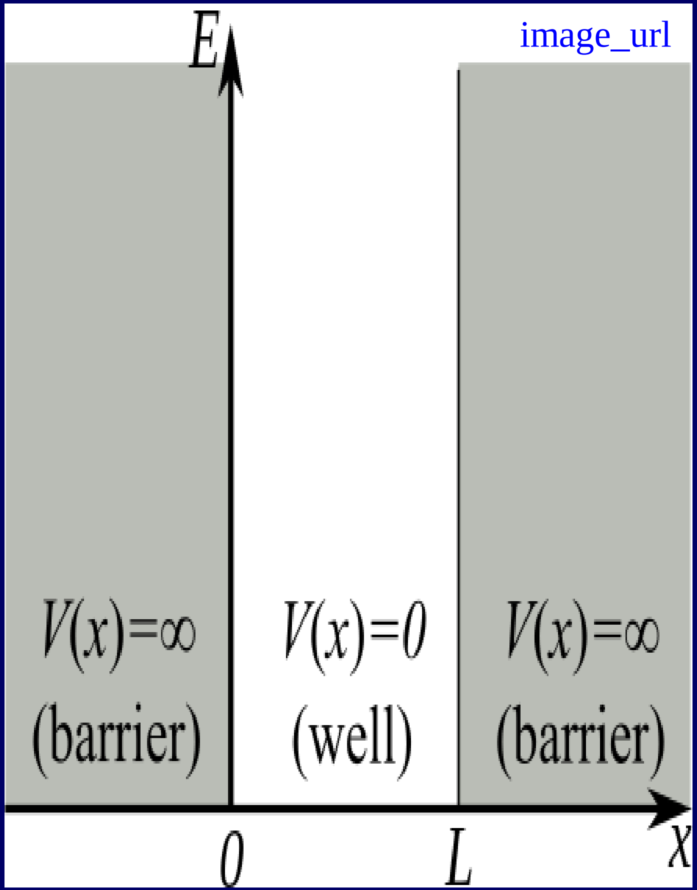
$$\sin 2m\pi = 0 \quad \text{για} \quad m = 0, 1, 2, \ldots$$

Σωματίδιο σε κιβώτιο - Κανονικοποίηση

Άρα, η ολοκληρωμένη λύση του προβλήματος είναι:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad 0 \le x \le \mathrm{L}$$

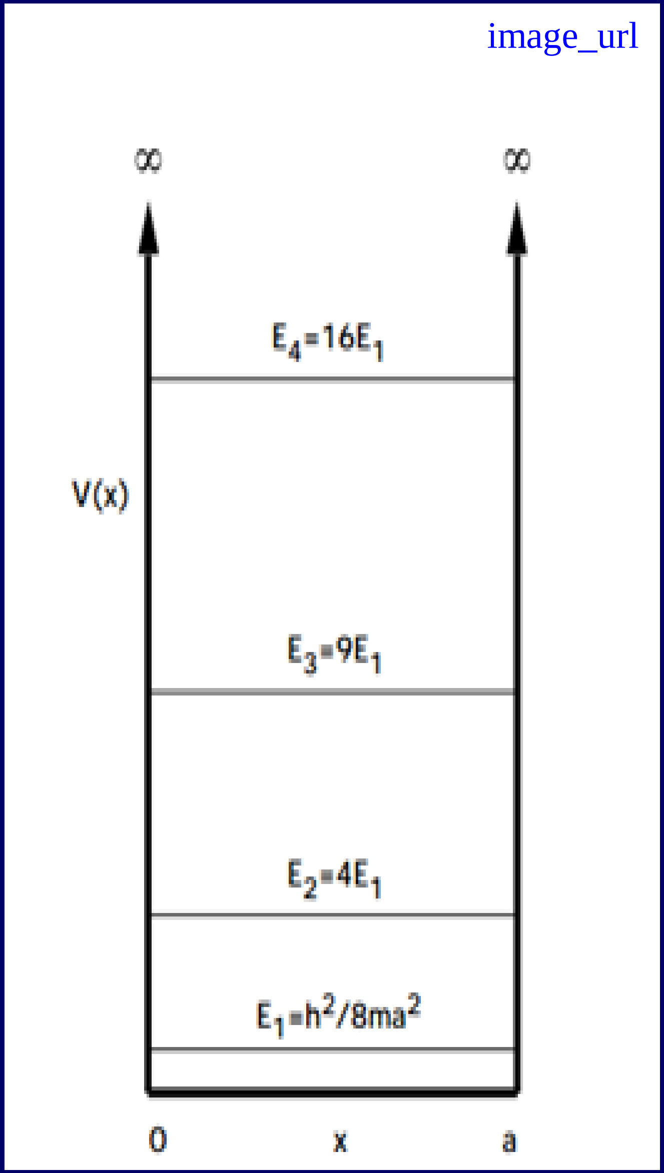


Οι ενέργειες και οι κυματοσυναρτήσεις συμβολίζονται με τον κβαντικό αριθμό, *n*.

Κβαντικός αριθμός είναι ένας ακέραιος (ή ημιακέραιος) αριθμός ο οποίος συμβολίζει την κατάσταση του συστήματος.

Για σωματίδιο σε κιβώτιο, υπάρχει άπειρος αριθμός αποδεκτών λύσεων, και ο κάθε κβαντικός αριθμός *n* συμβολίζει μια από αυτές

Σωματίδιο σε κιβώτιο - Κανονικοποίηση



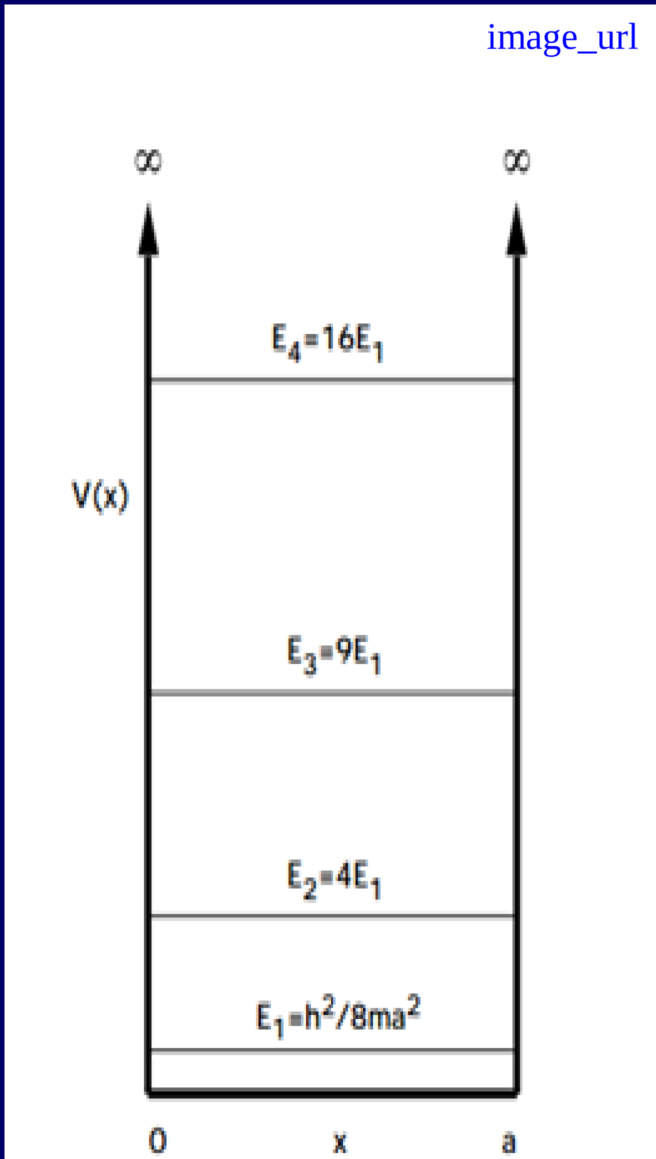
$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad 0 \le x \le \mathrm{L}$$

Ο κβαντικός αριθμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:

- τον υπολογισμό της ενέργειας της αντίστοιχης κατάστασης
- την κατάστρωση της ακριβούς εξίσωσης για την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση

Σωματίδιο σε κιβώτιο - Ενεργειακές στάθμες



$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Επειδή $n>0$, η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση του σωματιδίου είναι:

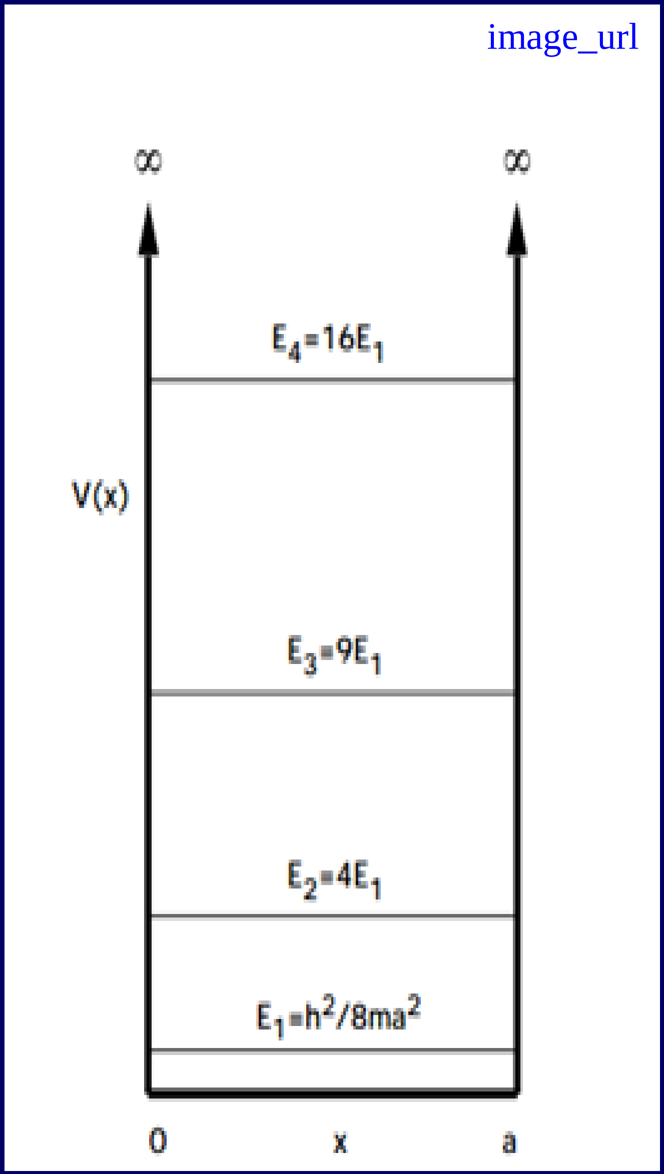
$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

Αντίθετα, στην Κλασική Μηχανική, $E=0$ για ακίνητο σωματίδιο.

