

## **ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 38 +)**

**Σταύρος Κ. Φαράντος**

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, 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

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

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

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

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \quad (4)$$

## Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

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

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

$$\Psi(t, x) = f(t)\psi(x), \quad (6)$$

όπου

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

η χρονοεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger γίνεται

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

με λύσεις

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

## Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

Επειδή

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

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

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

## Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

[https://en.wikipedia.org/wiki/Free\\_particle](https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty\\_principle](https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle)

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger

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

ΛΥΣΕΙΣ

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

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

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

η οποία είναι της μορφής

$$\psi(x) = C \exp(ipx/\hbar), \quad (15)$$

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/Free_particle)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty\\_principle](https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle)

Αρχή Αβεβαιότητας του Heisenberg

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

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/Free_particle)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty\\_principle](https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle)

ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ της  $\psi$

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

## Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

Η ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ με τη ΔΕΛΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ του DIRAC

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

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

Επομένως,

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

Η ΔΕΛΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ του DIRAC μαθηματικά ορίζεται ως

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

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



## Κυματοπακέτα

[https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty\\_principle](https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Free\\_particle](https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle)

Για διακριτές τιμές της ορμής  $p_n$  αθροίζουμε και πέρνουμε το κυματοπακέτο

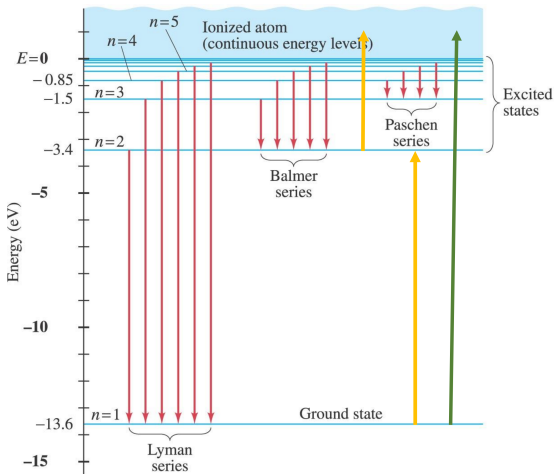
$$\psi(x) = \sum_n A_n \exp(ip_n x / \hbar) \quad (23)$$

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

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

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](https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box)

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger

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

ΛΥΣΕΙΣ

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (26)$$

Με ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

$$\psi(0) = 0 \implies B = 0, \quad (27)$$

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

όπου

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

ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ της  $\psi$

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

Άρα

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

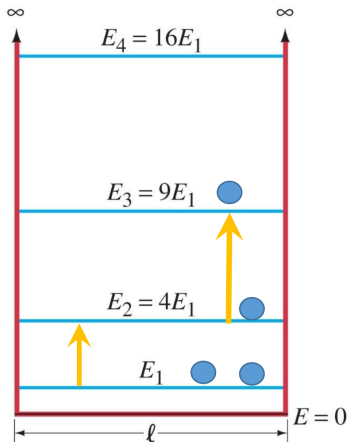
## Διεγέρσεις $\pi$ -ηλεκτρονίων με το μοντέλο του απειρόβαδου κουτιού

[https://en.wikipedia.org/wiki/Particle\\_in\\_a\\_box](https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box)

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (32)$$

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

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (34)$$



Copyright © 2008 Pearson Education, Inc.

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

.....

Στην περίπτωση του βουταδιενίου (για παράδειγμα), το οποίο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια  $\pi$ , το **υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό** είναι το  $\psi_2$  και το **χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό** είναι το  $\psi_3$ . Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα επίπεδα υπολογίζεται από την (10.10) με  $s = 4d$  και είναι,

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

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

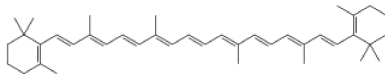
$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = 2068 \text{ Angs}, \quad (10.13)$$

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](https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box)



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

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

και το μήκος κύματος απορρόφησης

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

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 εξίσωση 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  $\lambda$  καθώς το μήκος ενός πολυενίου  $L$ , δηλ. ο αριθμός των διπλών δεσμών, αυξάνει.