2. HULLÁMMECHANIKA

Az előző fejezetből kiderült, hogy *i*) bizonyos fizikai rendszerek energiája, vagy impulzusmomentuma csak meghatározott (diszkrét) értékeket vehet fel [kvantáltság elve]; *ii*) a részecske és hullám leírás között nincs elvi különbség: egyazon fizikai rendszer egyszer hullámként, másszor részecskeként mutatkozik meg a körülményektől függően [részecske-hullám – dualizmus elve].

Ezen újonnan feltárt jelenségek a klasszikus fizika egyik ágába sem voltak beilleszthetőek, így szükségszerűen kikényszerítődött a fizika egy új fejezete, amelyet **kvantum**mechanikának nevezünk. Schrödinger és Heisenberg volt az a két fizikus, aki – egymástól függetlenül és formailag eltérő módon – 1926-ban matematikai alakban fogalmazta meg a fenti két elvet egyesítő törvényt. A Schrödinger-féle formalizmust *hullámmechanikának*, a Heisenberg alkotta kvantummechanikát *mátrixmechanikának* szoktuk nevezni. (Fizikai szempontból a két formalizmus ekvivalens egymással.)

Elsőként a differenciálegyenleten alapuló és hullámfüggvény fogalmat (és matematikai konstrukciót) használó Schrödinger-féle hullámmechanikával ismerkedünk meg. A mátrixokkal, sajátértékekkel és sajátvektorokkal operáló Heisenberg-féle mátrixmechanikát a későbbiekben fogjuk érinteni.

2.1 SCHRÖDINGER HULLÁMEGYENLETE

2.1.1. AZ IDŐTŐL FÜGGŐ SCHRÖDINGER EGYENLET

Schrödinger 1926-ban a fényre vonatkozó hullámegyenlet analógiájára alapozva felállította a nemrelativisztikus részecskék tér- és időbeli mozgását leíró hullámegyenletet. Egy időben és térben tovaterjedő, $\mathbf{k}$ *hullámszám*al és ω *körfrekvenciá*val rendelkező síkhullám a következőképp írható fel:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = Ae^{i(\mathbf{k}\,\mathbf{r}-\omega\,t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\,\mathbf{r}-E\,t)},$$

ahol kihasználtuk a $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ és $\omega = E/\hbar$ összefüggéseket (A egy állandót jelöl).

Mármost a fényre, amely *relativisztikus* "részecskékből" áll (azaz $E = \hbar\omega = p\,c = \hbar\,k\,c$), a körfrekvencia és a hullámszám közti $\omega(\mathbf{k})$ összefüggés, az ún. *diszperziós reláció* a következőképpen írható:

$$\omega(\mathbf{k}) = \,c\,k.$$

Ezért a

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = -\omega^2\Psi,$$
$$\Delta\Psi = -k^2\Psi,$$

összefüggéseket behelyettesítve a diszperziós relácóba a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = \Delta\Psi,$$

amely a jól ismert hullámegyenlet.

Nemrelativisztikus részecskék alkotta anyagra az $E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + V$ összefüggés miatt a diszperziós reláció (V =állandó)

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{2m}k^2 + \frac{1}{\hbar}V$$

és ezért a

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi,$$
$$\Delta\Psi = -k^2\Psi,$$

összefüggések miatt a keresett hullámegyenlet a következőképpen írható:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi. \tag{13}$$

Ez az **időtől függő Schrödinger egyenlet**, vagy más néven: az **állapotegyenlet**, amelynek fennállását Schrödinger *tetszőleges* $V(\mathbf{r},t)$ potenciál esetére posztulálta.

A $\Psi(\mathbf{r},t)$ **hullámfüggvény** (állapotfüggvény) a szóbanforgó mikrorészecske(rendszer) térbeli jellemzésére szolgál, és *valószínűségi amplitúdó*ként interpretáljuk. Eszerint annak valószínűsége, hogy a rendszer az $\mathbf{r}$ körüli dv intervallumban található: $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2\,dv$. Mivel a rendszer a térben valahol biztosan megtalálható, a hullámfüggvény abszolút érték négyzetének a teljes térre vett integrálja egységnyi értéket kell felvegyen,

$$\int |\Psi(\mathbf{r},t)|^2\, dv = 1.$$

Azt mondjuk, hogy a hullámfüggvény *normálható.*

Jóllehet a Schrödinger egyenlet formális analógiára épült posztulátum, mégis, a felfedezése óta eltelt több mint fél évszázad tudományos tapasztalata bebizonyította, hogy az időtől függő Schrödinger egyenlet az anyagi világ alapvető axiómája. Pontosan írja le a nemrelativisztikus, sok részecskéből álló mikrorendszerek (atomok, molekulák, atommagok, szilárd testek) állapotát, és egyben magába foglalja a makroszkopikus világban érvényes Newton-i egyenleteket is. Az időtől függő Schrödinger egyenlet a mikroszkopikus anyagi világ olyan alapvető mozgásegyenlete, amelyből – elvben – a mikroobjektum minden lényeges fizikai tulajdonsága kiszámolható, meghatározható. 1926-ban történt felfedezése óta számítjuk a kvantummechanika születését.

2.1.2. AZ IDŐTŐL FÜGGETLEN (STACIONÁRIUS) SCHRÖDINGER EGYENLET

Konzervatív erőtér $[V \neq V(t)]$ esetén megkísérelhetjük a Ψ hullámfüggvényt változóiban szeparált alakban felírni:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \Theta(t).$$

Ezt (13)-ba helyettesítve, átrendezéssel olyan egyenletet kapunk, amely egyik oldalán csupán t-től, másik oldalán csupán $\mathbf{r}$-től függő mennyiségek állnak:

$$i\hbar \frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\Delta\psi + V(\mathbf{r}) = E.$$

Ez természetesen csak úgy lehetséges, ha a bal- és a jobboldal egy idő- és térváltozótól független állandó, amelyet E-vel jelöltünk.