Η χαμηλότερη αυτή ενεργειακή κατάσταση του σωματιδίου ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου.

Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, επειδή η θέση του σωματιδίου δεν είναι εντελώς απροσδιόριστη (κινείται μεταξύ 0 και L), η ορμή του δε μπορεί να είναι ακριβώς μηδέν, άρα $E>0$.

Σωματίδιο σε κιβώτιο - Ενεργειακές στάθμες



$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών με κβαντικούς αριθμούς *n* και *n*+1 είναι:

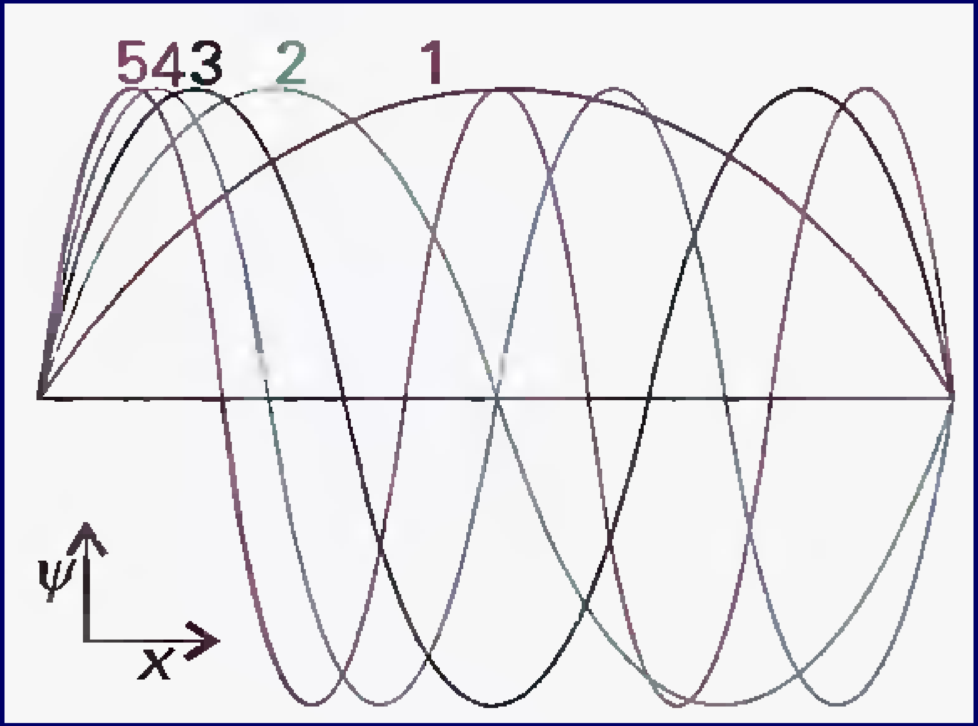
$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{n+1} - E_n = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2}}$$

Η απόσταση μειώνεται με αύξηση του *L* και γίνεται πολύ μικρή όταν το κιβώτιο έχει μακροσκοπικές διαστάσεις.

Η απόσταση είναι μηδενική όταν τα τοιχώματα βρίσκονται σε άπειρη απόσταση.

Σωματίδιο σε κιβώτιο – Κυματοσυναρτήσεις



$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$0 \leq x \leq \mathrm{L}$$

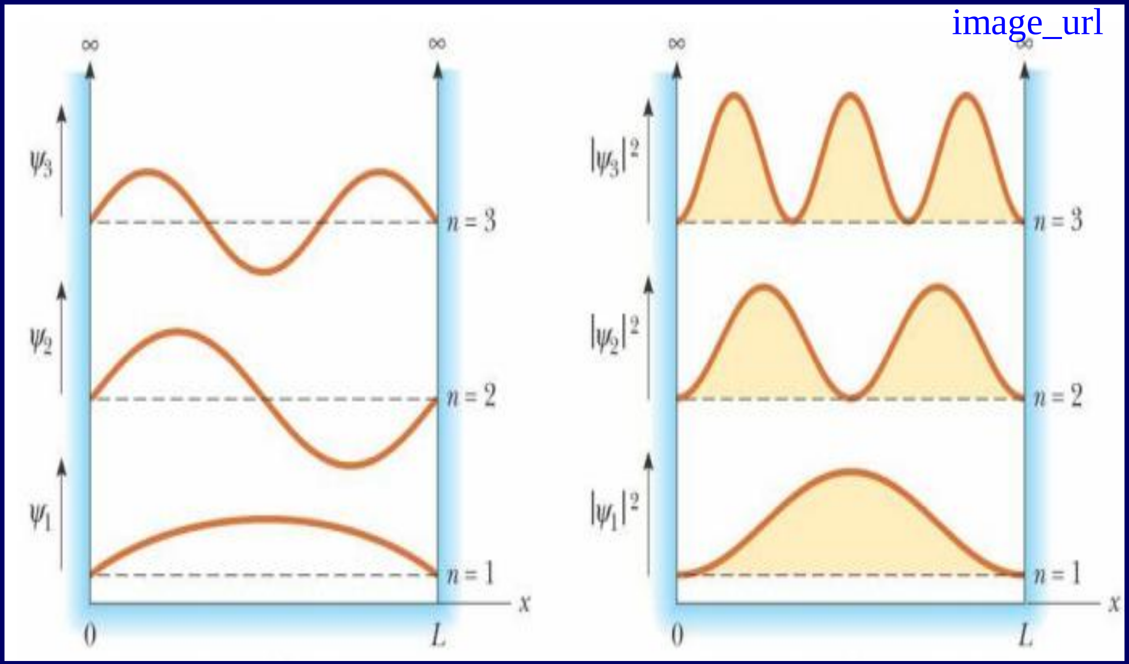
Οι κυματοσυναρτήσεις του σωματιδίου είναι ημιτονοειδείς, με το ίδιο πλάτος αλλά διαφορετικό μήκος κύματος.

Κάθε κυματοσυνάρτηση είναι ένα στάσιμο κύμα, και οι διαδοχικές συναρτήσεις έχουν μισό κύμα παραπάνω και, επομένως, μικρότερο μήκος κύματος, λ.

Μικρότερο λ σημαίνει μεγαλύτερη μέση καμπυλότητα και επομένως μεγαλύτερη κινητική ενέργεια.

Ο αριθμός των κόμβων, όπου η κυματοσυνάρτηση περνά από το μηδέν, αυξάνει με αύξηση του n, και η ψ_n έχει n-1 κόμβους.

Σωματίδιο σε κιβώτιο – Πυκν. πιθανότητας



$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$0 \leq x \leq \mathrm{L}$$

Η πυκνότητα πιθανότητας σωματιδίου σε κιβώτιο είναι:

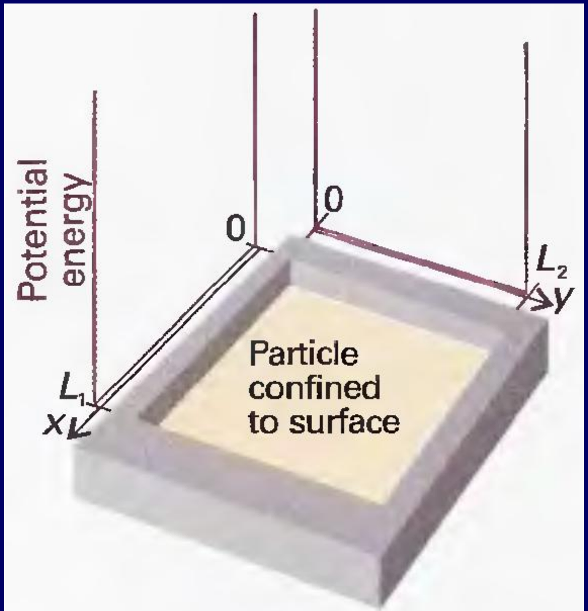
$$\psi^2 = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Για μικρές τιμές του n, η πυκνότητα πιθανότητας εξαρτάται σημαντικά από το x.

Όσο το n αυξάνει, η πυκνότητα πιθανότητας κατά μήκος του κιβωτίου γίνεται πιο ομοιόμορφη.

Στο κλασικό όριο, το σωματίδιο αναπηδά από τοίχωμα σε τοίχωμα και, κατά μέσο όρο, καταναλώνει τον ίδιο χρόνο σε κάθε σημείο.

Σωματίδιο σε διδιάστατο κιβώτιο



Έστω ότι το σωματίδιο περιορίζεται στην επιφάνεια ορθογωνίου μήκους L_1 και πλάτους L_2.

Αν η δυναμική ενέργεια είναι παντού μηδέν εκτός από τα τοιχώματα (όπου απειρίζεται) η κυματοσυνάρτηση δίνεται από την εξίσωση:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)=E\psi \qquad \psi=\psi(x,y)$$

Πρόκειται για μερική διαφορική εξίσωση, η οποία επιλύεται με τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών.

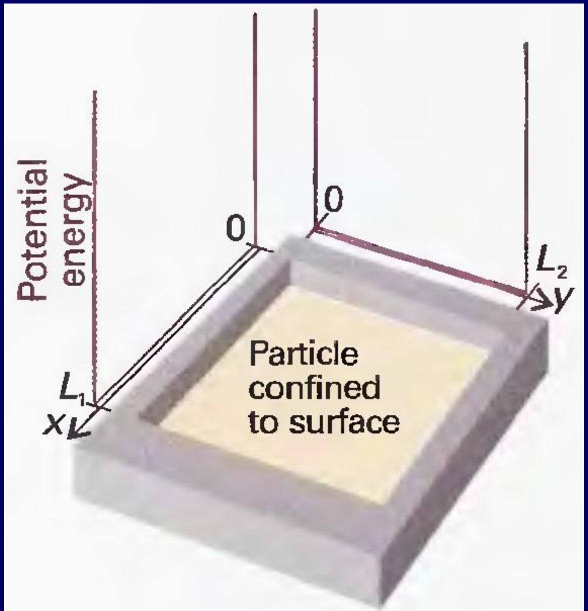
$$\psi(x,y)=\psi_x\psi_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi_y\frac{d^2\psi_x}{dx^2}+\psi_x\frac{d^2\psi_y}{dy^2}\right)=E\psi_x\psi_y$$

Διαιρούμε με $\psi_x\psi_y$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}+\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}\right)=E$$

Σωματίδιο σε διδιάστατο κιβώτιο



Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η ολική ενέργεια είναι το άθροισμα των E_x και E_y, γιατί αλλιώς θα εξαρτιόταν από τα x και y.

