

## 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 **kvantummechanikának** 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 hullámgörve analógiájára alapozva felállította a nemrelativisztikus részecskék tér- és időbeli mozgását leíró hullámgörve egyenletet. Egy időben és térben tovaterjedő,  $\mathbf{k}$  hullámszámmal és  $\omega$  körfrekvenciával rendelkező síkhullám a következőképp írható fel:

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

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

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

$$\omega(\mathbf{k}) = ck.$$

Ezért a

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

összefüggéseket behelyettesítve a diszperziós relációba a következő egyenletet kapjuk:

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

amely a jól ismert hullámgörve egyenlet.

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

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

és ezért a

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

összefüggések miatt a keresett hullámgörve egyenlet a következőképpen írható:

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

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 erőter  $[V \neq V(t)]$  esetén megkísérelhetjük a  $\Psi$  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:

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

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:

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

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 *határfeltételekkel* 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 feltételeket* kell kielégítsen:

i)  $\psi$  folytonos függvény kell legyen;

ii)  $\psi$  egyértékű kell legyen;

iii)  $\psi$  véges értékű kell legyen (ez a normálhatósággal kapcsolatos feltétel).

A felsorolt feltételeknek eleget tevő függvényeket *regularis 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  $E_1, E_2, \dots$  értékek a mikrorendszer lehetséges (kvantált) energia értékeit jelentik, a hozzájuk tartozó  $\psi_1, \psi_2, \dots$  megoldások pedig a mikrorendszer állapotát jelölik. A (14) egyenlet a matematikában jól ismert sajátérték egyenletnek felel meg; az  $E_n$  mennyiségeket a *sajátértékeknek*, a  $\psi_n$  megoldásokat pedig *sajátfüggvényeknek* nevezzük.

A Schrödinger egyenlet jelentősége felbecsülhetetlen. Egész iparágak alapultak olyan mikroszkopikus objektumokra, mikrorendszerekre, amelyek fizikai tulajdonságait a (14) egyenlet segítségével 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  $\psi_l^*$ -gal, a másodikat  $\psi_k$ -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  $a\Delta b - b\Delta a = \operatorname{div}[a\operatorname{grad} b - b\operatorname{grad} a]$  differenciálgeometriai tétel segítségével teljes divergenciává alakítjuk át, majd a térfogati integrált a  $\int\operatorname{div}\mathbf{A}dv = \int_{\mathcal{F}}\mathbf{A}d\mathbf{f}$  Gauss-Ostogradskij tétel segítségével felületi integrállá:

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

A baloldal zérus, mivel  $\psi \rightarrow \frac{1}{r}$  legalább, amint  $r \rightarrow \infty$ . (Ez a normálhatóság miatt van; fogjuk azonban látni, hogy  $\psi$  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

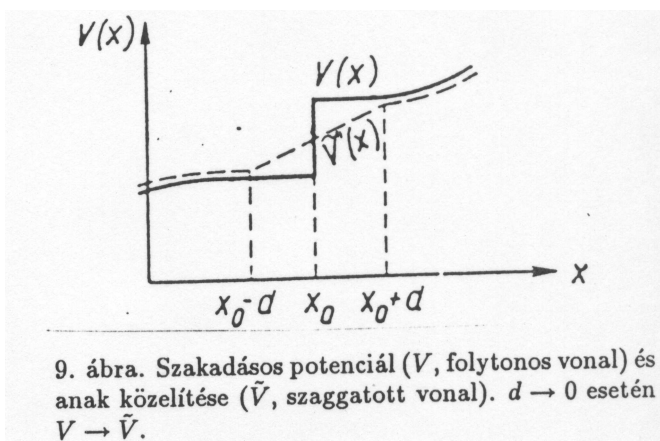
Ahol a potenciálnak nincs szakadása, ott a Schrödinger egyenlet alakjából következően sejteni lehet, hogy igaz a címben megfogalmazott állítás. Nagyobb figyelmet azon térrészek érdemelnek, ahol a potenciálnak szakadása van. Ezek vizsgálata során kapott megállapítások egyben érvényesek lesznek a potenciál 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:

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

Állítás:

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



azaz  $\psi'$  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  $\tilde{\psi} \rightarrow \psi$ , miközben  $d \rightarrow 0$ , ugyanis ekkor  $\tilde{V} \rightarrow V$  (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  $d \rightarrow 0$ , mivel az integrandus korlátos, viszont az integrálás intervalluma közelíti a nulla mértékű halmazt. Ebből következik, hogy

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

### 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:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \quad (15a)$$

ahol bevezettük a

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

sűrűséget, valamint a

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

áramsűrűséget.