Így tehát két egyenletet kaptunk az állapotfüggvény idő- és térbeli viselkedésének meghatározására:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Theta = -i\hbar^{-1}E\Theta,$$

amely megoldását azonnal felírhatjuk:

$$\Theta = \exp[-iEt/\hbar] = \exp[-i\omega t];$$

a másik egyenlet a hullámfüggvény térszerű részét határozza meg,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi, \tag{14}$$

a megfelelő *határfeltételek*kel kiegészítve.

Ez utóbbi egyenlet az **időtől független Schrödinger egyenlet**, más néven: **stacionárius Schrödinger egyenlet**, vagy röviden: **Schrödinger egyenlet**.

A teljes megoldás a

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

alakban írható.

A valószínűségi interpretáció következményeként a hullámfüggvény a normálhatóságon kívül további, ún. *regularitási feltételek*et kell kielégítsen:

i) ψ folytonos függvény kell legyen;

ii) ψ egyértékű kell legyen;

iii) ψ véges értékű kell legyen (ez a normálhatósággal kapcsolatos feltétel).

A felsorolt feltételeknek eleget tevő függvényeket *reguláris függvényeknek* nevezzük.

A fent megfogalmazott regularitási feltételek általában a (14) Schrödinger egyenletben szereplő E konstansnak csak bizonyos értékei mellett teljesülnek. Maga az E konstans energia dimenziójú mennyiség s így kézenfekvő a rendszer energiájával azonosítani. (Konkrét számítási eredményeknek a kísérletileg mért összenergia értékekkel való összehasonlítása bebizonyította, hogy ez így is van.) A regularitási feltételek által megszabott különböző E_1, $E_2, ...$ értékek a mikrorendszer lehetséges (kvantált) energia értékeit jelentik, a hozzájuk tartozó ψ_1, $\psi_2, ...$ megoldások pedig a mikrorendszer állapotát jelölik. A (14) egyenlet a matematikában jól ismert sajátérték egyenletnek felel meg; az E_n mennyiségeket a *sajátértékek*nek, a ψ_n megoldásokat pedig *sajátfüggvények*nek nevezzük.

A Schrödinger egyenlet jelentősége felbecsülhetetlen. Egész iparágak alapultak olyan mikroszkopikus objektumokra, mikrorendszerekre, amelyek fizikai tulajdonságait a (14) egyenlet segítsége révén lehet feltárni. Így pl. a szilárd testek belső szerkezete, a vékonyrétegek, a félvezetők tulajdonságai, stb. a Schrödinger egyenlet megoldása révén tanulmányozhatók. Ezen objektumok képezik az alapját többek közt a modern híradástechnika-iparnak, vagy a számítógép-iparnak. A vegyipar, a gyógyszergyártás, az atomenergiatermelés inherens alapját olyan mikrorendszerek (atomok, molekulák, vegyületek és atommagok) képezik, amelyek tulajdonságait kizárólag a Schrödinger egyenlet segítségével ismerhetjük meg egzaktul.

2.2 AZ ÁLLAPOTEGYENLETBŐL FAKADÓ NÉHÁNY TULAJDONSÁG.

2.2.1. KÜLÖNBÖZŐ SAJÁTÉRTÉKEKHEZ TARTOZÓ SAJÁTFÜGGVÉNYEK ORTOGONÁLISAK EGYMÁSRA.

Bizonyítás: tegyük fel, hogy $E_k \neq E_l$ és $V = V^*$. Írjuk fel a k-adik és l-edik sajátértékre vonatkozó Schrödinger egyenletet, s az utóbbinak rögtön vegyük a komplex konjugáltját:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_k + V(\mathbf{r})\psi_k = E_k\psi_k,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_l^* + V(\mathbf{r})\psi_l^* = E_l\psi_l^*.$$

Szorozzuk be balról az első egyenletet ψ_l^*-gal, a másodikat ψ_k-val, integráljuk az így kapott egyenleteket a teljes térre, majd vonjuk ki az alsóból a fölsőt. A következő összefüggést kapjuk:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int[\psi_k\Delta\psi_l^* - \psi_l^*\Delta\psi_k]\,dv = (E_l - E_k)\int\psi_l^*\psi_k\,dv.$$

A baloldali szögletes zárójelben álló kifejezést az ismert $a\Delta b - b\Delta a = \mathrm{div}\,[a\,\mathrm{grad}\,b - b\,\mathrm{grad}\,a]$ differenciálgeometriai tétel segítségével teljes divergenciává alakítjuk át, majd a térfogati integrált a $\int \mathrm{div}\mathbf{A}\,dv = \int_{\mathcal{F}}\mathbf{A}d\mathbf{f}$ *Gauss-Ostogradskij tétel* segítségével felületi integrállá:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\mathcal{F}}(\psi_k\mathrm{grad}\,\psi_l^* - \psi_l^*\mathrm{grad}\,\psi_k)\,d\mathbf{f} = (E_l - E_k)\int\psi_l^*\psi_k\,dv.$$

A baloldal zérus, mivel $\psi \to \frac{1}{r}$ legalább, amint $r \to \infty$. (Ez a normálhatóság miatt van; fogjuk azonban látni, hogy ψ általában exponenciálisan tűnik el a végtelenben, ahol az $\mathcal{F}$ felületet fel kell venni). Így, mivel a jobboldali zárójel kiinduló feltevésünk értelmében nem zérus, maga az integrál kell zérus legyen. *Q.E.D.*