Καταλήγουμε έτσι σε δύο εξισώσεις:

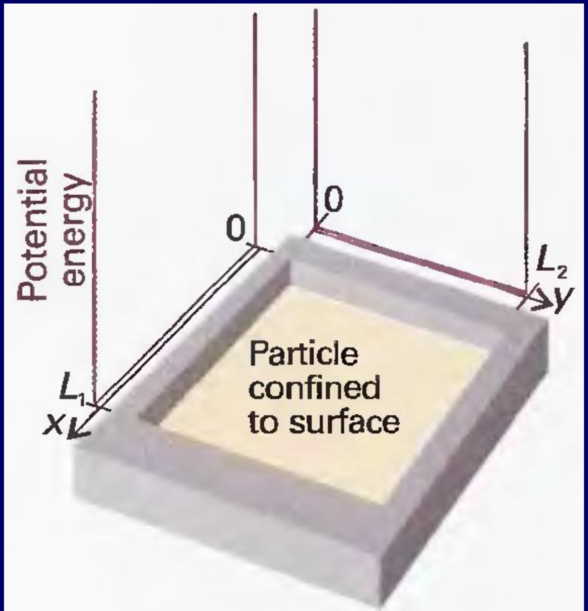
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}\right) = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}\right) = E_y$$

Οι εξισώσεις αυτές είναι ίδιες με εκείνες της κίνησης σε μονο-διάστατο κιβώτιο.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}\right) = E = E_x + E_y$$

Σωματίδιο σε διδιάστατο κιβώτιο



Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η ολική ενέργεια είναι το άθροισμα των E_x και E_y, γιατί αλλιώς θα εξαρτιόταν από τα x και y.

Καταλήγουμε έτσι σε δύο εξισώσεις:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2}\right)=E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2}\right)=E_y$$

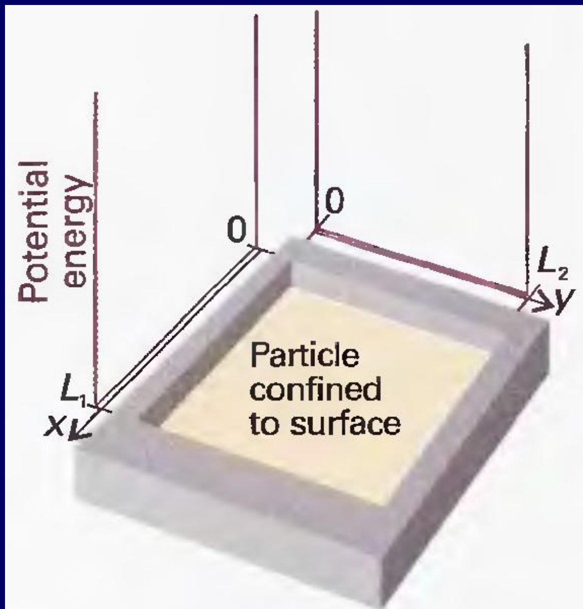
Οι εξισώσεις αυτές είναι ίδιες με εκείνες της κίνησης σε μονο-διάστατο κιβώτιο.

$$\psi_x=\left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) \qquad \psi_y=\left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

$$E_x=\frac{n_1^2h^2}{8mL_1^2} \qquad 0\le x\le L_1 \qquad n_1=1, 2, \ldots$$

$$E_y=\frac{n_2^2h^2}{8mL_2^2} \qquad 0\le y\le L_2 \qquad n_2=1, 2, \ldots$$

Σωματίδιο σε διδιάστατο κιβώτιο



Επειδή $\psi(x,y)=\psi_x\psi_y$

$$\psi=\frac{2}{\left(L_1L_2\right)^{1/2}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

$$E=\left(\frac{n_1^2}{L_1^2}+\frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m}$$

$$\psi_x=\left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)$$

$$\psi_y=\left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

$$E_x=\frac{n_1^2h^2}{8mL_1^2}$$

$0\le x\le L_1$

n_1= 1, 2, …

$$E_y=\frac{n_2^2h^2}{8mL_2^2}$$

$0\le y\le L_2$

n_2= 1, 2, …

Αναπαράσταση κυματοσυναρτήσεων

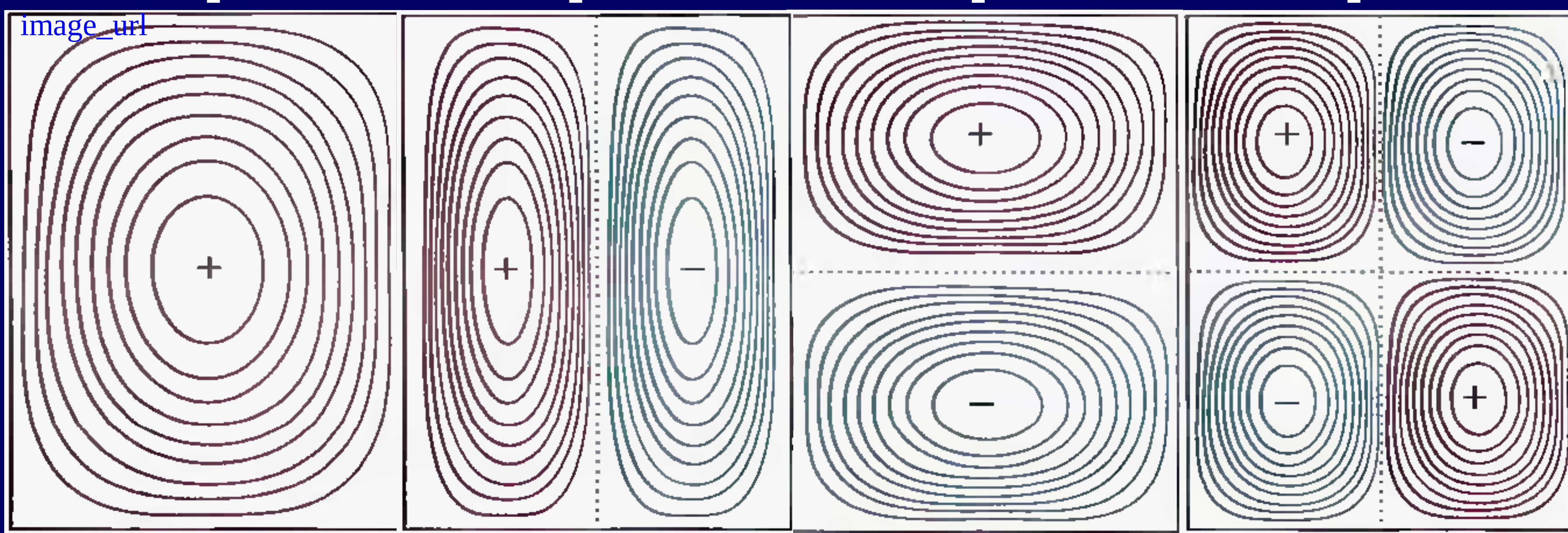
$$\psi_{n_1 n_2} = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right)$$

$$E = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m}$$

Για κιβώτιο δύο διαστάσεων, μπορούμε να αναπαραστήσουμε τις κυματοσυναρτήσεις με τη μορφή **ισοϋψών καμπυλών**.

Για $L_1=L_2$, οι εξισώσεις απλοποιούνται.

$n_1 = 1$ $n_2 = 1$	$n_1 = 1$ $n_2 = 2$	$n_1 = 2$ $n_2 = 1$	$n_1 = 2$ $n_2 = 2$



Εκφυλισμός

$$\psi_{n_1 n_2} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right)$$

$$E = \left(n_1^2 + n_2^2\right)\frac{h^2}{8mL^2}$$

Για κιβώτιο δύο διαστάσεων, μπορούμε να αναπαραστή-σουμε τις κυματοσυναρτή-σεις με τη μορφή **ισοϋψών καμπυλών**.

Για $L_1=L_2$, οι εξισώσεις απλοποιούνται.

$n_1 = 1$
$n_2 = 2$

$$\psi_{1,2} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right)$$

$$E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$n_1 = 2$
$n_2 = 1$

$$\psi_{2,1} = \frac{2}{L}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)$$

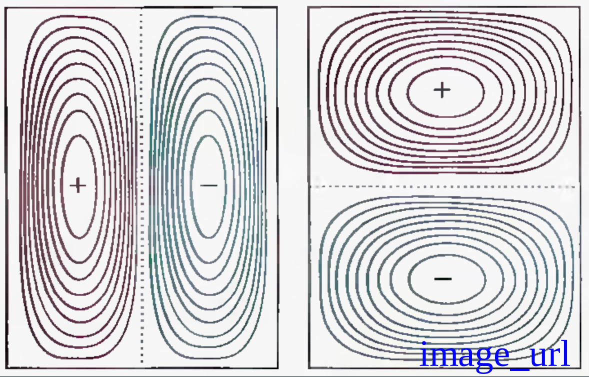
$$E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

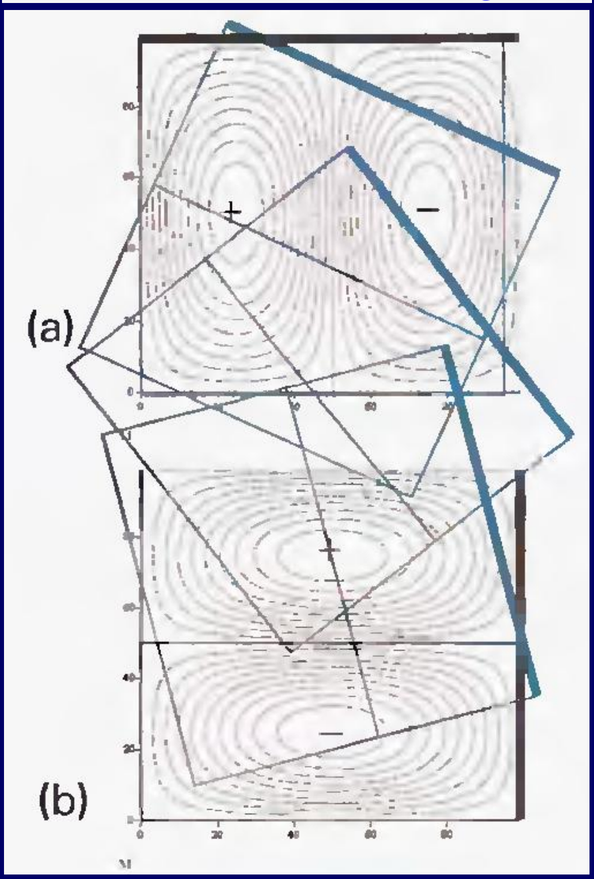
Αν και οι κυματοσυναρτήσεις είναι διαφορετικές, αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια, είναι δηλαδή **εκφυλισμένες**.

