

Z równania Schrödingera zależnego od czasu wynika zależność – równanie ciągłości:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

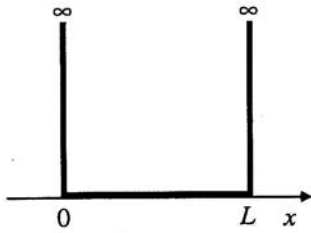
gdzie $\rho = \psi^* \psi$ jest gęstością prawdopodobieństwa, a wektor

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

można nazwać wektorem gęstości prądu prawdopodobieństwa.

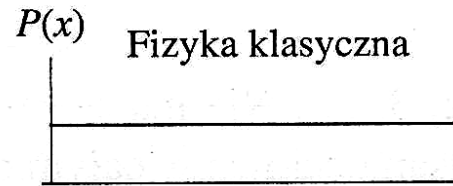
Znając gęstości prądów prawdopodobieństwa, możemy m.in. wyznaczyć współczynniki odbicia R i transmisji T dla bariery potencjału.

Nieskończona studnia potencjału



Obraz korpuskularny:

Dla każdego $E > 0$ elektron może przebywać w studni z prawdopodobieństwem niezależnym od x



Obraz mechaniki kwantowej:

Zakładamy, że wszędzie czyli stała energia całkowita

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

w obszarze $x < 0$ i $x > L$:

$$\psi_1(x) = \psi_3(x) = 0$$

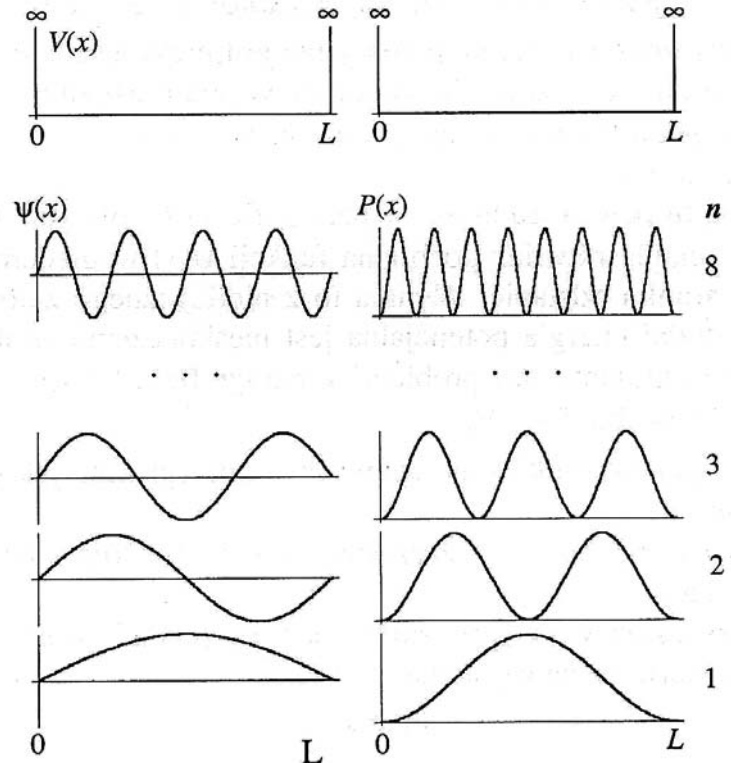
w obszarze $0 < x < L$ (z warunków brzegowych) mamy skwantowanie k oraz energii

$$k_n = n \frac{\pi}{L}$$

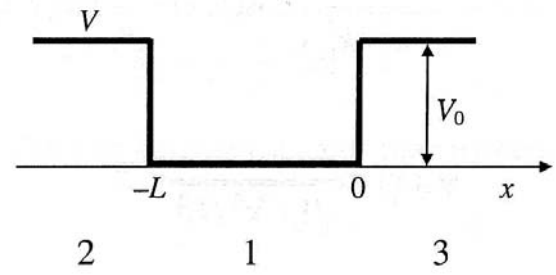
$$\psi_n(x) = A_n \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_0}$$