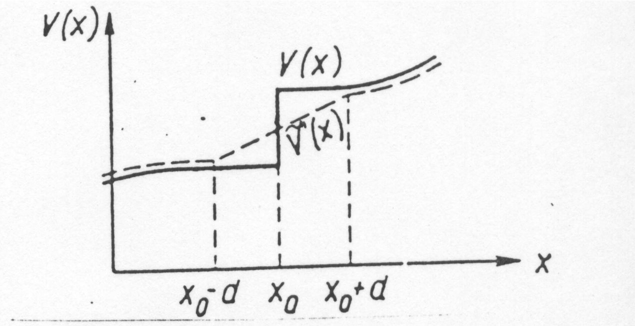
A normált sajátfüggvények tehát kielégítik az *ortonormáltsági feltételt:*

$$\int\psi_l^*\psi_k\,dv = \delta_{lk}.$$

2.2.2. $\psi(\mathbf{r})$ DERIVÁLTJA FOLYTONOS A POTENCIÁL LEGFELJEBB VÉGES SZAKADÁSSAL RENDELKEZŐ HELYÉN

Ahol a potenciálnak nincs szakadása, ott a Schrödinger egyenlet alakjából következően sejteni lehet, hogy igaz a címben megfogalmazott állítás. Nagyobb figyelmet azon térrészek érdemelnek, ahol a potenciálnak szakadása van. Ezek vizsgálata során kapott megállapítások egyben érvényesek lesznek a potenciál folytonos tartományára is. A vizsgálatot elegendő egy dimenzióban elvégezni.

Tekintsünk tehát egy $V(x)$ potenciált, amelynek véges szakadása van az $x = x_0$ pontban. (Lásd 9. ábra.) A hullámfüggvényre vonatkozó folytonossági követelményből írhatjuk:



9. ábra. Szakadásos potenciál (V, folytonos vonal) és anak közelítése ($\tilde{V}$, szaggatott vonal). $d \to 0$ esetén $V \to \tilde{V}$.

$$\psi(x_0 - 0) = \psi(x_0 + 0).$$

Állítás:

$$\psi'(x_0 - 0) = \psi'(x_0 + 0),$$

azaz ψ' is folytonos a potenciál (véges) szakadási helyén.

Bizonyítás: felírjuk a Schrödinger egyenletet egy, az ábrán szaggatott vonallal jelölt, olyan közelítő $\tilde{V}$ potenciálra, amely folytonosan interpolál át a V eredeti potenciál x_0-nál levő (véges) szakadási helyén:

$$\tilde{\psi}''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}[E - \tilde{V}(x)]\tilde{\psi}(x) = 0.$$

Könnyen belátható, hogy $\tilde{\psi} \to \psi$, miközben $d \to 0$, ugyanis ekkor $\tilde{V} \to V$ (ld. az ábrát). Ugyanakkor

$$\int_{x_0-d}^{x_0+d} dx\, \tilde{\psi}''(x) = \tilde{\psi}'(x_0 + d) - \tilde{\psi}'(x_0 - d) = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{x_0-d}^{x_0+d} dx\, [\tilde{V}(x) - E]\tilde{\psi}(x).$$

Az utolsó integrál zérushoz tart miközben $d \to 0$, mivel az integrandus korlátos, viszont az integrálás intervalluma közelíti a nulla mértékű halmazt. Ebből következik, hogy

$$\psi'(x_0 + 0) = \tilde{\psi}'(x_0 + 0) = \tilde{\psi}'(x_0 - 0) = \psi'(x_0 - 0), \qquad Q.E.D.$$

2.2.3. KONTINUITÁSI EGYENLET.

Tekintsük az

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi-V\Psi=0$$

állapotegyenletet, és vegyük a komplex konjugáltját:

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^*-V\Psi^*=0.$$

(Feltételeztük, mint korábban, hogy a potenciál valós.) Szorozzuk be balról a felső egyenletet $-\frac{i}{\hbar}\Psi^*-$gal, az alsót $\frac{i}{\hbar}\Psi-$vel, majd adjuk össze a két egyenletet. A következő eredményt kapjuk:

$$\frac{\partial\Psi^*\Psi}{\partial t}+\frac{i\hbar}{2m}(\Psi\Delta\Psi^*-\Psi^*\Delta\Psi)=0.$$

A baloldal második tagja teljes divergenciává alakítható a már idézett differenciálgeometriai tétel segítségével, s ezért az egyenlet a hidrodinamika kontinuitási egyenletének formájára hozható:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\mathrm{div}\mathbf{J}=0, \tag{15a}$$

ahol bevezettük a

$$\rho=\Psi^*\Psi$$

*sűrűség*et, valamint a

$$\mathbf{J}=\frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi) \tag{15b}$$

*áramsűrűség*et.

Egy kontinuitási egyenlet mindig valamilyen megmaradási tételt fejez ki. Integrálva (15a)-t a $\mathcal{V}$ (teljes) térfogatra, és az első tagban az idő szerinti deriválást az integráláson átemelve, kapjuk:

$$\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}}dv\,\rho+\int_{\mathcal{V}}dv\,\mathrm{div}\mathbf{J}=0.$$

Az első tagbeli integrál időben állandó (mivel az állapotfüggvény normálható, azaz $\int_{\mathcal{V}}\Psi^*\Psi dv=1$) így tehát az első tag zérust ad. Azaz zérus kell legyen a második tag is, amelyet a $\mathcal{V}$ térfogatot határoló felület menti integrállá alakítva a Gauss-tétel segítségével, kapjuk:

$$\int_{\mathcal{V}}dv\,\mathrm{div}\mathbf{J}=\int_{\mathcal{F}}d\mathbf{f}\,\mathbf{J}=0.$$

Ebből leolvasható, hogy (15a) végeredményben a (megtalálási) valószínűség megmaradását fejezi ki, mivel az integrálási térfogatot határoló felületen át időegység alatt ugyanannyi (valószínűségi) áramsűrűség halad befelé, mint kifelé.

Itt jegyezzük meg, hogy az állapotfüggvény a (13) állapotegyenlet linearitása és homogenitása, valamint a normáltsági követelmény miatt egy egységnyi abszolút értékű fázisfaktor erejéig határozatlan: Ψ és $C\Psi$ ugyanazt az állapotot jelenti, amennyiben $|C|=1$. Ez is azt mutatja, hogy az állapotfüggvény nem közvetlenül mérhető mennyiség. Ennek ellenére, pl. elektromágneses térben az állapotfüggvény (relatív) fázisának különleges jelentősége lesz, amellyel a későbbiekben az Aharonov-Bohm effektus kapcsán majd találkozunk.