Εκφυλισμός

$$E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$$E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$





Ο εκφυλισμός των κυματοσυναρτήσεων σχετίζεται με τη συμμετρία του συστήματος.

Επειδή το κιβώτιο είναι τετράγωνο, περιστροφή κατά 90° μετατρέπει τη μια κυματοσυνάρτηση στην άλλη.

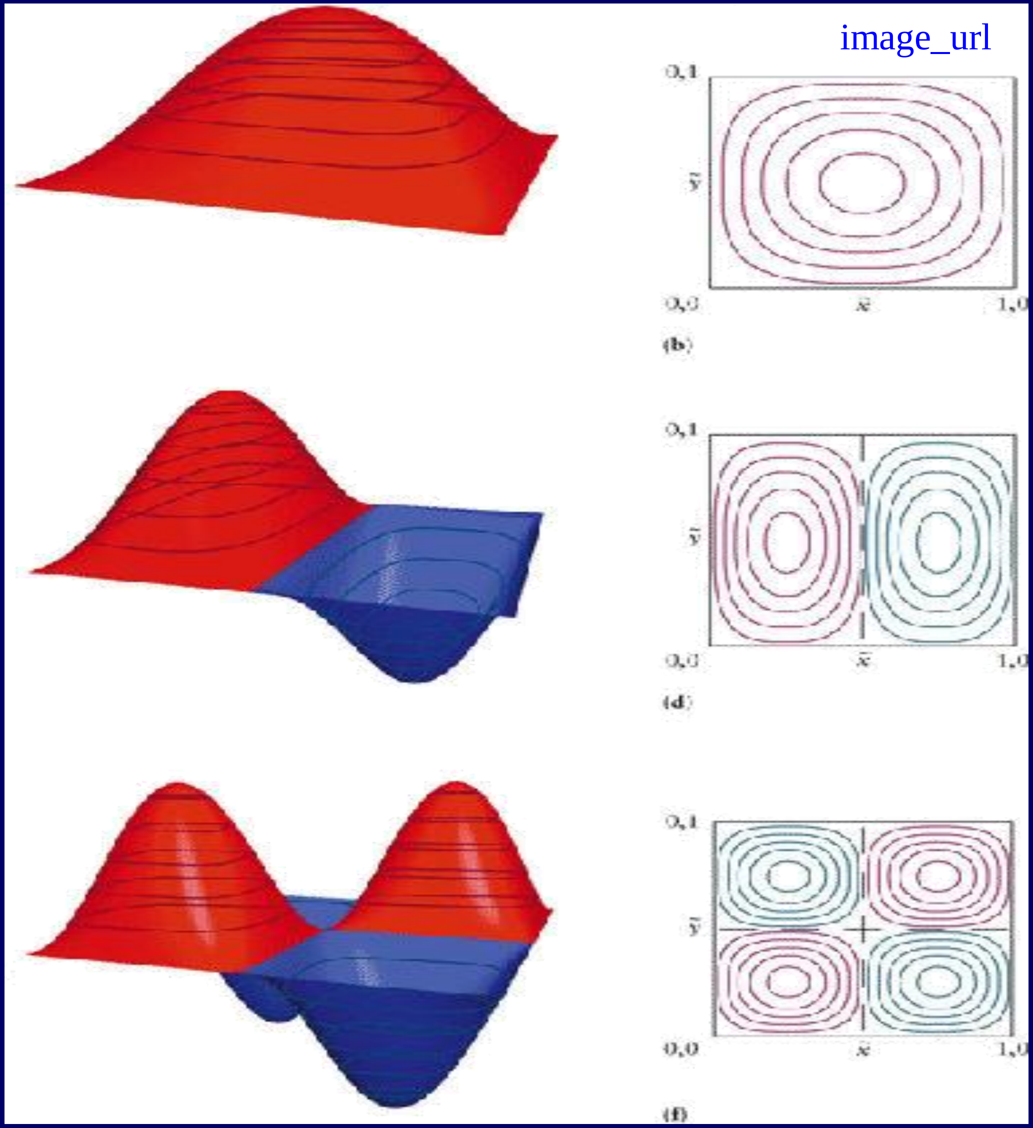
Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, λέμε ότι το ενεργειακό επίπεδο είναι διπλά εκφυλισμένο.

Τρισδιάστατη απεικόνιση

$n_1 = 1$
$n_2 = 1$

$n_1 = 1$
$n_2 = 2$

$n_1 = 2$
$n_2 = 2$

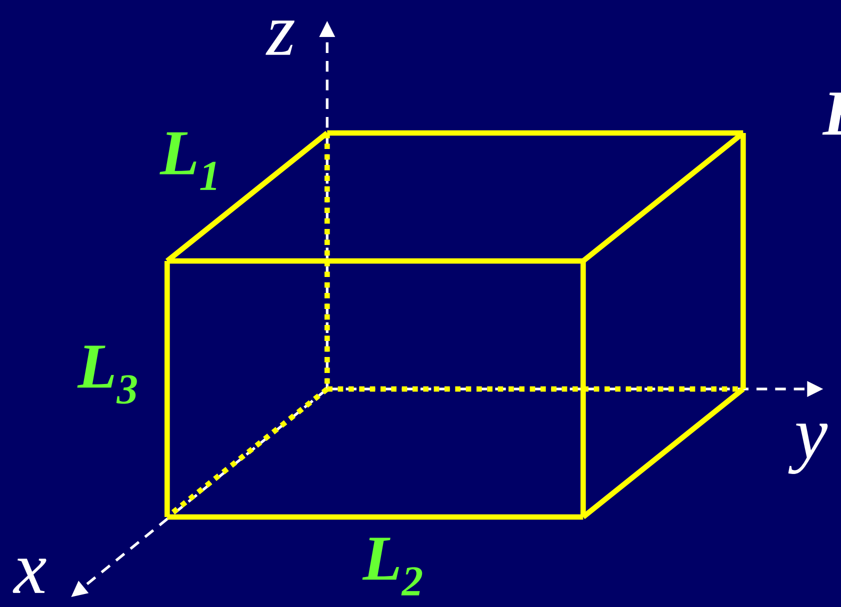


Σωματίδιο σε τρισδιάστατο κιβώτιο

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi$$

$$\psi(x,y,z)=\psi_x\psi_y\psi_z$$

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z)=\left(\frac{8}{L_1L_2L_3}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)\sin\left(\frac{n_3\pi z}{L_3}\right)$$



$$E_{n_1,n_2,n_3}=\left[\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2+\left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2+\left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2\right]\frac{h^2}{8m}$$

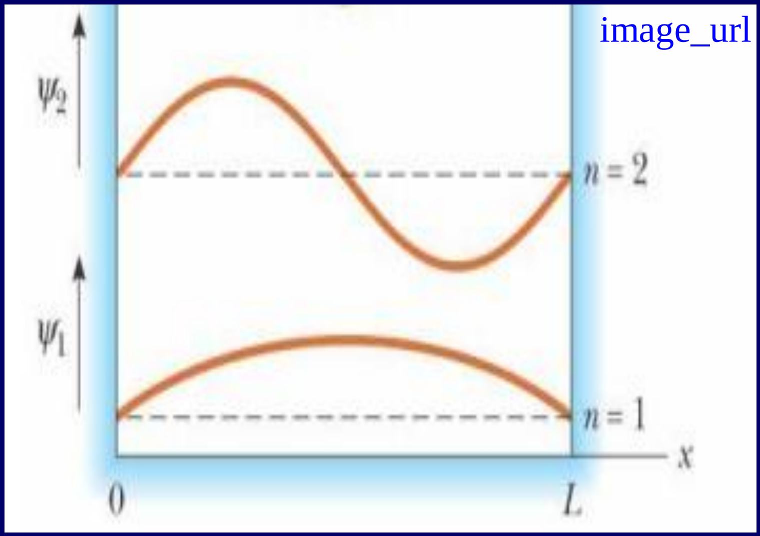
Κάθε κυματοσυνάρτηση ή ενεργειακή στάθμη ορίζεται από το συνδυασμό τριών κβαντικών αριθμών n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, …

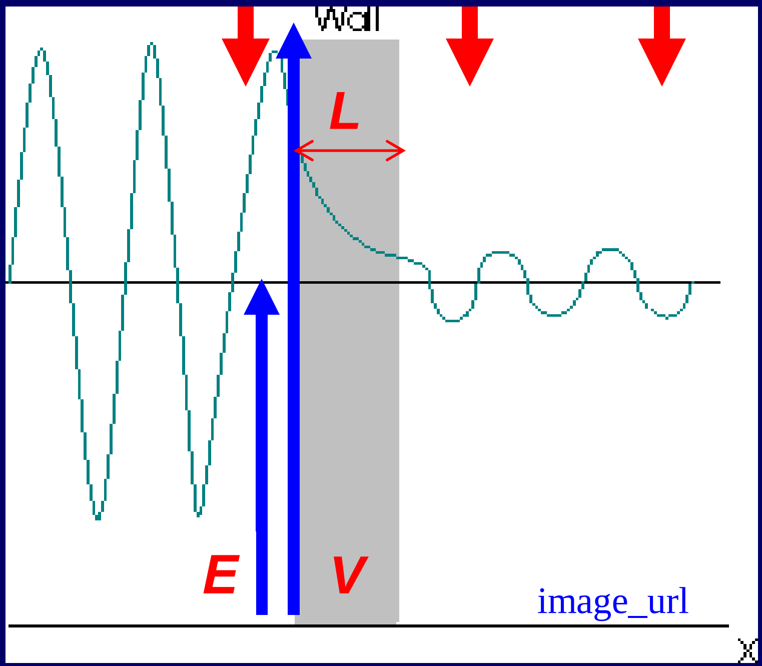
Σωματίδιο σε κύβο - Ενεργειακά επίπεδα

$$E=\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)\frac{h^2}{8mL^2}$$

$n_x^2+n_y^2+n_z^2$	n_x, n_y, n_z	Εκφυλισμός
19	(3, 3, 1) (3, 1, 3) (1, 3, 3)	3
18	(4, 1, 1) (1, 4, 1) (1, 1, 4)	3
17	(3, 2, 2) (2, 3, 2) (2, 2, 3)	3
14	(3, 2, 1) (3, 1, 2) (2, 3, 1) (1, 3, 2) (1, 2, 3) (2, 1, 3)	6
12	(2, 2, 2)	1
11	(1, 1, 3) 1, 3, 1) (3, 1, 1)	3
9	(2, 2, 1) (2, 1, 2) (1, 2, 2)	3
6	(2, 1, 1) (1, 2, 1) (1, 1, 2)	3
3	(1, 1, 1)	1
0		

Φαινόμενο σήραγγας (tunelling)





Όταν η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου δεν γίνεται άπειρη στο τοίχωμα του κιβωτίου, και $E<V$, η κυματοσυνάρτηση δε μηδενίζεται απότομα στα τοιχώματα.

