

Wykład 21: Dualizm korpuskularno falowy – cz. 2: konsekwencje – równanie Schrödingera

Dr inż. Zbigniew Szklarski

Katedra Elektroniki, paw. C-1, pok.321

szkla@agh.edu.pl

<http://layer.uci.agh.edu.pl/Z.Szklarski/>

Rys historyczny – sytuacja nauce na przełomie XIX/XX w

Przed 1900r. – zjawiska wyjaśniano poprzez fizykę klasyczną:

- równania Newtona – opis w skali laboratoryjnej i astronomicznej
 - na ich podstawie – ruch cząsteczek w gazach – kin. teoria gazów
 - 1897 – odkrycie elektronu – jest jak cząstka newtonowska
 - Young, Hertz – opis falowy światła i fal elektro-magnetycznych
- PROBLEM – jak wyjaśnić widmo ciała doskonale czarnego, ciepło właściwe ciał stałych w niskich temperaturach ?

1900 – Planck – kwanty promieniowania $E = h\nu$ wyjaśnienie widma promieniowania

1904 Einstein teoria kwantów $\Rightarrow$ wyjaśnienie zjawiska fotoelektr.

1913 Bohr – skwantowanie poziomów energetycznych atomu

do roku 1924 – materia jest złożona z dyskretnych cząsteczek newtonowskich

1924 – de Broglie – materia ma dualny charakter $\lambda = h/p$

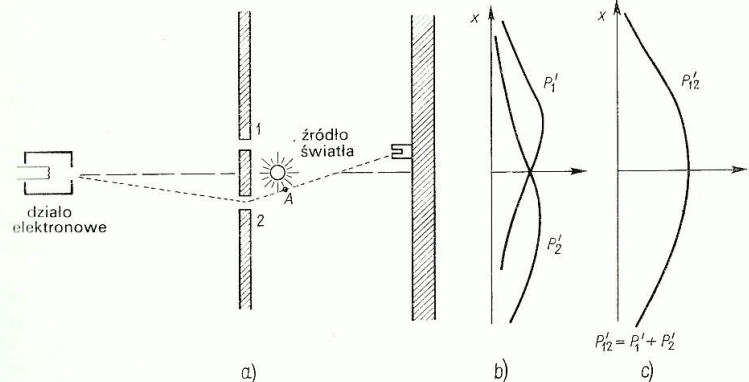
1927 doświadczenia Davissona i Germera oraz Thomsona potwierdzają istnienie dyfrakcji elektronów na kryształach

Zasada korespondencji (komplementarności) Bohra (1923) pozwoliła wykorzystać teorię klasyczną jako przypadek graniczny i umożliwiła zrozumienie niektórych własności układów atomowych ale

... dlaczego w stanie stacjonarnym w atomie znika zdolność emitowania energii przez elektron? Jaki jest mechanizm absorpcji/ emisji promieniowania przy przejściach między stanami stacjonarnymi? ...?

Czy elektron rzeczywiście może przejść tylko przez jedną szczelinę?

„stara” teoria kwantów



Zasada nieoznaczoności Heisenberga !!

~1926 „nowa” mechanika kwantowa (mechanika falowa) Schrödingera

Fala de Broglie'a jest reprezentowana przez funkcję falową, która dla przypadku jednowymiarowego, dla cząstki swobodnej ma postać równania fali bieżącej.

W notacji zespolonej, jaką zwyczajowo stosuje się w mechanice kwantowej falę tę można zapisać jako:

$$\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i(px-Et)}{\hbar}} = \frac{A}{\hbar} [\cos(px - Et) + i \sin(px - Et)]$$

Czy można, przeprowadzając odpowiedni pomiar, jednocześnie określić zarówno pęd **p** jak i położenie **x** cząstki ? Albo w danym momencie **t** określić dokładnie jej energię **E** ?

Nie można ich określić dokładniej niż na to pozwala
zasada nieoznaczoności Heisenberga.

Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Pomiar w większości przypadków zmienia stan układu.

Aby obserwować dany obiekt oświetlamy go fotonami.

Im dokładniej chcemy zbadać położenie obiektu, tym krótsza musi być długość fali fotonów używanych do obserwacji.

Fotony o krótszej długości fali niosą większą energię i pęd, a przez to bardziej zaburzają badany układ.