2.2.4. EHRENFEST TÉTELE.

Ehrenfest tétele kapcsolatot teremt a klasszikus mechanikai tömegpont fogalom és a kvantummechanikai valószínűség-hullám kép között.

Egy $\Psi(\mathbf{r},t)$ hullámfüggvénnyel leírt elektron nem lokalizálható egy pontra, viszont bevezethető a *tömegközéppont* fogalma a következő definícióval:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi \, dv$$

A tömegközéppont $x-$irányú összetevője tetszőleges erőtér esetén a következőképpen számolható:

$$\langle\, x\,\rangle = \int \Psi^* \, x \, \Psi \, dv = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \Psi^*(x,y,z,t) \, x \, \Psi(x,y,z,t).$$

Határozzuk meg a tömegközéppont *sebességének* várható értékét! Idő szerint parcálisan deriválva kapjuk:

$$\frac{d}{dt}\langle\, x\rangle = \langle\, \dot{x}\,\rangle = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \, x \, \Psi \, + \Psi^* \, x \, \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dv.$$

Felhasználva a (13) állapotegyenletet,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = + \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi - \frac{i}{\hbar} V \Psi,$$

és komplex konjugált párját,

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = - \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi^* + \frac{i}{\hbar} V \Psi^*,$$

írhatjuk tovább

$$\langle\, \dot{x}\,\rangle = \frac{i\hbar}{2m} \int [-(\Delta \Psi^*) \, x \, \Psi + \Psi^* \, x \, \Delta \Psi] \, dv.$$

Mármost kihasználva az

$$x \Delta \Psi = \Delta(x\, \Psi) - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

azonosságot, kapjuk:

$$\langle\, \dot{x}\,\rangle = - \frac{i\hbar}{2m} \int \left[\Delta \Psi^* \, (x\, \Psi) - \Psi^* \, \Delta(\, x\, \Psi) + 2 \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] dv.$$

A szögletes zárójelben álló első két tag zérust ad, mivel

$$\Delta \Psi^* \, (x\, \Psi) - \Psi^* \, \Delta(\, x\, \Psi) = \mathrm{div}[\mathrm{grad} \Psi^* \cdot (x\Psi) - \Psi^* \mathrm{grad}(x\Psi)],$$

és e teljes divergenciára vonatkozó térfogati integrál a Gauss-tétel segítségével átalakítható felületi integrállá, amely Ψ eltűnése miatt zérust ad. Ezért

$$\langle\, \dot{x}\,\rangle = - \frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi \; dv = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right\rangle.$$

Számítsuk most ki a tömegközéppont $x-$komponensének gyorsulását! Felhasználva az állapotegyenletet,

$$\langle \ddot{x} \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dv$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m^2} \int \left(\Delta\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Delta\Psi \right) dv + \int \frac{1}{m} V\, \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x}\, dv - \int \frac{1}{m} \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V\Psi)\, dv$$

$$= -\frac{1}{m} \int \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x}\, dv.$$

Azaz

$$m \langle \ddot{x} \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{\partial}{\partial x} V \right) \Psi\, dv = \langle F_x \rangle.$$

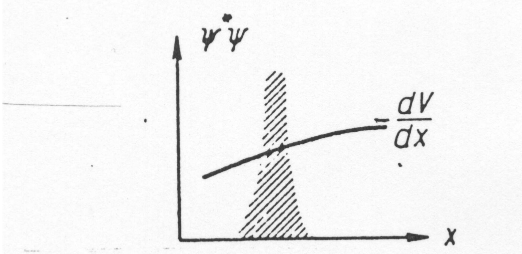
Vektoriális alakba írva kapjuk Ehrenfest tételének matematikai alakját:

$$m \langle \ddot{\mathbf{r}} \rangle = \int \Psi^* (-\mathrm{grad}\, V) \Psi\, dv = \langle \mathbf{F} \rangle \tag{16}$$

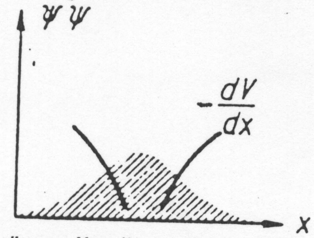
Kimondhatjuk tehát, hogy *az elektron (vagy más vizsgált részecske) tömegközéppontja úgy mozog, hogy gyorsulásának a részecske tömegével való szorzata a részecskére ható erő* **középértékével** *(sűrűségszerinti átlagával) egyenlő.*

Egy katódsugárcsőben $grad\, V$ majdnem állandó abban a térrészben (ld. a 10/a ábrát), ahol az elektron tartózkodik (azaz a Ψ zérustól különbözik). Ezért itt érvényes Newton mozgásegyenlete: $m \langle \ddot{x} \rangle = F|_{x=x_0}$. (Figyelembe vettük Ψ normálhatóságát.)

Egy atom esetén viszont V erősen változik abban a térrészben (az atom belsejében, ld. a 10/b ábrát), ahol a $\Psi \neq 0$, így az előbbi egyszerűsítés [a kiemelés] (16)-ban nem hajtható végre, a Newton egyenlet nem alkalmazható. Az elektronok mozgását az atomban (az atomok, szilárdtestek stb. szerkezetét) a Schrödinger egyenlet írja le helyesen.



10/a. ábra. Az erő közelítően állandó az elektroneloszlás által elfoglalt térrészen. Ilyenkor használható a klasszikus mechanika.