Αν τα τοιχώματα είναι σχετικά λεπτά ώστε η δυναμική ενέργεια να μηδενίζεται μετά από κάποια απόσταση, τότε η κυματοσυνάρτηση:

- ταλαντώνεται μέσα στο κιβώτιο
- μεταβάλλεται ομαλά μέσα στην περιοχή του τοιχώματος
- Ταλαντώνεται ξανά έξω από το κιβώτιο

Επομένως, το σωματίδιο μπορεί να βρεθεί έξω από το κιβώτιο ακόμα και αν σύμφωνα με την Κλασική Μηχανική δεν έχει επαρκή ενέργεια για να διαφύγει.

Φαινόμενο σήραγγας (tunelling)

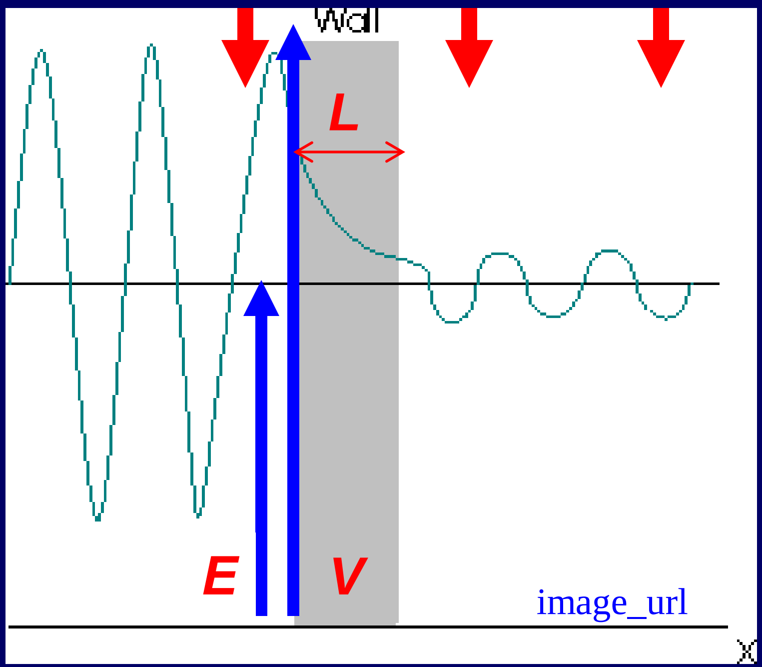
Η πιθανότητα *P* να διαπεράσει το σωματίδιο το φράγμα μήκους *L* δίνεται από τον τύπο:

$$P = 16\varepsilon\left(1-\varepsilon\right)e^{-2L/D}$$

όπου

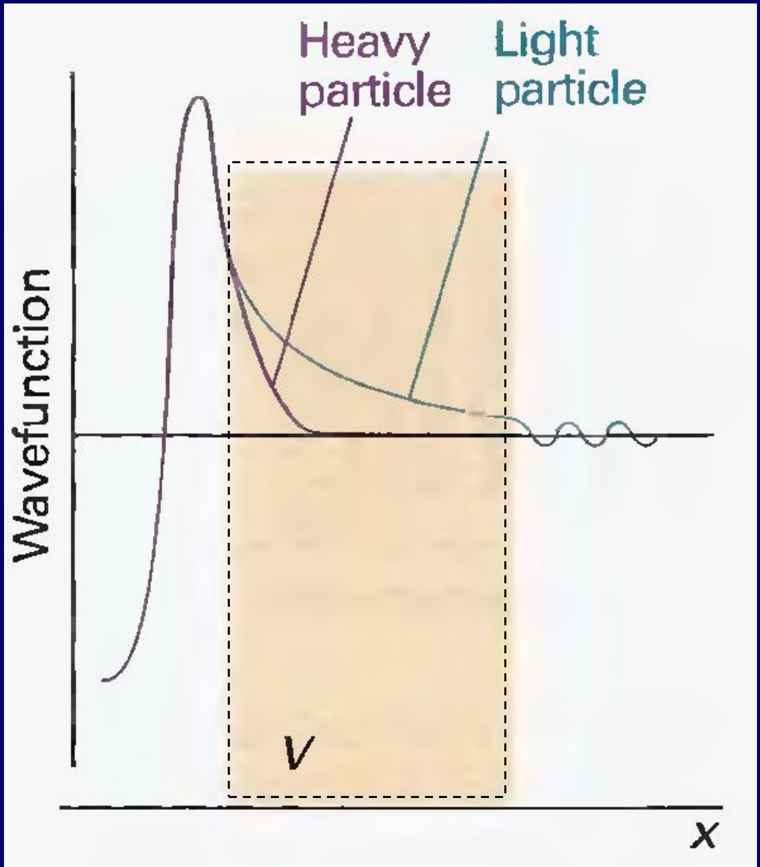
$$\varepsilon = \frac{E}{V}$$

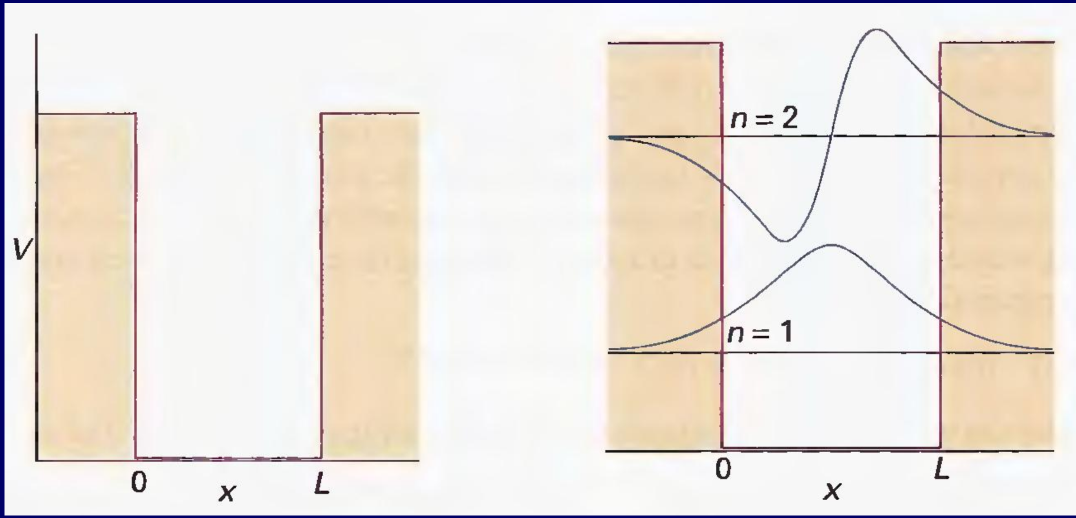
$$D = \frac{\hbar}{\left[2m\left(V-E\right)\right]^{1/2}}$$



Η παραπάνω σχέση ισχύει για φράγματα με σχετικά μεγάλο ύψος και εύρος (*L>>D*).

Φαινόμενο σήραγγας (tunelling)





Πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου βάθους και οι δύο πρώτες κυματοσυναρτήσεις για σωματίδιο που κινείται μέσα του.

Η κυματοσυνάρτηση ενός βαρύτερου σωματιδίου φθίνει πιο γρήγορα μέσα στο φράγμα δυναμικού σε σχέση με αυτή ενός ελαφρύτερου σωματιδίου.

Ο αριθμός των δέσμιων καταστάσεων στο πηγάδι είναι πεπερασμένος.

Όταν τα βάθος του πηγαδιού αυξάνει και γίνεται άπειρο, ο αριθμός των δέσμιων καταστάσεων γίνεται επίσης άπειρος.

Τεχνικές και εφαρμογές

Ταλαντωτική κίνηση

Εισαγωγή

Ένα σωματίδιο εκτελεί **αρμονική κίνηση** όταν υπόκειται στη δράση μιας δύναμης επαναφοράς, η οποία είναι ανάλογη της μετατόπισής του:

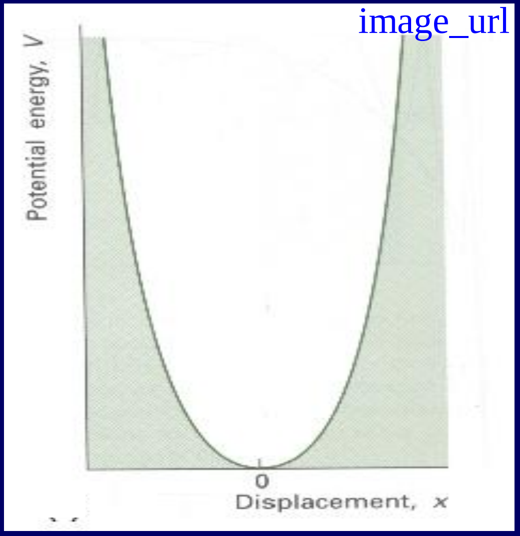
$$\left.\begin{aligned} F &= -kx \\ F &= -\frac{dV}{dx} \end{aligned}\right\} dV = kxdx$$

Η δύναμη σχετίζεται με τη δυναμική ενέργεια μέσω της εξίσωσης:

Επομένως, η **δυναμική ενέργεια** που αντιστοιχεί στην αρμονική κίνηση του σωματιδίου είναι:

$$\boxed{V = \frac{1}{2}kx^2}$$

Η εξίσωση αυτή, η οποία έχει τη μορφή **παραβολής**, περιγράφει την ενέργεια ενός αρμονικού ταλαντωτή.



Η εξίσωση Schrödinger για σωματίδιο που υπόκειται σε αρμονική κίνηση είναι η ακόλουθη:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

Ενεργειακά επίπεδα

Η κβάντωση των ενεργειακών επιπέδων προκύπτει από τις οριακές συνθήκες: Ο ταλαντωτής δεν μπορεί να βρεθεί σε κατάσταση άπειρης συμπίεσης ή έκτασης.