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:

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

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:

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

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:  $\Psi$  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 erőter 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 parciálisan 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

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

és e teljes divergenciára vonatkozó térfogati integrál a Gauss-tétel segítségével átalakítható felületi integrállá, amely  $\Psi$  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,

$$\begin{aligned} \langle \ddot{x} \rangle &= -\frac{i\hbar}{m} \int \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dv \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m^2} \int \left( \Delta \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Delta \Psi \right) dv + \int \frac{1}{m} V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dv - \int \frac{1}{m} \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V \Psi) dv \\ &= -\frac{1}{m} \int \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x} dv. \end{aligned}$$

Azaz

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

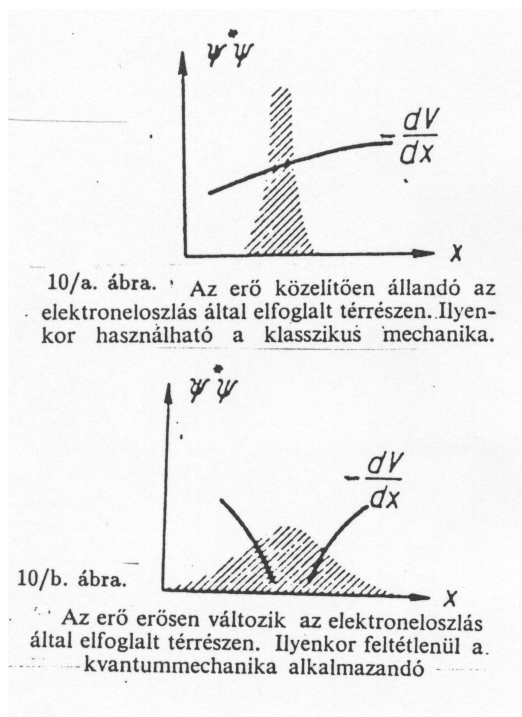
Vektoriális alakba írva kapjuk Ehrenfest tételének matematikai alakját:

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

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

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



## 2.3 A SCHRÖDINGER EGYENLET MEGOLDÁSA NÉHÁNY EGYSZERŰ PROBLÉMÁRA

### 2.3.1. RÉSZECSCKE 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 egydimenziós potenciáldoboz modellnek nevezzük. A potenciált tehát a következő alakban írhatjuk fel (11/a ábra):

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

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

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \quad 0 \leq x \leq L$$

amelynek megoldása

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

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

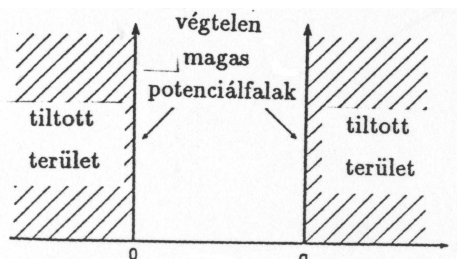
$$\psi(0) = 0 \rightarrow A = 0, \quad \rightarrow \psi(x) = B \sin kx.$$

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

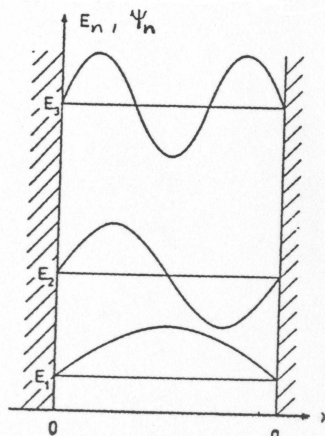
$$B \sin kL = 0 \rightarrow kL = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots$$

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

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



11/a. ábra. Egydimenziós potenciáldoboz.



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

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 potenciáldobozba 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 ( $n = 2, 3, \dots$ ) 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:

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

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

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

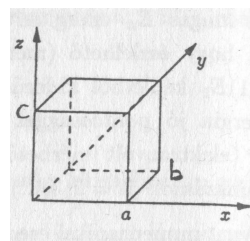
$$E_n = E_1 n^2, \quad \left( E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (17b)$$

### 2.3.2. RÉSZECSCKE TÉRBELI POTENCIÁLDOBOZBAN.

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

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

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



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  $y$ -től, 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:

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

Ennek megoldását azonnal felírhatjuk az előző fejezet alapján úgy, mint

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

A teljes probléma megoldása tehát:

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

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

ahol  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . 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 fizikából** tudjuk, hogy lineáris harmonikus rezgőmozgást azok a testek végeznek, amelyekre az  $x$  kitéréssel arányos, de azzal ellentétes irányú erő hat.