10/b. ábra. Az erő erősen változik az elektroneloszlás által elfoglalt térrészen. Ilyenkor feltétlenül a kvantummechanika alkalmazandó

2.3 A SCHRÖDINGER EGYENLET MEGOLDÁSA NÉHÁNY EGYSZERŰ PROBLÉMÁRA

2.3.1. RÉSZECSKE EGYDIMENZIÓS POTENCIÁLDOBOZBAN.

Tekintsünk egy mindkét oldalán lezárt vízszintes csövet, amelyben egy m tömegű részecske (pl. golyó, vagy elektron) súrlódásmentesen mozoghat. A részecske potenciális energiája a csőben nulla, az áthatolhatatlan oldalfalak pedig végtelen potenciális energiafalat jelentenek számára. Az ilyen idealizált rendszer számára a potenciálfüggvény az ábrán látható dobozhoz hasonló alakkal rendelkezik és ezért ezt a modellt egydimenzós potenciáldoboz modellnek nevezzük. A potenciált tehát a következő alakban írhatjuk fel (11/a ábra):

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } 0 \le x \le L, \\ \infty & \text{máskülönben.} \end{cases}$$

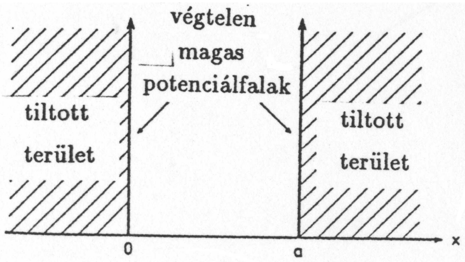
Írjuk fel a (14) alatti Schrödinger egyenletet a problémára (azaz, az m tömegű részecskének
a fenti egydimenziós potenciálban való mozgásának, ill. lehetséges állapotainak leírására):

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

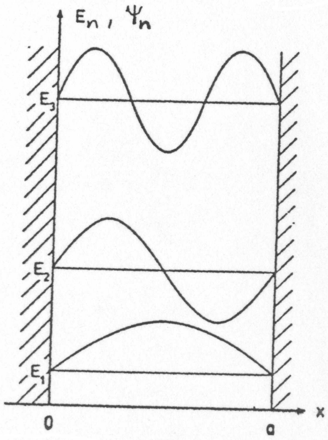
a megfelelő két határfeltétellel, amelyek most a folytonosság követelménye szerint a következőképpen írhatók:

$$\psi(0) = \psi(L) = 0.$$

Bevezetve a $k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \ge 0$ hullámszám mennyiséget, a Schrödinger egyenlet a következő egyszerű formában írható:



11/a. ábra. Egydimenziós potenciáldoboz.



11/b. ábra. Az egydimenziós potenciáldobozban kialakuló E_n energiaszintek és ψ_n állapotok. ($n = 1, 2, 3, , , .$).

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \qquad 0 \le x \le L$$

amelynek megoldása

$$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$$

két (integrációs) állandót tartalmaz. Kihasználva az origóbeli folytonosságot, kapjuk:

$$\psi(0) = 0 \quad \rightarrow \quad A = 0, \qquad \rightarrow \psi(x) = B\sin kx.$$

Az $x = L-$beli folytonosság ezért csak úgy biztosítható, ha

$$B\sin kL = 0 \quad \rightarrow \quad kL = n\pi, \qquad n = 1, 2, ...$$

azaz az energiával kapcsolatos k hullámszám nem vehet fel tetszőleges értéket, hanem csak k_n lehet:

$$k_n = n\frac{\pi}{L} \quad \rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \equiv E_1\, n^2.$$

Azt kaptuk, hogy az energia csak E_1 egész-számú többszöröse lehet. Az $n+1$ kvantumszámmal jellemzett nívóról az $n-$dik nívóra történő átmenet esetén a felszabaduló energia

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)E_1.$$

Mármost, amennyiben a szóbanforgó test makroszkópikus tömeggel rendelkezik, pl. $m = 10^{-3}$ [kg], és a potenciáldoboznak (csőnek) is makroszkópikus mérete van, pl. $L = 10^{-2}$ [m], akkor $E_1 \approx 4.4 \times 10^{-60}$ [J]. Az energiának ilyen kis adagokban történő változása természetesen mérhetetlen és a megfigyelő számára folytonosnak tűnik. Atomi méretek esetén azonban a kvantáltság már feltűnő, és figyelembe veendő. Tekintsünk ui. egy elektront ($m = 9 \times 10^{-31}$ [kg]) egy atomi méretű potenciáldobozban ($L = 10^{-9}$ [m]). Ekkor $E_1 = 2 \times 10^{-19}$ [J]$= 1,3$ [eV]. Elektronvoltnyi energia megváltozásokat viszont (elektronok esetén) már könnyen lehet mérni, s ezáltal észlelni a bezárt elektron energiaállapotainak kvantált voltát.

A kapott eredményt más szempontból is megvizsgálhatjuk. Kérdezhetjük ui. azt, hogy milyen magas E_n energianívóra kell gerjeszteni egy potenciádobozba zárt tömeget ahhoz, hogy észlelhető (mérhető) energiaváltozás történjen. A $\Delta E = E_n - E_1 = (n^2-1)E_1$ képletből kiderül, hogy makroszkópikus méretek esetén (1 [erg]$= 10^{-7}$ [J] energia jó pontossággal mérhető) $n \approx 10^{27}$, míg mikroszkópikus objektumok esetén (elektronvolt mérhető) a korábbi összefüggés alapján látjuk, hogy már kis kvantumszámok ($n = 2, 3, ...$) is szerephez jutnak. (A kvantumosság "kézzelfogható").

Első kvantummechanikai eredményünk kapcsán további megállapításokat is tehetünk.

1) A vizsgált rendszernek nincs zérus energiájú állapota. Mivel a potenciális energia zérus, a teljes energia tisztán kinetikus (mozgási) energiából tevődik össze. A rendszer természetes állapota a mozgás. ($n = 0$ kvantumszám kizárandó, mivel ez $\psi \equiv 0$ megoldást jelentené, ami viszont azt jelentené, hogy nincs részecske a megengedett térintervallumban.)

2) A $k_n L = n\pi$ képletből következik, hogy $L = \frac{n\pi}{k_n} = n\frac{\lambda_n}{2}$ ($\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}$ a de Broglie hullámhossz), azaz a részecske számára rendelkezésre álló intervallum a részecske de Broglie félhullámhosszának egész számú többszöröse. (Ld. a 11.b ábrát, és vö. a Bohr posztulátummal kapcsolatos megállapításokkal.)