Επομένως, οι μόνες επιτρεπτές λύσεις είναι εκείνες για τις οποίες:

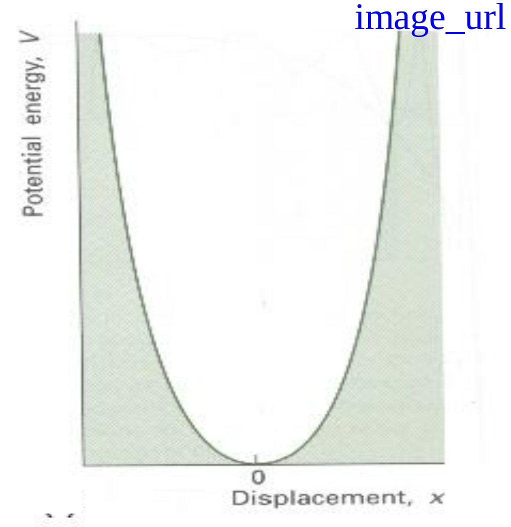
$$\psi = 0 \ \text{για}\ x = \pm\infty$$

Προκύπτει ότι επιτρεπτές λύσεις είναι οι ακόλουθες:

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots$$

Το $\omega = 2\pi\nu$ αυξάνει με αύξηση της σταθεράς δύναμης, k, και με μείωση της μάζας του σωματιδίου, m.

Από τις λύσεις της εξίσωσης προκύπτει ότι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών είναι: $E_{\upsilon+1} - E_\upsilon = \hbar\omega$



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

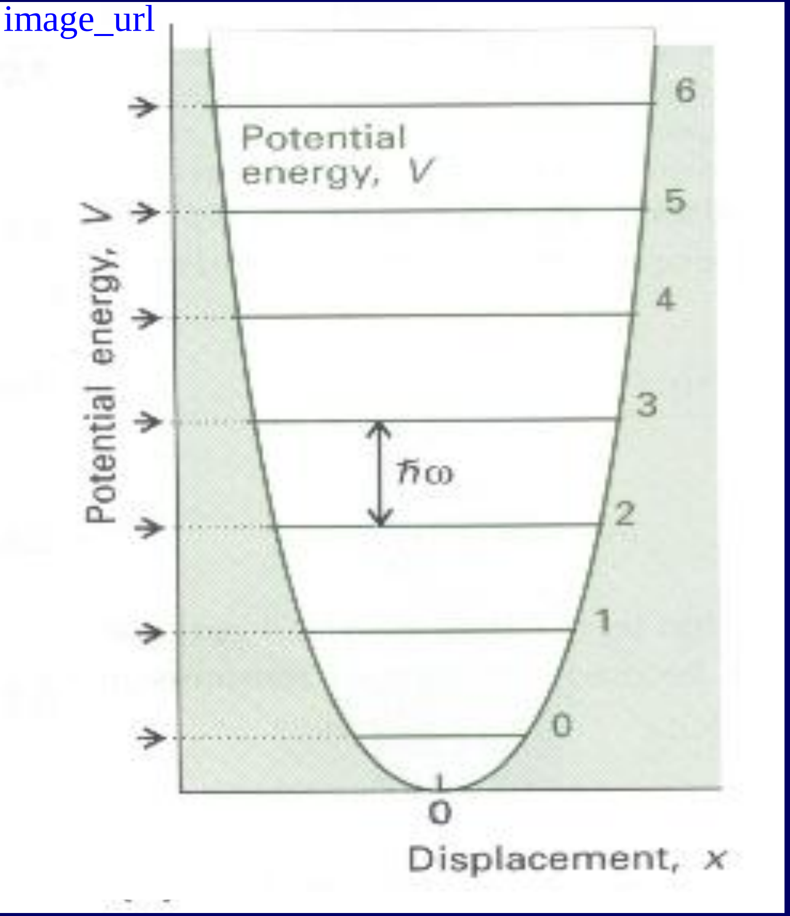
Ενεργειακά επίπεδα

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots$$

$$E_{\upsilon+1} - E_\upsilon = \hbar\omega$$

Τα ενεργειακά επίπεδα σχηματίζουν μια ομοιόμορφη κλίμακα με απόσταση $\hbar\omega$

Η ποσότητα $\hbar\omega$ είναι ασήμαντη για μακροσκοπικά αντικείμενα αλλά μεγάλη για σωματίδια ατομικής κλίμακας.



Από την εξίσωση προκύπτει ότι η ελάχιστη επιτρεπτή ενέργεια λαμβάνεται για $\upsilon=0$, και αντιστοιχεί στο ενέργεια μηδενικού σημείου για τον αρμονικό ταλαντωτή:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Κυματοσυναρτήσεις

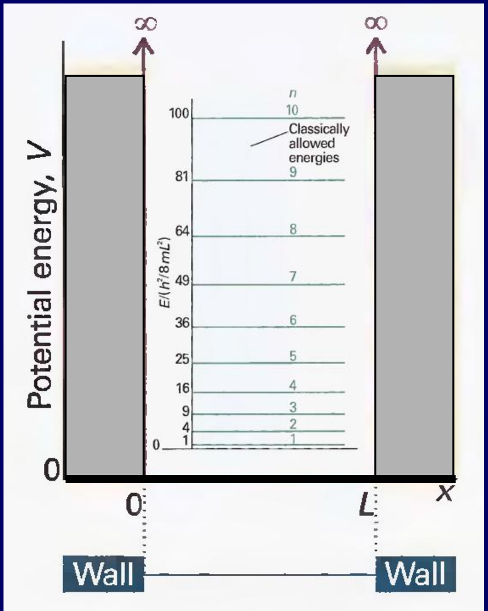
Όπως και στην περίπτωση του σωματιδίου σε κιβώτιο, ένα σωματίδιο που εκτελεί αρμονική κίνηση βρίσκεται παγιδευμένο σε ένα συμμετρικό πηγάδι, όπου το δυναμικό λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές (και τελικά απειρίζεται) για αρκούντως μεγάλες μετατοπίσεις.

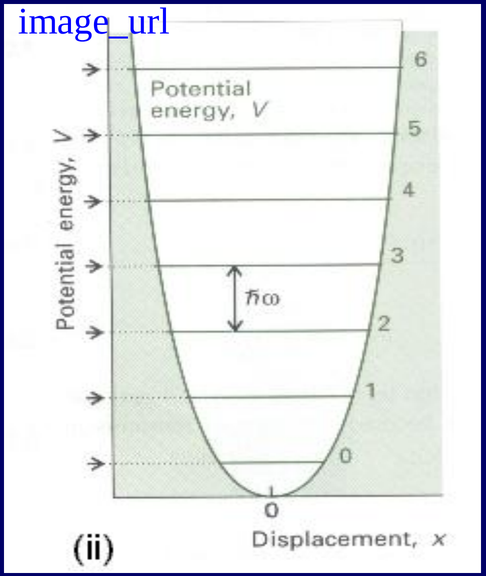
Υπάρχουν, όμως, δύο σημαντικές διαφορές:

(α) Στον αρμονικό ταλαντωτή, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται ανάλογα με το x^2, και όχι βηματικά.

Επομένως, σε μεγάλες μετατοπίσεις, η κυματοσυνάρτηση τείνει προς το μηδέν πιο αργά από ότι στην περίπτωση του σωματιδίου σε κιβώτιο.

(β) Επειδή η κινητική ενέργεια του ταλαντωτή εξαρτάται από τη μετατόπιση με πιο περίπλοκο τρόπο από ότι στο σωματίδιο σε κιβώτιο, η καμπυλότητα της κυματοσυνάρτησης είναι επίσης πιο περίπλοκη.





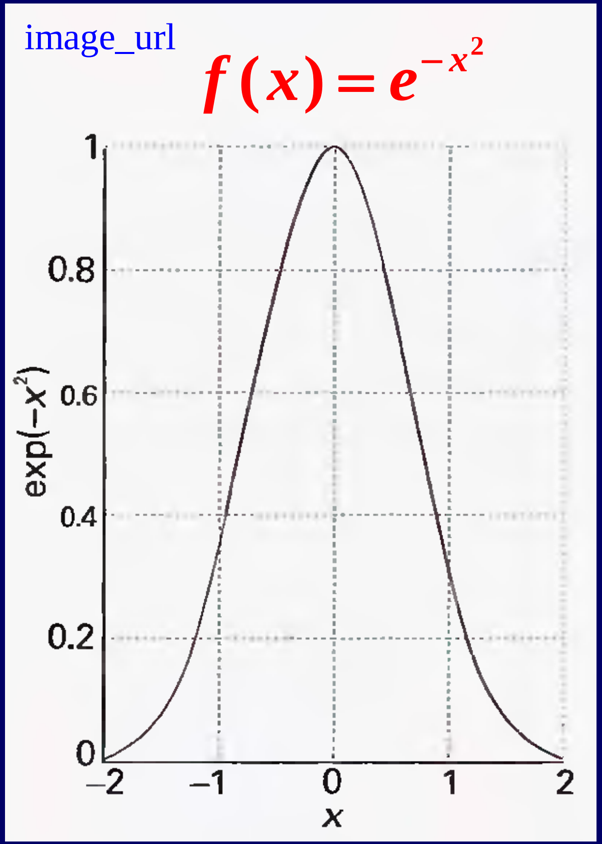
Κυματοσυναρτήσεις

Η λεπτομερής λύση της εξίσωσης Schrödinger δείχνει ότι η κυματοσυνάρτηση έχει τη μορφή:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2=E\psi$$

$$\psi(x)=\boxed{N}\times(\text{πολυώνυμο του } x)\times\boxed{(\text{κωδωνοειδής συνάρτηση } Gauss)}$$

Σταθερά κανονικοποίησης



Η ακριβής μορφή της κυματοσυνάρτησης είναι:

$$\psi_\upsilon(x)=N_\upsilon\boxed{H_\upsilon(y)}e^{-y^2/2}$$

Πολυώνυμο Hermite

$$y=\frac{x}{\alpha}$$

$$a=\left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

Κυματοσυναρτήσεις

Πολυώνυμα Hermite

image_url

υ	$H_\upsilon(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2-2$
3	$8y^3-12y$
4	$16y^4-48y^2+12$
5	$32y^5-160y^3+120y$
6	$64y^6-480y^4+720y^2-120$

$$\psi_\upsilon(x)=N_\upsilon \boxed{H_\upsilon(y)} e^{-y^2/2}$$

Πολυώνυμο Hermite

$$y=\frac{x}{\alpha}$$

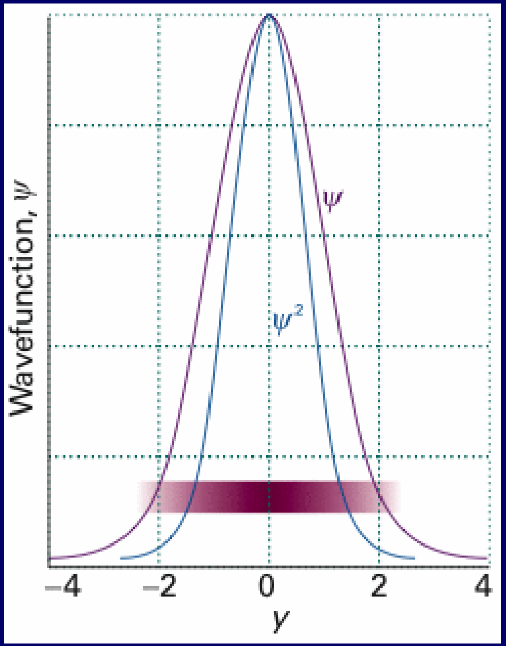
$$a=\left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