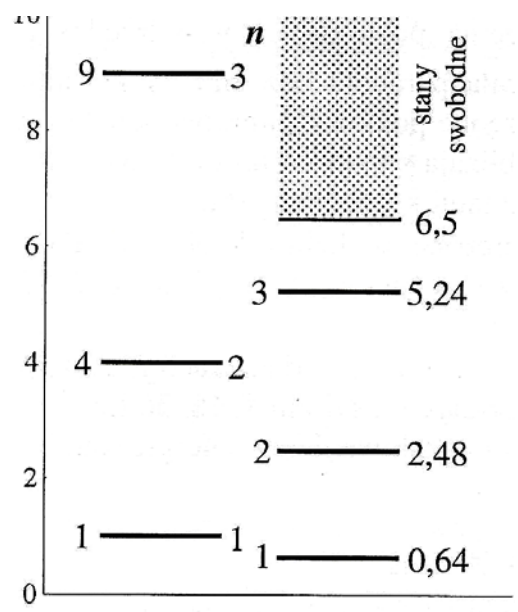
Fizyka kwantowa



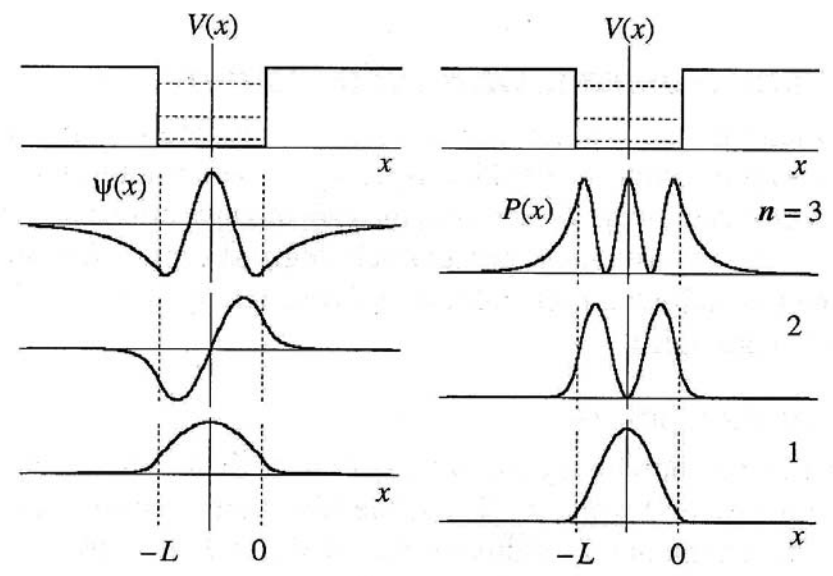
Studnia potencjału o skończonej głębokości



Energia potencjalna



Energie stanów dla studni nieskończonej i skończonej



Funkcje falowe i gęstość prawdopodobieństwa Trzech najniższych stanów studni skończonej

Przypomnijmy, że jeśli dla operatora \hat{A} spełnione jest równanie

$$\hat{A}\psi(x) = a\psi(x) \quad , \text{ gdzie } a \text{ jest pewną liczbą rzeczywistą,}$$

to mówimy wtedy, że:

1. a jest **wartością własną** operatora \hat{A}
2. $\psi(x)$ jest **funkcją własną** operatora \hat{A}

Postulaty formalne:

1. Jedynymi możliwymi wynikami obserwacji A są wartości własne odpowiedniego operatora \hat{A}
2. Wynikiem obserwacji A wykonanej na układzie w stanie własnym $\psi_n(x)$ jest wartość własna a_n .
3. Wartość średnia (wartość oczekiwana) obserwacji A powtarzanych na zbiorze układów, z których każdy znajduje się w stanie $\psi(x)$, dana jest przez:

$$\bar{a} = \frac{\int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) d^3x}{\int \psi^*(x) \psi(x) d^3x} = \frac{(\psi | \hat{A} \psi)}{(\psi | \psi)} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Dla stanu własnego $\psi_n(x)$ mamy $\bar{a} = a_n$.