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

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

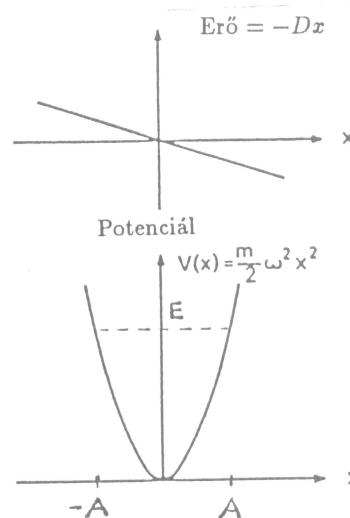
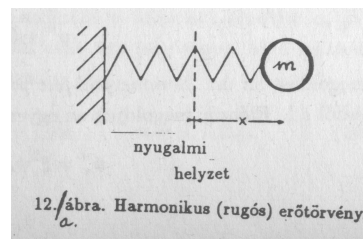
Newton II. törvényét használva felírjuk a részecske mozgásegyenletét és megoldását

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

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,  $\nu$  = 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):

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

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

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

A harmonikus rezgőmozgást végző test teljes energiája állandó (energiamegmaradás), és csakis a maximális kitéréstől függ ( $\omega$ -t az erőtvény 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

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

jelöléseket, a Schrödinger egyenlet a következő alakban írható:

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

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

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

(Visszahelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy  $\xi \rightarrow \pm\infty$  határesetben a  $\psi_a$  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  $\xi$  magas hatványaira) milyen függvény hatványsorát állítja elő!

$$r \rightarrow \infty \quad c_{r+2} \sim \frac{2}{r} c_r,$$

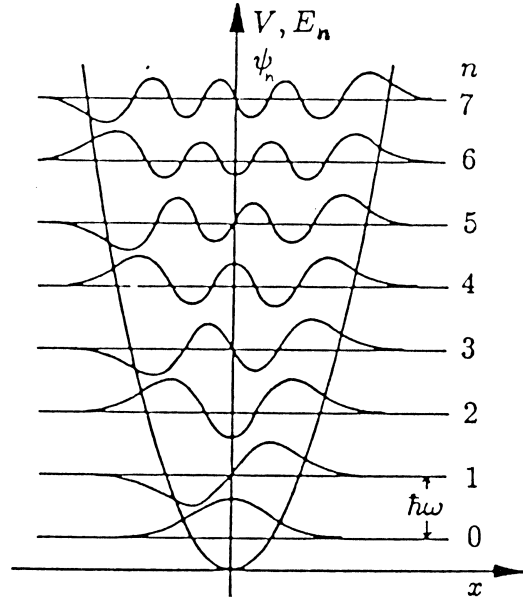
ez viszont az  $e^{\xi^2}$  függvény hatványsorára jellemző rekurzió. Amennyiben tehát az  $u(\xi)$  polinom hatványsora végtelen számú tagot tartalmazna, a teljes megoldás nem lenne reguláris. ( $\psi \rightarrow e^{\xi^2/2}$  lenne  $\xi \rightarrow \infty$  esetén.) Így a polinom szükségképpen véges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

$$2n+1 = \eta \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \rightarrow E \equiv E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (19a)$$

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.

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

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



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

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 ( $N_n^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}/2^n n!$ ):

$$\begin{aligned}u_0(\xi) &= N_0, \\u_1(\xi) &= N_1 2\xi, \\u_2(\xi) &= N_2 2(2\xi^2 - 1).\end{aligned}$$

A kétatomos molekulák rezgési (vibrációs) színeképét 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 színekép 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 megfontolásból 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<sup>-1</sup>] (ami  $\sim 0.3$  eV energiájú és  $\lambda \sim 35000$  Å 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  ${}^{11}_5B - {}^{16}_8O$  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):

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

Ha mindkettő változik az átmenet során, akkor a kisugárzott fény  $\nu_{12}$  frekvenciáját az

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

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 megváltozik  $\nu^*$ -ra:

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

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

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



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:

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

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