Dla przypadku
jednowymiarowego:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Zasada ta **nie jest wynikiem niedokładności** przyrządów pomiarowych, ale odnosi się do samego procesu pomiaru. Uwzględnia ona oddziaływanie między obserwatorem i mierzonym obiektem

Przykłady



- Znając czas otwarcia migawki i przesunięcie – obliczymy szybkość ale nie podamy dokładnego położenia – bo obraz jest rozmyty.



- Dla krótszego czasu migawki - ostre zdjęcie – znane położenie auta ale nie znana jest jego prędkość.

Rozpatrzmy dwa obiekty poruszające się z taką samą prędkością $v = 300 \text{ m/s}$, wyznaczoną z dokładnością $0,01\%$.

Z jaką dokładnością możemy wyznaczyć ich położenie ?

□ Obiekt makroskopowy; kula o masie $m = 50 \text{ g}$

$$p = 15 \text{ kg m/s}, \quad \Delta p = 0,0001 \cdot 15 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m/s}$$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p} = 3 \cdot 10^{-32} \text{ m} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ nm}$$

Wielkość ta stanowi 10^{-17} średnicy jądra atomowego, jest więc wielkością niemierzalną.

Dla obiektów makroskopowych istnienie zasady nieoznaczoności Heisenberga nie nakłada na procedurę pomiarową żadnych ograniczeń.

□ Obiekt mikroskopowy; elektron o masie $m=9,1 \cdot 10^{-28}$ g

$$p = 2,7 \cdot 10^{-28} \text{ kg m/s} \quad \Delta p = m \cdot \Delta v = 2,7 \cdot 10^{-32} \text{ kg m/s}$$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p} = 0,2 \text{ cm} = 2 \cdot 10^6 \text{ nm}$$

Wielkość ta stanowi ok. 10⁷ średnicy jądra atomu.

Dla obiektów mikroskopowych występują w praktyce zawsze ograniczenia w procedurze pomiarowej.

Nieoznaczoność czasu i energii

Hipoteza de Broglie odnosi się również do pomiaru energii i czasu życia na danym poziomie energetycznym

Skoro $dp = m \cdot dv$ więc

$$\underline{dp} \cdot dx = \underline{mdv} \cdot dx = m \left(\frac{dv}{dt} \right) dx \cdot dt = \underline{m \cdot a} \cdot dxdt = \underline{F \cdot dxdt} = \underline{dE} \cdot dt$$

$$\text{Stąd} \quad \Delta p \Delta x = \Delta E \Delta t \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Stan o określonym czasie życia Δt nie może mieć dokładnie określonej energii.

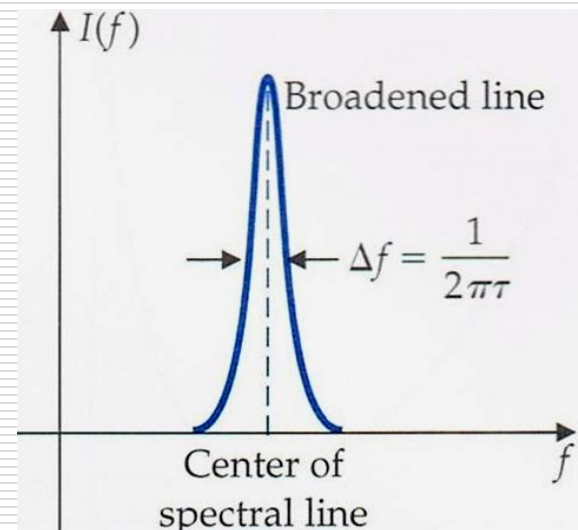
Jeżeli stan wzbudzony atomu ma czas życia τ , to nieoznaczoność energii ujawnia się gdy podczas przejścia do stanu podstawowego o energii E_0

Częstotliwość promieniowania emitowanego w wyniku tego procesu:

$$f = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

nie jest dokładnie określona

$$\Delta f = \frac{\Delta E_1}{h} \cong \frac{1}{2\pi\tau}$$



Poszerzenie linii spektralnych jest zjawiskiem wynikającym z mechaniki kwantowej

Konsekwencją zasady Heisenberga jest również występowanie **reszkowego ruchu** w każdym systemie fizycznym – najmniejsza energia nie jest zerowa.

Uogólnienie hipotezy de Broglie przez **Schrödingera** dało początek „nowej” mechanice kwantowej.

Tak więc z elektronami i innymi materialnymi cząsteczkami związana jest opisana przez de Broglie’a fala materii.