Για υ=0, $H_0(y)=1$

$$\psi_0(x)=N_0 e^{-y^2/2}=N_0 e^{-x^2/2a^2}$$

Επομένως, η πυκνότητα πιθανότητας θα δίνεται επίσης από συνάρτηση τύπου Gauss της μορφής:

$$\psi_0^2(x)=N_0^2 e^{-x^2/a^2}$$



Κυματοσυναρτήσεις

Πολυώνυμα Hermite

image_url

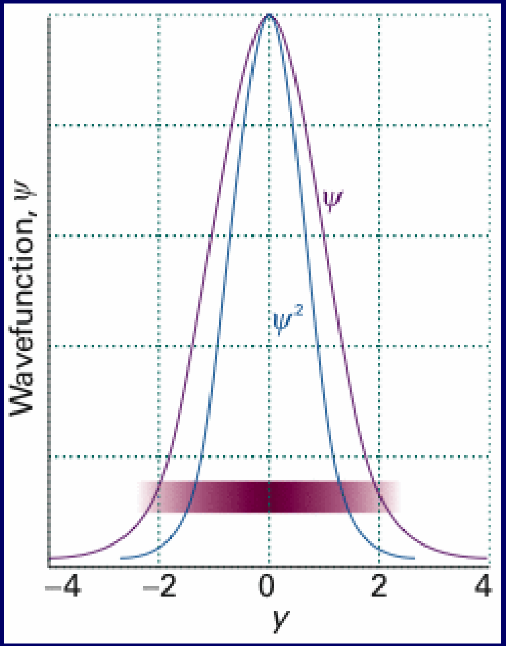
v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Για v=0, $H_0(y) = 1$

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2a^2}$$

Επομένως, η πυκνότητα πιθανότητας θα δίνεται επίσης από συνάρτηση τύπου Gauss της μορφής:

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/a^2}$$



Τόσο το ψ όσο και το ψ^2 μεγιστοποιούνται για x=0.

Επομένως, υπάρχει ποιοτική συμφωνία με την κλασική εικόνα σωματιδίου που δονείται γύρω από τη θέση ισορροπίας του.

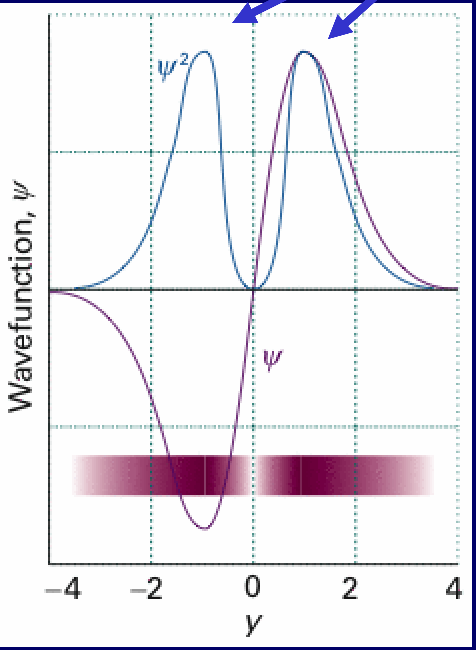
Κυματοσυναρτήσεις

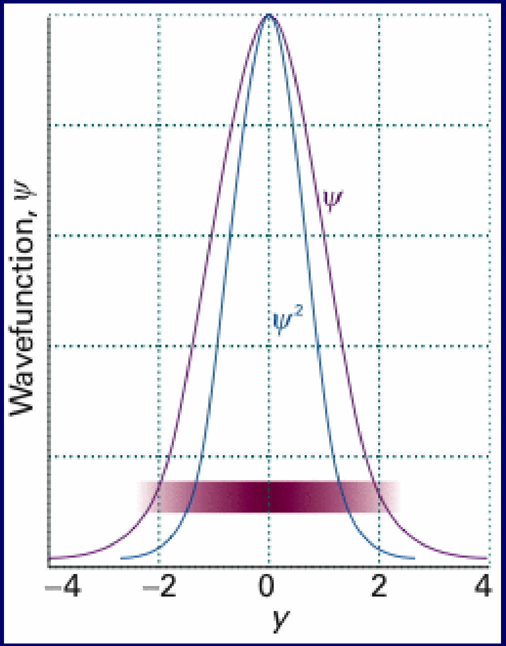
υ= 0 $\quad H_0(y) = 1 \quad \psi_0(x) = N_0 e^{-x^2/2a^2} \quad \psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/a^2}$

υ= 1 $\quad H_1(y) = 2y \quad \psi_1(x) = N_1 2y e^{-y^2/2} \quad \psi_1^2(x) = N_1^2 4y^2 e^{-y^2}$

Η κυματοσυνάρτηση, ψ, έχει κόμβο για x=0 (μηδενική μετατόπιση).

Η πυκνότητα πιθανότητας. ψ^2, περνά από μέγιστο για x= ±a (y= ±1)





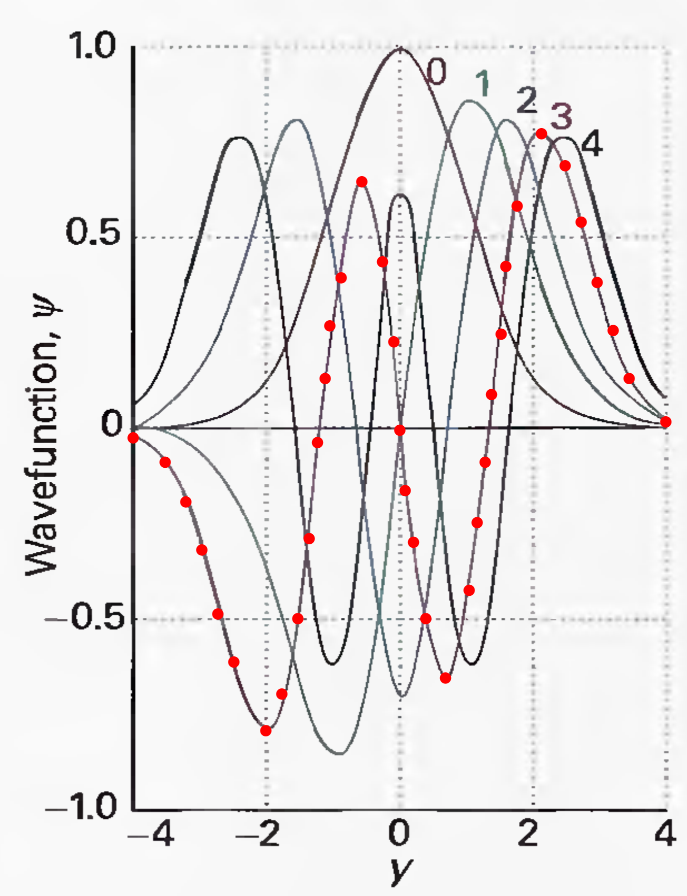
$$\psi_\upsilon(x) = N_\upsilon H_\upsilon(y) e^{-y^2/2}$$

$$y = \frac{x}{\alpha} \qquad a = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

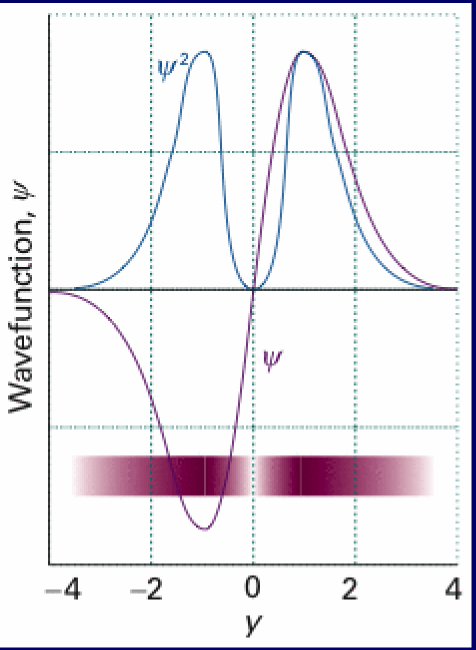
Κυματοσυναρτήσεις

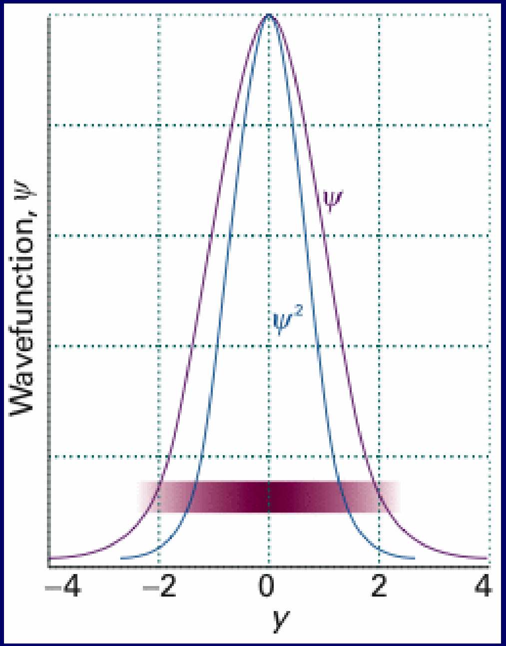
Γενικά, όσο αυξάνεται το υ, τα πολυώνυμα Hermite γίνονται μεγαλύτερα για μεγαλύτερες μετατοπίσεις. Έτσι, οι κυματοσυναρτήσεις διασπείρονται σε μεγαλύτερες περιοχές με αύξηση του υ.

Ο αριθμός των κομβικών σημείων ισούται με υ.



Οι διαδοχικές κυματοσυναρτήσεις είναι συμμετρικές ή αντισυμμετρικές ως προς το σημείο $y=0$ (μηδενική μετατόπιση).