Jóllehet a Schrödinger egyenlet által szolgáltatott energiaállapotokat eléggé részletesen elemeztük, a probléma teljes megoldását még nem végeztük el. Hátra van még a hullámfüggvény meghatározása, ill. a benne szereplő B konstans rögzítése. Ezt a normáltsági tulajdonság felhasználásával tudjuk meghatározni:

$$1 = \int |\psi_n|^2 \, dv = \int_0^L B^2 \sin^2 k_n x \, dx \to B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Tehát a potenciáldobozba zárt részecske hullámfüggvénye és lehetséges energiakészlete (azaz az egydimenziós potenciáldoboz probléma teljes megoldása) a következő (11/b ábra):

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad \text{ahol} \quad k_n = \frac{\pi}{L} n, \tag{17a}$$

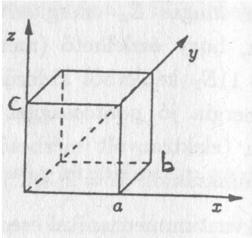
$$E_n = E_1 n^2, \quad \left(E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}\right), \qquad n = 1, 2, 3, ..., \infty \tag{17b}$$

2.3.2. RÉSZECSKE TÉRBELI POTENCIÁLDOBOZBAN.

A fenti egydimenziós problémát könnyen kiterjeszthetjük három dimenzióra. Legyen a potenciál ui. a következő:

$$V(x,y,z)=0, \qquad \text{ha} \quad \begin{cases} 0\le x\le a, \\ 0\le y\le b, \\ 0\le z\le c, \end{cases}$$

$$V(x,y,z)=\infty \qquad\qquad \text{máskülönben.}$$



A (14)-es Schrödinger egyenlet a fenti problémára nézve a következőképpen írható:

$$-\Delta\psi=\frac{2mE}{\hbar^2}\psi.$$

A hullámfüggvényre vonatkozó határfeltétel természetesen most

$$\psi(0,0,0)=\psi(0,y,z)=\psi(x,0,z)=\psi(x,y,0)=\psi(a,y,z)=\psi(x,b,z)=\psi(x,y,c)=0.$$

A megoldást kíséreljük meg változók szerinti szeparálással megkapni, azaz tegyük fel, hogy a hullámfüggvény előállítható a

$$\psi(x,y,z)=f(x)g(y)h(z)$$

szorzat alakban. Ezt beírva a fenti Schrödinger egyenletbe, $\psi-$vel való osztás után kapjuk:

$$-\frac{1}{f}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-\frac{1}{g}\frac{\partial^2 g}{\partial y^2}-\frac{1}{h}\frac{\partial^2 h}{\partial z^2}=\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

A baloldal első tagja csak az x változótól függ, a második csak az $y-$tól, a harmadik pedig csak $z-$től, a jobboldal pedig állandó. Mindez csak úgy lehetséges, ha a baloldal minden tagja külön-külön is állandó. Jelöljük ezeket az állandókat rendre k_x^2, k_y^2, k_z^2-tel. Ekkor egyenletünk egyrészt a következő definícióra redukálódik,

$$k_x^2+k_y^2+k_z^2=\frac{2mE}{\hbar^2},$$

azaz a teljes energia a három szabadsági foknak megfelelő (hullám)mozgásból tevődik össze. Másrészt három, az előző fejezetben részletesen tárgyalt egydimenziós Schrödinger egyenletet kapunk, amelyekből most csak az $x-$irányút írjuk ki:

$$-\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2}=k_x^2\, f(x), \qquad 0\le x\le a.$$

Ennek megoldását azonnal felírhatjuk az előző fejezet alapján úgy, mint

$$f(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin k_x x, \quad \text{ahol} \quad k_x=\frac{\pi}{a}n_x, \quad n_x=1,2,...$$

A teljes probléma megoldása tehát:

$$\psi_{n_x n_y n_z}=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{b}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{c}z\right) \tag{18a}$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right), \tag{18b}$$

ahol n_x, n_y, $n_z = 1, 2, 3, ..., \infty$. Legalacsonyabb energiaállapot $n_x = n_y = n_z = 1$ esetén valósul meg. Amennyiben a doboz minden oldala egyenlő ($a = b = c = L$), a legalacsonyabb energiaállapot értéke

$$E_1 \equiv E_{111} = 3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}.$$

A következő energiaállapot már háromféleképpen valósulhat meg:

$$E_2 = E_{211} = E_{121} = E_{112} = 6\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2},$$

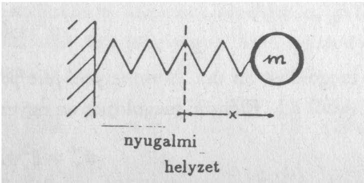
amelyhez tartozó hullámfüggvények viszont természetesen különbözőek:

$$\psi_{211} \neq \psi_{121} \neq \psi_{112}.$$

Különböző sajátfüggvényekhez tartozó azonos energia sajátértékeket *elfajult,* vagy *degenerált* sajátértékeknek nevezzük. Az E_2 energiaállapot *degenerációs foka* három.

2.3.3. LINEÁRIS HARMONIKUS OSZCILLÁTOR.

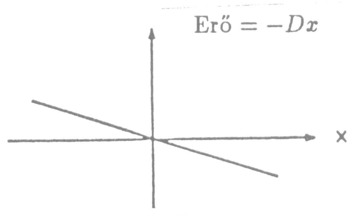
A **klasszikus fiziká**ból tudjuk, hogy lineáris harmonikus rezgőmozgást azok a testek végeznek, amelyekre az x kitéréssel arányos, de azzal ellentétes irányú erő hat.



12./ábra. Harmonikus (rugós) erőtörvény.
a.