Dla unormowanej do jedności funkcji falowej wartość oczekiwana położenia wynosi:

$$\bar{x} = \int \psi^*(x) \hat{x} \psi(x) dx = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = \int x |\psi(x)|^2 dx$$

Zatem $|\psi(x)|^2$

ma sens gęstości prawdopodobieństwa znalezienia obiektu opisanego funkcją falową $\psi(x)$ w położeniu x .

Jeżeli jakiś układ może się znaleźć w stanach opisywanych funkcjami falowymi $\psi_1(x)$ i $\psi_2(x)$, to może się on znaleźć w stanach opisywanych kombinacją liniową tych funkcji:

$$\psi(x) = a_1 \psi_1(x) + a_2 \psi_2(x)$$

gdzie a_1 i a_2 są dowolnymi liczbami zespolonymi.

Całka przekrycia $\int \psi_n^*(x) \psi(x) dx$

Określa „zawartość” stanu własnego $\psi_n(x)$ w danej funkcji falowej $\psi(x)$

A więc, prawdopodobieństwo, że wykonując na stanie $\psi(x)$ obserwację, dla której funkcją własną jest $\psi_n(x)$, a wartość własna wynosi a_n , otrzymamy w wyniku wartość a_n , wynosi:

$$\left| \int \psi_n^*(x) \psi(x) dx \right|^2$$

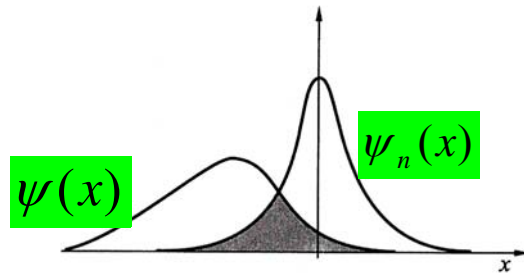
Całka przekrycia $\int \psi_n^*(x)\psi(x)dx$

Określa „zawartość” stanu własnego $\psi_n(x)$ w danej funkcji falowej $\psi(x)$

A więc, prawdopodobieństwo, że wykonując na stanie $\psi(x)$ obserwację, dla której funkcją własną jest

$\psi_n(x)$, a wartość własna wynosi a_n , otrzymamy w wyniku wartość a_n , wynosi:

$$\left| \int \psi_n^*(x)\psi(x)dx \right|^2$$



Przykład:

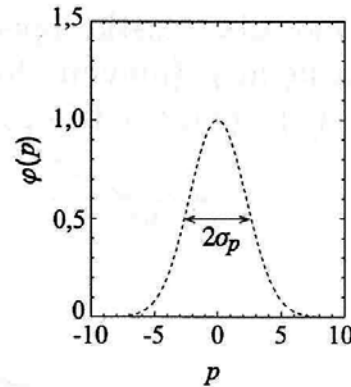
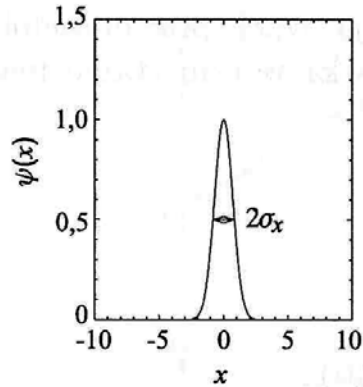
Cząstka opisana funkcją falową $\psi(x)$.

Prawdopodobieństwo zmierzenia pędu p (czyli, że cząstka ma w tym stanie pęd p) wynosi:

$$\left| \int \varphi_p^*(x)\psi(x)dx \right|^2, \text{ gdzie } \varphi_p(x) = Ae^{ipx/\hbar}$$

Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Rozważamy funkcję stanu $\psi(x) = e^{-x^2/4\sigma_x^2}$ (rysunek). Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki dana jest rozkładem Gaussa $\rho(x) = e^{-x^2/2\sigma_x^2}$ o szerokości σ_x .