Funkcja opisująca przemieszczanie się tej fali nazywa się **funkcją falową**. Funkcja ta reprezentuje tylko jedną cząstkę a nie rozkład statystyczny wielu cząstek, sama funkcja falowa nie ma sensu fizycznego, a ma go dopiero jej kwadrat.

Jak poznaliśmy, w notacji zespolonej, falę tę można zapisać jako:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = A(\cos kx - i \sin \omega t)$$

gdzie $\omega = \frac{E}{\hbar}$ i $k = \frac{p}{\hbar}$

Zarówno funkcje falowe $\Psi(\vec{r}, t)$ lub $\Psi(x, t)$ jak i ich pochodne po położeniu muszą być:

- ciągłe,
 - jednoznaczne oraz
 - $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2$ jest prawdopodobieństwem przypadającym na jednostkę długości osi x , znalezienia cząstki w chwili t w punkcie x .
-

Ta *funkcja falowa* jest rozwiązaniem pewnego liniowego równania różniczkowego – *równania Schrödingera*.

Poprzednio poznaliśmy dla przypadków jednowymiarowych:

Dla fali akustycznej: $y(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$ $\longleftrightarrow$ $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$

Dla fali elektromagnetycznej: $E(x, t) = E_m \cdot \cos(\omega t - kx)$
 $B(x, t) = B_m \cdot \cos(\omega t - kx)$ $\longleftrightarrow$ $\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2}$
 $\frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 B_z}{\partial t^2}$

a dla fali de Broglie'a

$$\Psi(x, t) = A(\cos kx - i \sin \omega t)$$



?

sposób poszukiwania równania falowego jest podobny, ale nie da się go wyprowadzić ani z równań Newtona ani Maxwella – musi ono być zgodne z postulatami de Broglie'a i Einsteina:

- spełniona jest relacja de Broglie'a: $\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|}$
- przyjęta została klasyczna definicja (nie relatywistyczna) energii całkowitej: $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

Jeżeli cząsteczka swobodna opisana przez funkcję $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ ma niewielką prędkość (gdy energia całkowita $E = E_k$), to jej pęd:

$$p = k\hbar \quad \text{a energia:} \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$$\text{dla fali} \quad E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega$$



więc otrzymujemy
tzw. związek
dyspersyjny ω i k :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Poszukiwania odpowiedniego równania falowego – równanie Schrödingera

Podobnie jak dla innych równań falowych obliczamy pochodne (po t i x) wyjściowego równania fali:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \underbrace{Ae^{i(kx - \omega t)}}_{\Psi(x, t)} = -i\omega \Psi(x, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 \underbrace{Ae^{i(kx - \omega t)}}_{\Psi(x, t)} = \underline{-k^2} \Psi(x, t) \quad (2)$$

Ze związku dyspersyjnego $\omega \leftrightarrow k$ $\left(\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \right)$ wyliczamy $\underline{k^2 = \frac{2m\omega}{\hbar}}$

i podstawiamy do (2) otrzymując:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar} \omega \Psi(x, t) \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar} \omega \Psi(x, t) \quad (3)$$

z (1) : $\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \Psi(x, t)$ (1) wynika, że:

$$\omega \Psi(x, t) = -\frac{1}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (4)$$

Z (3) i (4) po uporządkowaniu otrzymamy:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad \Big| \cdot \hbar \quad \text{stąd} \quad \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}}$$

Jest to ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki swobodnej o stałej energii kinetycznej E (nie uwzględniamy energii spoczynkowej).

$$\text{3-D:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial r^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{lub} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Jeżeli na cząstkę działa siła określona przez energię potencjalną $V(x)$ zależną od położenia cząsteczki ,
to wówczas jej energia kinetyczna

$$F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = E - V(x) \quad \text{Wówczas otrzymujemy równanie}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = (E - V(x)) \Psi(x,t)$$

Zgodnie z postulatem Einsteina $E = \hbar\omega$ oraz $\omega\Psi(x,t) = i\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$
zatem $E\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$

Mamy zatem ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki poruszającej się w potencjale $V(x)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad !$$

Rozwiązaniem jest iloczyn funkcji, z których każda zależy tylko od jednej zmiennej

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot \varphi(t) \quad \text{metoda separacji zmiennych}$$

Podstawiając do ogólnego równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar}{2m} \varphi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) \varphi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad \text{i rozdzielając zmienne otrzymamy równanie:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt}$$

Lewa strona tego równania nie zależy od t , a prawa nie zależy od x . Wynika stąd, że wspólna dla obu stron równania wartość musi być stała - jest to energia całkowita cząstki **E**

Rozwiązaniem prawej strony równania jest funkcja $\phi(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$

Natomiast lewa strona daje równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = E \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Jest to równanie Schrödingera niezależne od czasu
– energia potencjalna $V(x)$ jest stała w czasie.

