ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 38 +)

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2019

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right] \tag{2}$$

$$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x) \tag{3}$$

1. ψ είναι γενικώς μια ΜΙΓΑΔΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ
2. ψ είναι ΣΥΝΕΧΗΣ συνάρτηση
3. ψ έχει ΣΥΝΕΧΕΙΣ παραγώγους (ομαλή συνάρτηση)
4. ψ είναι ΜΟΝΟΤΙΜΟΣ και με ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΕΣ τιμές
5. $|\psi|^2$ είναι η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑΣ για την εύρεση του σωματιδίου στο διάστημα $[x, x+dx]$
6. ψ είναι ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ, δηλαδή

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2 dx=1 \tag{4}$$

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t,x)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(t,x), \tag{5}$$

όπου $i=\sqrt{-1}$. Για τις Ιδιοτιμές και ιδιοενέργειες του ανεξάρτητου από τον χρόνο Χαμιλτωνιανού τελεστή $\hat{H}$ (διατηρητικά συστήματα) και λύσεις της μορφής

$$\Psi(t,x)=f(t)\psi(x), \tag{6}$$

όπου

$$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x) \tag{7}$$

η χρονοεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger γίνεται

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t,x)}{\partial t}=E\Psi(t,x), \tag{8}$$

με λύσεις

$$\Psi(t,x)=\exp(-iEt/\hbar)\psi(x) \tag{9}$$

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

Επειδή

$$|\Psi(t,x)|^2 = |\exp(-iEt/\hbar)|^2 \, |\psi(x)|^2 = |\psi(x)|^2, \tag{10}$$

η κανονικοποίηση της $\Psi(t,x)$ είναι ίδια με της $\psi(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \tag{11}$$

Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle
https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t,x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(t,x), \tag{12}$$

ΛΥΣΕΙΣ

$$\Psi(t,x) = \exp(-iEt/\hbar)\psi(x), \tag{13}$$

όπου η $\psi(x)$ είναι λύση της ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗΣ εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \tag{14}$$

η οποία είναι της μορφής

$$\psi(x) = C\exp(ipx/\hbar), \tag{15}$$

και $E = p^2/2m$ και $C = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)}}$

Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle
https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle

Αρχή Αβεβαιότητας του Heisenberg

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{16}$$

Για ακριβές $x \implies p \in [-\infty, +\infty]$ και για ακριβές $p \implies x \in [-\infty, +\infty]$.

Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle
https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle

ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ της ψ

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_p(x)^*\psi_{p'}(x)dxdp' &= C^2\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ipx/\hbar)\exp(ip'x/\hbar)dxdp' \\
&= C^2\int_{-\infty}^{\infty}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\exp(i(p'-p)x/\hbar)dx\right)dp' \\
&= C^2(2\pi\hbar)\int_{-\infty}^{\infty}\delta(p'-p)dp' \\
&= C^2(2\pi\hbar) = 1. \qquad (17)
\end{aligned}
$$

Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

Η ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ με τη ΔΕΛΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ του DIRAC

$$\delta(p' - p) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(i(p' - p)x/\hbar)dx. \tag{18}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(p' - p)dp' = 1. \tag{19}$$

Επομένως,

$$C^2(2\pi\hbar) = 1, \quad C = (2\pi\hbar)^{-1/2}. \tag{20}$$

Η ΔΕΛΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ του DIRAC μαθηματικά ορίζεται ως

$$\delta(z) = \begin{pmatrix} \infty, & z = 0 \\ 0, & z \neq 0 \end{pmatrix} \tag{21}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(z)dz = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(z)\delta(z)dz = f(0). \tag{22}$$

Κυματοπακέτα

https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle
https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle

Για διακριτές τιμές της ορμής p_n αθροίζουμε και πέρνουμε το κυματοπακέτο

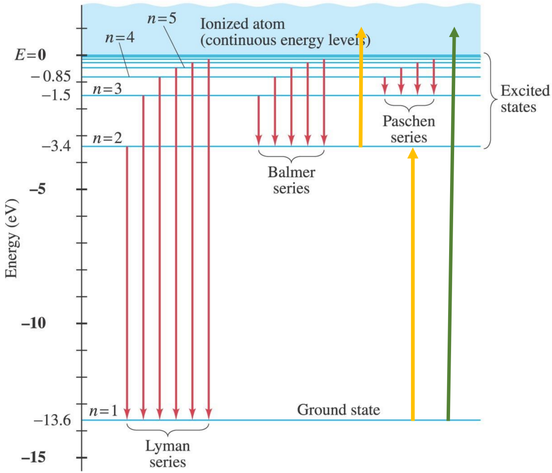
$$\psi(x) = \sum_n A_n \exp(ip_n x/\hbar) \tag{23}$$

ή για συνεχείς τιμές της ορμής που δίνονται από την κατανομή $\phi(p)$ η κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$ εκφράζεται ως

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \exp(ipx/\hbar) dp \tag{24}$$

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι παραδείγματα **αναπτυγμάτων (σειρών) Fourier**.

Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου με μονοφωτονικές και πολυφωτονικές διεγέρσεις στο συνεχές



Σωματίδιο σε Απειρόβαθο Κουτί

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \tag{25}$$

ΛΥΣΕΙΣ

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx), \tag{26}$$

Με ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

$$\psi(0) = 0 \implies B = 0, \tag{27}$$

$$\psi(L) = 0 \implies k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \ldots, \infty \tag{28}$$

όπου

$$E = \frac{k^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = n^2\left(\frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{29}$$

ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ της ψ

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2 dx = A^2\int_0^L \sin^2(x)dx = A^2\frac{L}{2} = 1 \tag{30}$$

Άρα

$$|A| = \sqrt{(2/L)}, \quad \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \tag{31}$$

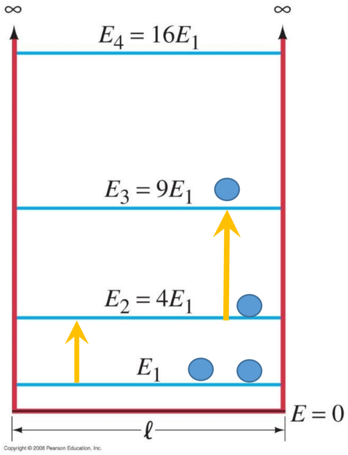
Διεγέρσεις $\pi-$ηλεκτρονίων με το μοντέλο του απειρόβαθου κουτιού

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \tag{32}$$

$$\Delta E = \frac{(n_f^2 - n_i^2)h^2}{8mL^2} \tag{33}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \tag{34}$$



Βουταδιένιο με το Μοντέλο του Απειρόβαθου Κουτιού (Ο Χημικός Δεσμός, ΠΕΚ 1992, Σελ. 220)

....

Στην περίπτωση του βουταδιενίου (για παράδειγμα), το οποίο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια π, το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό είναι το ψ_2 και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό είναι το ψ_3. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα επίπεδα υπολογίζεται από την (10.10) με $s = 4d$ και είναι,

$$E_3 - E_2 = \frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8m(4d)^2}. \tag{10.12}$$

Θεωρώντας το d ίσο με 1,4 Angs προβλέπουμε ότι η ταινία απορρόφησης είναι στα,

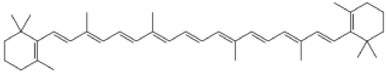
$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = 2068 \text{ Angs}, \tag{10.13}$$

η οποία είναι πολύ κοντά στην παρατηρούμενη τιμή των 2200 Angs.

....

β-Καροτένιο με το Μοντέλο του Απειρόβαθου Κουτιού

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box



Στην περίπτωση του β-καροτενίου, το οποίο έχει 22 ηλεκτρόνια π, το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό είναι το ψ_{11} και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο είναι το ψ_{12}. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα επίπεδα υπολογίζεται να είναι,

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = \frac{h^2(12^2 - 11^2)}{8mL^2} = 2,3658 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

και το μήκος κύματος απορρόφησης

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 840\ \mathrm{nm},$$

το οποίο είναι μακριά από την παρατηρούμενη τιμή των 450 nm.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Να επαληθεύσετε ότι οι εξισώσεις 13-15 είναι λύσεις της εξίσωσης 12.
2. Να επαληθεύσετε ότι η εξισώση 26 είναι λύση της εξίσωσης 25.
3. Γράψτε τις χρονοεξαρτημένες ιδιοσυναρτήσεις $\Psi(t,x)$ ενός σωματιδίου σε απειρόβαθο κουτί.
4. Περιγράψτε τη συμπεριφορά του μήκους κύματος απορρόφησης λ καθώς το μήκος ενός πολυενίου L, δηλ. ο αριθμός των διπλών δεσμών, αυξάνει.