Prawdopodobieństwo, że pęd w stanie $\psi(x)$ wyniesie p :

$$\left| \int \varphi_p^*(x) \psi(x) dx \right|^2 = \left| \int (e^{ipx/\hbar})^* e^{-x^2/4\sigma_x^2} dx \right|^2 = \left| \int e^{-(x/2\sigma_x + ip\sigma_x/\hbar)^2} e^{-p^2\sigma_x^2/\hbar^2} dx \right|^2 = \text{const.} \cdot \left| e^{-p^2\sigma_x^2/\hbar^2} \right|^2$$

Jest to funkcja Gaussa w przestrzeni pędu (rysunek) o szerokości rozkładu $\sigma_p = \frac{1}{2}\hbar/\sigma_x$

$$\text{Zatem } \sigma_x \cdot \sigma_p = \frac{1}{2}\hbar$$

Dla dowolnej niegaussowskiej funkcji stanu zachodzi: $\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{1}{2}\hbar$

Atom wodoru

najlżejszy pierwiastek, najczęściej występujący we Wszechświecie (90% wagowych),
składa się z jądra (proton) i związanego na nim kulombowsko elektronu
balony wodorowe – niebezpieczeństwo zapłonu



Atom wodoru



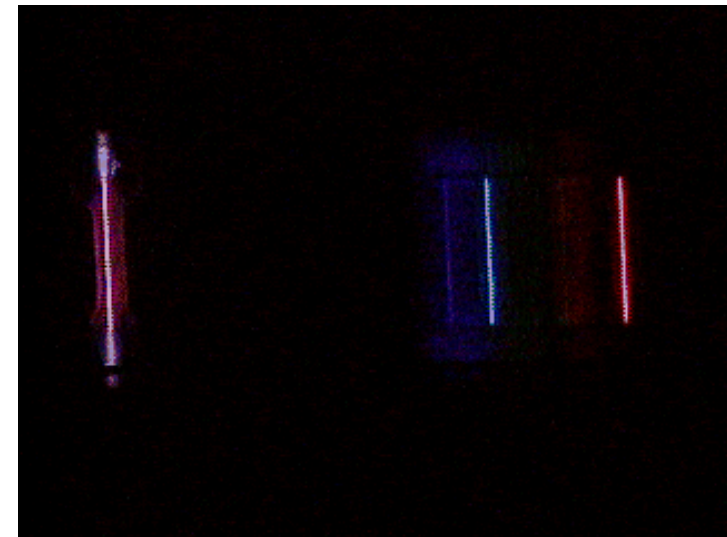
Wzór Balmera

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5, \dots$$

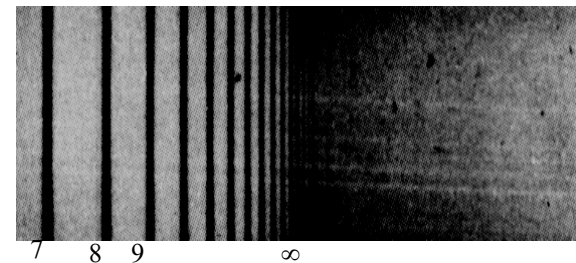
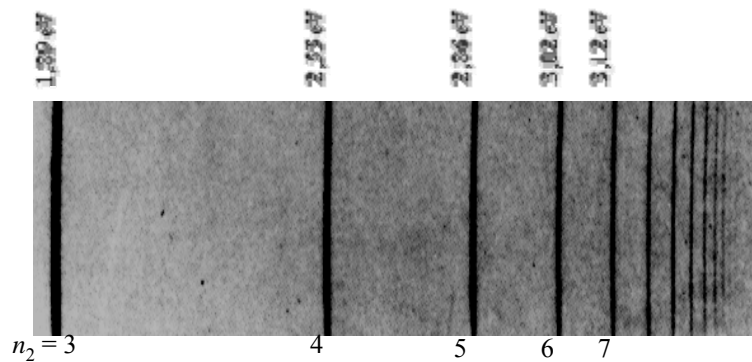
$$\lambda = 656.3 \text{ nm (czerwona)}$$