Poprawne fizycznie rozwiązania istnieją tylko dla niektórych wartości energii E – są to tzw. **wartości własne**.
Każdej wartości własnej odpowiada **funkcja własna** $\psi(x)$.

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{\sqrt{2m(E-V(x))}}{\hbar}x}$$

Funkcje własne i ich pochodne muszą mieć następujące właściwości:

muszą być – skończone, jednoznaczne i ciągłe.

Każdej funkcji własnej $\psi(x)$ odpowiada funkcja falowa $\Psi(x,t)$, która jest rozwiązaniem ogólnego równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}$$

Zatem rozwiązaniem ogólnego równania Schrödingera jest też kombinacja liniowa funkcji falowych

$$\Psi(x,t) = C_1 \Psi_1(x,t) + C_2 \Psi_2(x,t) + \dots + C_n \Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

podstawiając $\hbar k = p$ $\hbar \omega = E$

otrzymujemy $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t}$ lub $\Psi(x,t) = A e^{\frac{i(px - Et)}{\hbar}}$

Jest to równanie **fali bieżącej**.

Dla cząsteczki swobodnej

można założyć, że $V(x) = 0$ zatem równanie Schrödingera niezależne od czasu przybierze postać:

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

Szukamy rozwiązania w postaci $\psi(x) = Ae^{kx}$ $k = \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
 $\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$ np. dla rozwiązania „+” to:

fala bieżąca
w kierunku
„+” osi X

$$\psi(x) = Ae^{ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) \quad (9)$$

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = A(\cos kx - i \sin \omega t)$$

Funkcje falowe stosowane do opisu „cząstek” takich jak elektrony to „fale prawdopodobieństwa”. Tam gdzie amplituda funkcji falowej jest mała, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest małe. Funkcje falowe mają fazy co pozwala im interferować jak wszystkim innym falom.

Związek funkcji falowej z zachowaniem cząstki wyraża się za pośrednictwem **gęstości prawdopodobieństwa** – (prawdopodobieństwa na jednostkę długości osi X, znalezienia cząstki w pobliżu punktu o współrzędnej x w czasie t).

$$\rho(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2$$

oczywiście
$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad \leftarrow \text{warunek normalizacyjny}$$

PRZYKŁAD

Funkcja falowa $\Psi(x) = A \left(\sin \frac{2\pi n}{L} x \right)$ jest zdefiniowana jedynie w obszarze $0 \leq x \leq L$. Obliczyć stałą A korzystając z warunku normalizacji

Rozwiązanie

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = A^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi n}{L} x \right) \quad \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow \int_0^L A^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi n}{L} x \right) dx = 1$$

Stosując podstawienie za argument sinusa i korzystając z „1” tryg. otrzymamy:

$$A^2 \frac{L}{2\pi n} \int_0^{2\pi n} \sin^2(u) du = A^2 \frac{L}{2\pi n} \pi n = A^2 \frac{L}{2}$$

$$A^2 \frac{L}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Podsumowanie – jednowymiarowe równania Schrödingera

Ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki swobodnej o stałej energii kinetycznej (nie uwzględniamy energii spoczynkowej tzn. $E = E_k$).

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

Niezależne od czasu równanie Schrödingera dla cząsteczki swobodnej

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

Rozwiązaniem są funkcje falowe:

$$\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}$$

Ogólne równanie Schrödingera dla cząsteczki poruszającej się w potencjale $V(x)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

Rozwiązaniem są funkcje falowe: $\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$

Równanie Schrödingera niezależne od czasu – energia potencjalna $V(x)$ jest stała w czasie.

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

NIELS BOHR

7 | 10 | 1885 – 18 | 11 | 1962

Everything we call
real is made of
things that cannot
be regarded as real.

If quantum mechanics
hasn't profoundly
shocked you,
you haven't
understood
it yet.