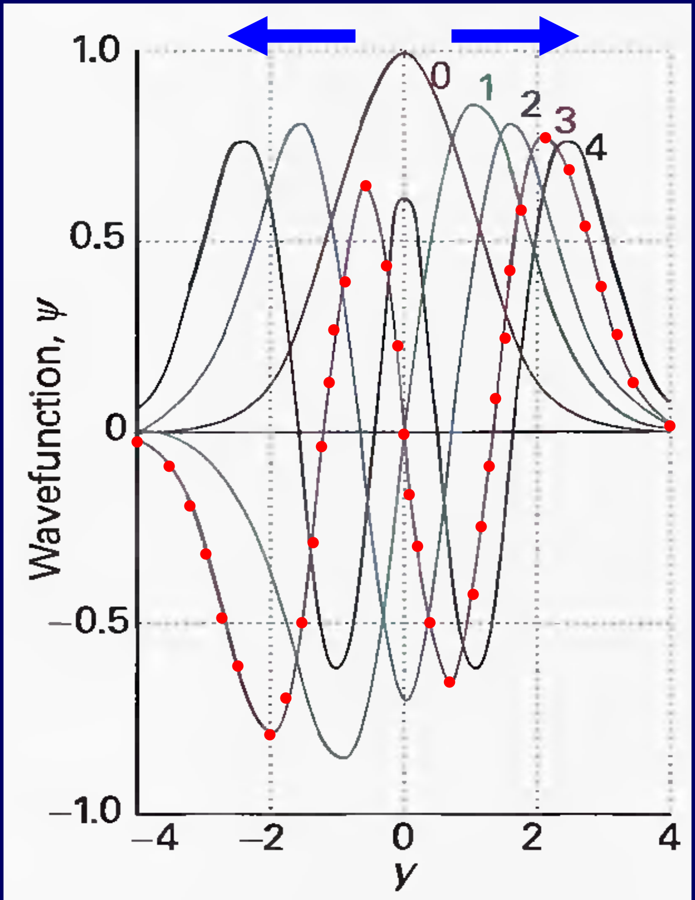




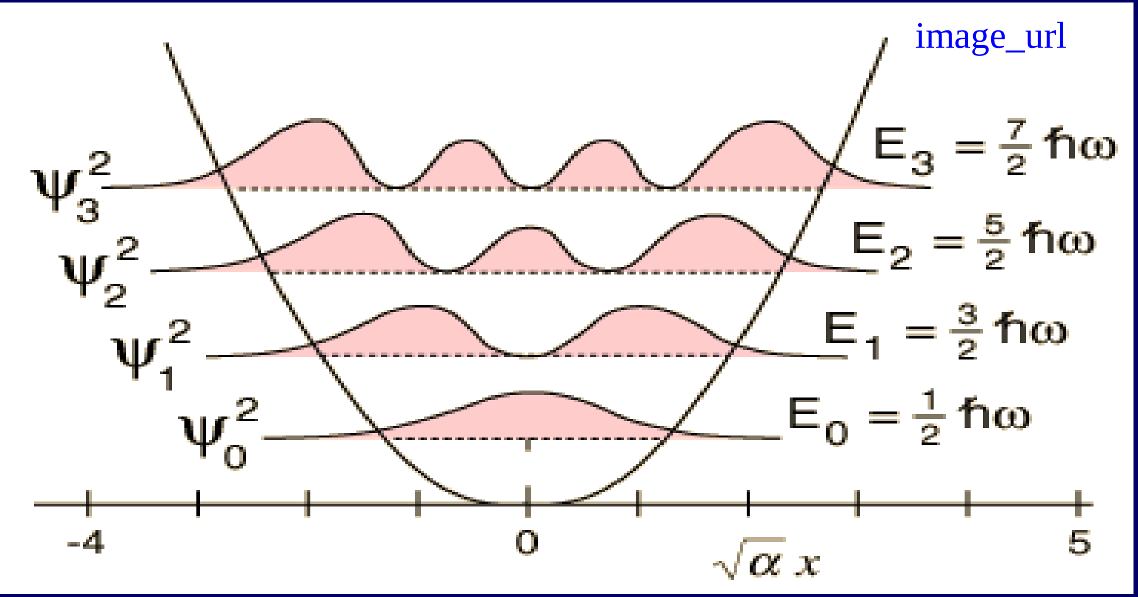
Κυματοσυναρτήσεις

Η πυκνότητα πιθανότητας είναι ανάλογη του τετραγώνου αυτών των κυματοσυναρτήσεων.

Για μεγάλες τιμές του υ, οι κυματοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή έχουν μέγιστο πλάτος κοντά στα σημεία επιστροφής της κλασικής κίνησης.



Επομένως, η πιθανότητα εύρεσης του σωματιδίου μετατοπίζεται επίσης προς το κλασικό όριο, όπου $V=E$, με αύξηση του υ.



Κυματοσυναρτήσεις

Η πυκνότητα πιθανότητας είναι ανάλογη του τετραγώνου αυτών των κυματοσυναρτήσεων.

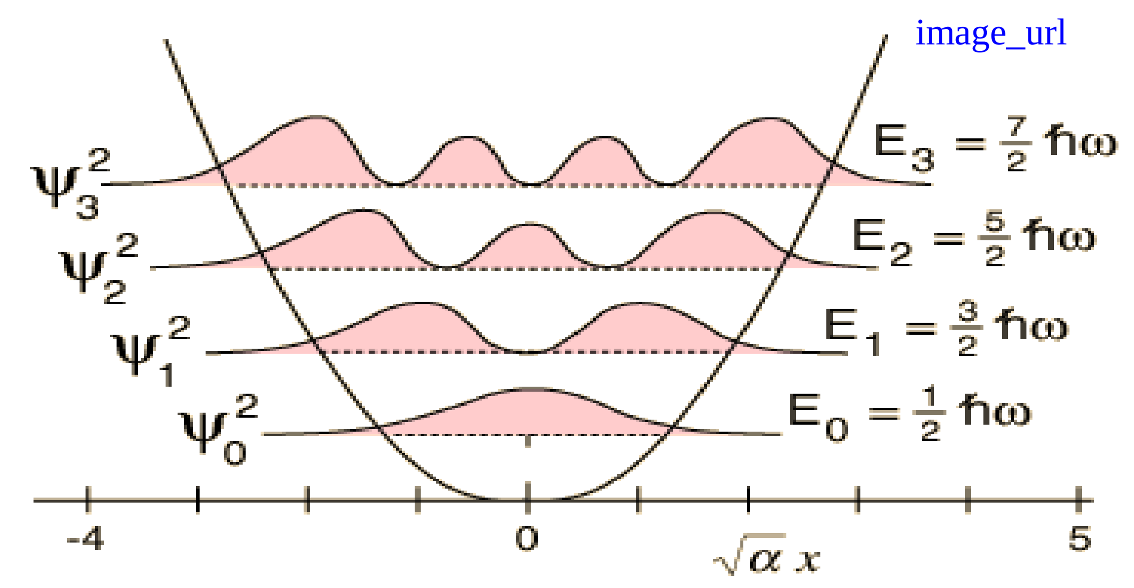
Για μεγάλες τιμές του *υ*, οι κυματοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή έχουν μέγιστο πλάτος κοντά στα σημεία επιστροφής της κλασικής κίνησης.

Οι κλασικές ιδιότητες του σωματιδίου αναδύονται για μεγάλες τιμές του *υ*.

Επομένως, η πιθανότητα εύρεσης του σωματιδίου μετατοπίζεται επίσης προς το κλασικό όριο, όπου $V=E$, με αύξηση του *υ*.

Για μεγάλα *υ*, το σωματίδιο είναι πιθανότερο να βρεθεί στα σημεία όπου κινείται πιο αργά.

Για μικρά *υ*, το σωματίδιο είναι πιθανότερο να βρεθεί κοντά στο σημείο μηδενικής μετατόπισης.



Κανονικοποίηση

Η κανονικοποίηση γίνεται πάντα με υπολογισμό του ολοκληρώματος του $|\psi|^2$ στο χώρο και με προσδιορισμό της σταθεράς κανονικοποίησης ώστε:

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

Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή η κίνηση γίνεται σε μια διάσταση, ο στοιχειώδης όγκος είναι dx και η ολοκλήρωση γίνεται μεταξύ -∞ και +∞.

Η μη κανονικοποιημένη συνάρτηση είναι:

$$\psi_\upsilon(x) = H_\upsilon(y)e^{-y^2/2}$$

$$y = \frac{x}{\alpha}$$

$$dx = ady$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\psi dx = a\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\psi dy = a\int_{-\infty}^{+\infty}H_\upsilon^2(y)e^{-y^2}dy = a\pi^{1/2}2^\upsilon\upsilon!$$

Για τα πολυώνυμα Hermite ισχύει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}H_{\upsilon'}H_\upsilon e^{-y^2}dy = \begin{cases} 0 & \text{όταν} \quad \upsilon' \neq \upsilon \\ \sqrt{\pi}\,2^\upsilon\upsilon! & \text{όταν} \quad \upsilon' = \upsilon \end{cases}$$

Κανονικοποίηση

Η κανονικοποίηση γίνεται πάντα με υπολογισμό του ολοκληρώματος του $|\psi|^2$ στο χώρο και με προσδιορισμό της σταθεράς κανονικοποίησης ώστε:

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

Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή η κίνηση γίνεται σε μια διάσταση, ο στοιχειώδης όγκος είναι dx και η ολοκλήρωση γίνεται μεταξύ -∞ και +∞.

Η μη κανονικοποιημένη συνάρτηση είναι:

$$\psi_\upsilon(x) = H_\upsilon(y) e^{-y^2/2}$$

Το N_υ είναι διαφορετικό για κάθε τιμή του υ.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = a \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dy = a \int_{-\infty}^{+\infty} H_\upsilon^2(y) e^{-y^2} dy = a\pi^{1/2} 2^\upsilon \upsilon!$$

Επομένως, η σταθερά κανονικοποίησης μπορεί να υπολογιστεί:

$$N_\upsilon = \frac{1}{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx \right)^{1/2}} \Rightarrow \boxed{N_\upsilon = \left(\frac{1}{a\pi^{1/2} 2^\upsilon \upsilon!} \right)^{1/2}}$$

Κανονικοποίηση

$$\psi_\upsilon(x) = H_\upsilon(y)e^{-y^2/2}$$

$$N_\upsilon = \left(\frac{1}{a\pi^{1/2}2^\upsilon \upsilon!}\right)^{1/2}$$

Table 9.1 The Hermite polynomials $H_\upsilon(y)$

image_url

υ	$H_\upsilon(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις απλού αρμονικού ταλαντωτή

$$\psi_\upsilon(x) = \left(\frac{1}{a\pi^{1/2}2^\upsilon \upsilon!}\right)^{1/2} H_\upsilon(y)e^{-y^2/2}$$

$$y = \frac{x}{\alpha} \qquad a = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

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.

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