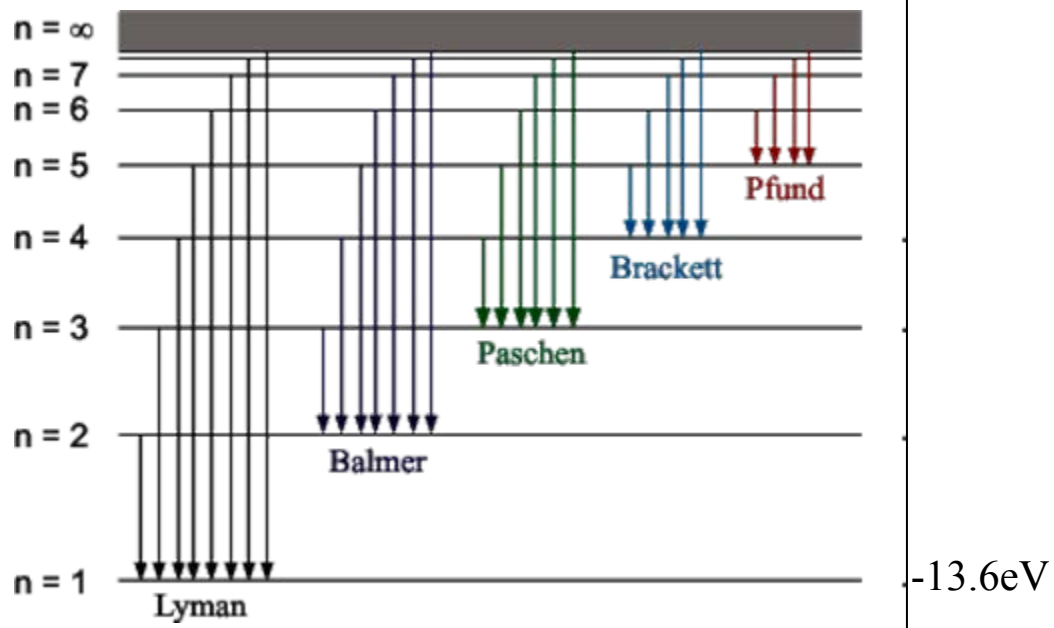
$$\lambda = 486.1 \text{ nm (niebiesko-zielona)}$$

$$\lambda = 434.1 \text{ nm (fiolet)}$$



widmo ciągłe
dejonizacja





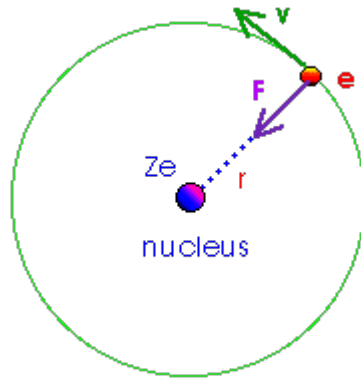
Seria Lymana $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 2, 3, \dots$ od 91 nm to 122 nm

Seria Paschena $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 4, 5, \dots$

Seria Bracketta $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $n = 5, 6, \dots$

Ogólnie: $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$ $n_2 = 1, 2, 3; n_1 = (n_2 + 1), (n_2 + 2), \dots$

Model Bohra



$$k \frac{(Ze^2)}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$$

$$m v_n r_n = n (h / 2 \pi), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = - \frac{1}{2} k \frac{(Ze^2)}{r_n} \quad r_n = \frac{n^2 h^2}{k Z e^2 4 \pi^2 m_e}$$

$$r_n = n^2 r_1 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad r_1 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$E_n = - \frac{2 \pi^2 Z^2 e^4 m_e k^2}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad E_1 = - 13.6 \text{ eV} \quad E_n = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$$E_n = E_1 / n^2$$

Wodór jest jedynym atomem, dla którego istnieje dokładne rozwiązanie r. Schrödingera. Rozwiązanie to pozwala wyznaczyć częstości i intensywności linii spektralnych obserwowanych w eksperymencie.