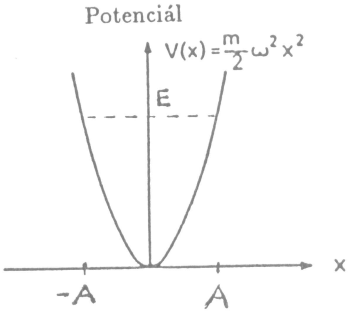
$$F = -Dx = -\mathrm{grad}V \rightarrow V(x) = \frac{1}{2}Dx^2.$$

Itt D jelöli az ún. *direkciós erőt*, $V(x)$ pedig a részecske potenciális energiája. (Lásd az ábrát.)



Newton II. törvényét használva felírjuk a részecske mozgásegyenletét és megoldását

$$F = -Dx = m\ddot{x} \rightarrow x(t) = A\sin\sqrt{\frac{D}{m}}(t - t_0),$$



amely két integrációs állandót tartalmaz (a mozgás A maximális amplitudóját és t_0 kezdő időpillanatát, amelyet nullának veszünk). A továbbiakban használni fogjuk a

$$\sqrt{\frac{D}{m}} = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu = \omega$$

összefüggésekkel bevezetett $\tau =$periódus idő, $\nu = \frac{1}{\tau}$ frekvencia, és $\omega =$ körfrekvencia (v. szögsebesség) mennyiségeket. A direkciós erő a körfrekvencia és a tömeg függvénye: $D = m\omega^2$.

Mármost – viszonyítási alapként – érdemes áttekinteni a klasszikus fizikában tanult energiaviszonyokat (ld. az ábrát is):

$$\textit{potenciál}: \quad V = \frac{1}{2}Dx^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2 \omega t.$$

$$\textit{kin.energia}: \quad T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t.$$

$$\textit{tot.energia}: \quad E = T + V = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = \textit{konstans}.$$

A harmonikus rezgőmozgást végző test teljes energiája állandó (energiamegmaradás), és csakis a maximális kitéréstől függ ($\omega-$t az erőtörvény és a tömeg rögzíti). A maximális kitérés viszont tetszőleges lehet, így a teljes energia is tetszőleges értéket vehet fel, *folytonosan* változhat.

A **kvantummechanikai** tárgyalás szerint ezzel szemben látni fogjuk, hogy a részecske energiája most sem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos értékeket vehet fel, csak adagokban, kvantumokban változhat. Tekintsük a lineáris harmonikus oszcillátor problémára vonatkozó Schrödinger egyenletet:

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

Bevezetve a

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \qquad \eta = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

jelöléseket, a Schrödinger egyenlet a következő alakban írható:

$$\psi'' + (\eta - \xi^2)\psi = 0.$$

A megoldást az ún. *Sommerfeld-féle polinom módszer*rel fogjuk előállítani, amely két lépésből áll. Először megoldjuk az egyenletet $\xi \to \pm\infty$ határesetben:

$$\psi_a'' = \xi^2\psi_a \to \psi_a = e^{-\xi^2/2}.$$

(Visszahelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy $\xi \to \pm\infty$ határesetben a ψ_a megoldás kielégíti a differenciálegyenletet.)

Második lépésként az általános megoldást ezen aszimptotikus megoldás és egy polinom szorzataként keressük:

$$\psi = u(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad u(\xi) = \sum_{r=0}^{\infty} c_r \xi^r$$

E feltételezett megoldásnak a Schrödinger egyenletbe való helyettesítése és $e^{-\xi^2/2}-$vel történő egyszerűsítés után az

$$u'' - 2\xi u' + (\eta - 1)u = 0$$

egyenletet kapjuk az $u(\xi)$ polinom meghatározására. Így szükségünk lesz az $u(\xi)$ polinom első és második deriváltjára:

$$u' = \sum_{r=1}^{\infty} r c_r \xi^{r-1} = \sum_{r=0}^{\infty} r c_r \xi^{r-1},$$

$$u'' = \sum_{r=2}^{\infty} r(r-1)c_r \xi^{r-2} = \sum_{r=0}^{\infty} (r+2)(r+1)c_{r+2}\xi^r.$$

Behelyettesítés után kapjuk:

$$\sum_{r=0}^{\infty} \{(r+2)(r+1)c_{r+2} - 2rc_r + (\eta - 1)c_r\} \xi^r = 0.$$

Ez az egyenlet csak akkor teljesülhet, ha a kapcsos zárójelben álló kifejezés r minden értékére zérus, amelyből egy rekurziós összefüggést kapunk az ismeretlen polinom együtthatóinak kiszámítására:

$$c_{r+2} = \frac{2r+1-\eta}{(r+1)(r+2)} c_r.$$

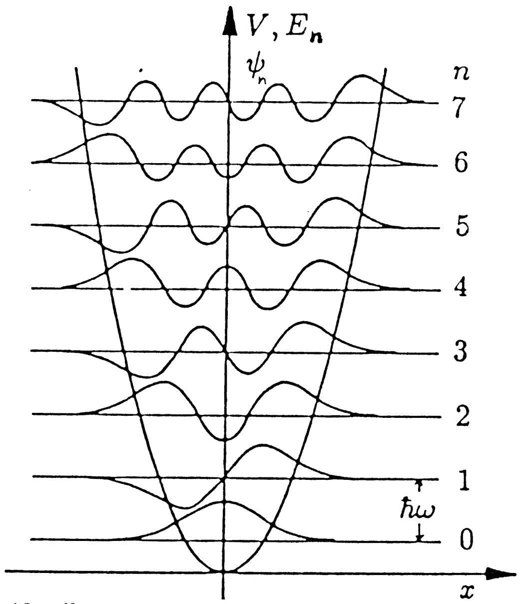
Vizsgáljuk meg, hogy e rekurziós összefüggés r nagy értékeire (azaz ξ magas hatványaira) milyen függvény hatványsorát állítja elő!