Jako energię potencjalną w r. Schrödingera wstawiamy energię w polu kulombowskim. Energia ta jest izotropowa. Funkcje własne nie wszystkie izotropowe, ale ich zależności kątowe Wynikają z izotropowości potencjału. Stany własne są nie tylko stanami własnymi hamiltonianu (określona, stała energia), ale również stanami własnymi operatora momentu pędu (moment pędu jest zachowany w ruchu elektronu wokół jądra).

Nierelatywistyczne r. Schrödingera:

$$\left[\frac{\tilde{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

μ oznacza masę zredukowaną układu elektron-proton, jest w przybliżeniu równe masie elektronu

$$\tilde{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

We współrzędnych sferycznych:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi.$$

zastosujemy metodę rozdzielania zmiennych (ze względu na symetrię problemu):

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 R' \Theta \Phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta R \Phi \Theta') + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R \Theta \Phi'' \right] - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} (2rR' \Theta \Phi + r^2 R'' \Theta \Phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} (\cos \theta R \Phi \Theta' + \sin \theta R \Phi \Theta'') + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R \Theta \Phi'' \right] - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi.$$

pomnożenie przez $r^2/R\Theta\Phi$ daje:

$$\left[- \left(r^2 \frac{R''}{R} + 2r \frac{R'}{R} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} (Ze^2 r + Er^2) \right] - \left(\frac{\Theta''}{\Theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\Theta'}{\Theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\Phi''}{\Phi} \right) = 0.$$

Część zależną od r oraz część zależną od kątów przyrównujemy do stałej.

$$\frac{\Theta''}{\Theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\Theta'}{\Theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\Phi''}{\Phi} = -l(l+1)$$

Mnożąc przez $\sin^2 \theta$ dostajemy:

$$\left[\sin^2 \theta \frac{\Theta''}{\Theta} + \cos \theta \sin \theta \frac{\Theta'}{\Theta} + l(l+1) \sin^2 \theta \right] + \frac{\Phi''}{\Phi} = 0.$$

Dokonując znowu rozdzielenia zmiennych kątowych i wprowadzając druga stałą mamy:

$$\frac{\Phi''}{\Phi} \equiv -m^2.$$

Stała musi być ujemna, aby Φ było periodyczne. Zatem:

$$\Phi'' = -m^2\Phi, \quad \Phi(\phi) = Ce^{im\phi}.$$

Normalizacja daje: $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$.

Na funkcję Θ dostajemy równanie:

$$\Theta'' + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\Theta' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta = 0.$$

Jest to tzw. stowarzyszone równanie Legendre'a z rozwiązaniami:

$$\Theta(\theta) = CP_l^m(\cos\theta).$$

Normalizacja daje:

$$\Theta(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta).$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$-l, -l+1, -l+2, \dots, m < \dots, l-2, l-1, l$$

Zakładając $Y = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

dostajemy jako rozwiązanie części kątowej tzw. harmoniki sferyczne.

orbital	Harmonika sferyczna
s	$Y_{00}(\theta, \phi)$
p_0	$Y_{10}(\theta, \phi)$
p_1	$Y_{1,1}(\theta, \phi)$
p_{-1}	$Y_{1,-1}(\theta, \phi)$
d_0	$Y_{2,0}(\theta, \phi)$
d_1	$Y_{2,1}(\theta, \phi)$
d_{-1}	$Y_{2,-1}(\theta, \phi)$
d_2	$Y_{2,2}(\theta, \phi)$
d_{-2}	$Y_{2,-2}(\theta, \phi)$

Harmoniki sferyczne $Y_m^l(\theta, \varphi)$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_0^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$$

$$Y_{-1}^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$$