$$r \to \infty \qquad c_{r+2} \sim \frac{2}{r} c_r,$$

ez viszont az e^{ξ^2} függvény hatványsorára jellemző rekurzió. Amennyiben tehát az $u(\xi)$ polinom hatványsora végtelen számú tagot tartalmazna, a teljes megoldás nem lenne reguláris. ($\psi \to e^{\xi^2/2}$ lenne $\xi \to \infty$ esetén.) Így a polinom szükségképpen véges fokszámú kell legyen. Azaz, kell létezzen egy maximális n fokszám, amelyre $c_n \neq 0$, viszont az összes többi $c_{n+2} = c_{n+4} = ... = 0$. Ez csak úgy lehetséges, ha a rekurziós formula számlálója $r = n$ esetén zérussá válik, azaz

$$2n + 1 = \eta \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \to E \equiv E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, ... \tag{19a}$$

Azt az ismerős eredményt kaptuk, hogy a harmonikus oszcillátor potenciálban mozgó részecske teljes energiája a kvantummechanika szerint nem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos, az n kvantumszámokkal jellemzett értékeket vehet fel. Ezért az energia változása sem lehet folytonos, hanem csak $\hbar\omega$ adagok (kvantumok) többszöröseként történhet. Ezen kívül azt a (szintén ismerős) jelenséget vehetjük észre a fenti képletben, hogy a legmélyebb energiaszint nem zérus, azaz a harmonikus oszcillátor potenciálban nem alakul ki abszolút nyugalom, a részecske még alapállapotban is rendelkezik (ún. *zérusponti*) energiával.



13. ábra. Az egydimenziós harmonikus oszcillátor potenciálban kialakuló E_n energiaszintek és ψ_n állapotok. ($n = 0, 1, 2, , , .$).

A lineáris harmonikus oszcillátor probléma teljes hullámfüggvénye az eddigiek alapján a következőképpen írható:

$$\psi_n(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} u_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, ..., \tag{19b}$$

ahol $u_n(\xi)$ a fenti rekurziós formulából előállítható ún. Hermite-féle (az $e^{-\xi^2}$ súlyfüggvényre nézve ortogonális és normált) polinomokkal arányos, melynek első néhány tagja a következő $(N_n^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}/2^n n!)$:

$$u_0(\xi) = N_0,$$

$$u_1(\xi) = N_1\, 2\xi,$$

$$u_2(\xi) = N_2\, 2(2\xi^2 - 1).$$

A kétatomos molekulák rezgési (vibrációs) színképét harmonikus erők jelenlétével magyarázhatjuk meg. A fenti energiaképlet alapján ugyanis az $n-$dik energiaszintről az $n-1-$edikre való legerjesztődés esetén a molekula

$$h\nu = E_n - E_{n-1} = \hbar\omega$$

energiájú és $\nu = \frac{1}{2\pi}\omega$ frekvenciájú fotont sugároz ki. A színkép egymástól ugyancsak $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}}$ távolságra levő vonalakból áll, s ez teljes mértékben megegyezik a tapasztalattal. A fenti meggondolásból következtetést vonhatunk le a molekulák atomjai között ható harmonikus erő (a D direkciós erő) nagyságára is, amennyiben ismerjük tömegüket. Sósav (HCl) esetén pl. a kísérleti tapasztalatok szerint $\nu = 8.65 \times 10^{13}$ [s^{-1}] (ami ~ 0.3 eV energiájú és $\lambda \sim 35000$ $\mathring{A}$ hullámhosszal rendelkező fotonnak felel meg) s ebből, valamint a más mérésekből ismert (redukált) tömeg felhasználásával $D = 0.48$ [N/cm] nagyságúnak adódik.

Izotóp effektus. (A zérusponti energia kísérleti bizonyítéka.)

Tekintsünk egy kétatomos molekulát, pl. a ${}^{11}_{5}B -{}^{16}_{8} O$ molekulát. A molekula teljes energiája (mint később fogjuk látni) lényegében az elektronok molekulákon belüli E_A elrendeződési (konfigurációs) energiájából, valamint a vibrációs energiából tevődik össze (m =redukált tömeg):

$$E(A,n) = E_A + \hbar\sqrt{\frac{D_A}{m}}\Big(n + \frac{1}{2}\Big).$$

Ha mindkettő változik az átmenet során, akkor a kisugárzott fény ν_{12} frekvenciáját az

$$\omega_{12} = 2\pi\nu_{12} = \frac{E_A - E_B}{\hbar} + \sqrt{\frac{D_A}{m}}\Big(n_1 + \frac{1}{2}\Big) - \sqrt{\frac{D_B}{m}}\Big(n_2 + \frac{1}{2}\Big)$$

képlet szolgáltatja. Itt E_A, E_B, D_A és D_B kizárólag a molekulák elektronállapotai által meghatározott konstansok. Ezért tehát, ha a molekulában levő egyik elemet helyettesítjük az egyik *izotópjával,* akkor e konstansok változatlanok maradnak, csak a molekula (redukált) m tömege változik meg m^*-ra. Helyettesítsük pl. ${}^{11}B-$t a ${}^{10}B-$ral. Ekkor az átmenethez tartozó frekvencia is megvátozik ν^*-ra:

$$2\pi\nu_{12}^* = \frac{E_A - E_B}{\hbar} + \sqrt{\frac{D_A}{m^*}}\Big(n_1 + \frac{1}{2}\Big) - \sqrt{\frac{D_B}{m^*}}\Big(n_2 + \frac{1}{2}\Big),$$

azaz az átmenethez tartozó frekvenciában kismértékű eltérést észlelünk (ezt nevezzük *izotóp effektus*nak):

$$\nu_{12} - \nu_{12}^* = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{m^*}}\right)\left(\sqrt{D_A}(n_1 + \frac{1}{2}) - \sqrt{D_B}(n_2 + \frac{1}{2})\right).$$

Abban az esetben, amikor az n_1 és n_2 vibrációs szintek az alapállapotnak felelnek meg (az ún. "null-null" átmenet esetén), az izotóp effektus:

$$\nu_{00} - \nu_{00}^* = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{m^*}}\right)\left(\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}\right) \neq 0.$$

Ez a képlet teljes összhangban van a tapasztalattal. Amennyiben a zérusponti energiát a vibrációs energiaképletből elhagynánk, nem kapnánk izotóp effektust $0-0$ átmenet esetén.