
11

Teoria kwantów: wstęp i postulaty

Początki mechaniki kwantowej

- 11.1 Niepowodzenia fizyki klasycznej
- 11.2 Dualizm falowo-korpuskularny

Dynamika układów mikroskopowych

- 11.3 Równanie Schrödingera
- 11.4 Interpretacja Borna funkcji
falowej

Postulaty mechaniki kwantowej

- 11.5 Informacja zawarta w funkcji
falowej
- 11.6 Zasada nieoznaczoności

Lista pojęć kluczowych

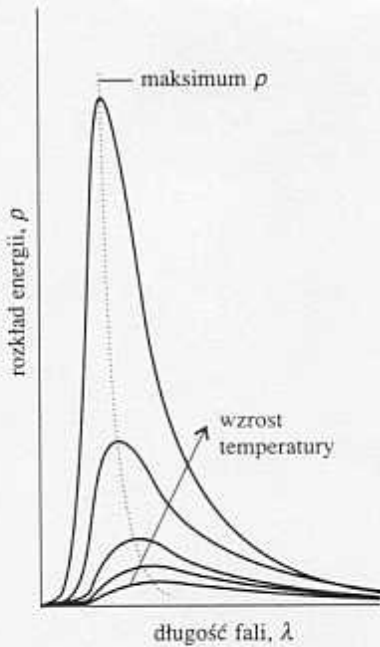
Literatura uzupełniająca

Rozdział ten dotyczy podstawowych zasad mechaniki kwantowej. Najpierw omawiane są obserwacje doświadczalne, które przyczyniły się do obalenia pojęć fizyki klasycznej. Doświadczenia te pokazały, że cząstki nie mogą przyjmować dowolnej energii oraz że pojęcia klasyczne „cząstki” i „fali” przenikają się wzajemnie. Obalenie mechaniki klasycznej legło u podstaw skryształizowania się nowych pojęć i sformułowania mechaniki kwantowej. W mechanice kwantowej wszystkie właściwości układu są wyrażane za pomocą funkcji falowej, którą otrzymuje się, rozwiązując równanie Schrödingera. Zapoznamy się z interpretacją funkcji falowej. W części końcowej przedstawione zostaną niektóre techniki mechaniki kwantowej wykorzystujące operatory; przekonamy się, że prowadzą one do zasady nieoznaczoności, zasady obrazującej najistotniejsze odstępstwa od mechaniki klasycznej.

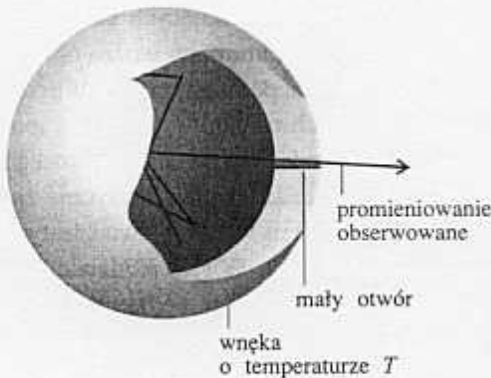
Aby zrozumieć strukturę poszczególnych atomów i cząsteczek, powinniśmy wiedzieć, jak cząstki subatomowe poruszają się pod wpływem działających na nie sił. Początkowo spodziewano się, że ruch atomów i cząstek subatomowych można opisać, korzystając z praw **mechaniki klasycznej**, rozwiniętej w siedemnastym wieku przez Isaaca Newtona, ponieważ prawa te dobrze wyjaśniały ruch obiektów, z którymi spotykamy się na co dzień, oraz ruch planet. Jednakże od końca wieku dziewiętnastego przybierało przykładów doświadczalnych pokazujących, że mechanika klasyczna zawodzi przy zastosowaniach do opisu małych cząstek. Dopiero w latach dwudziestych XX wieku odkryto właściwe pojęcia i równania do ich opisu. W tym rozdziale opiszemy pojęcia nowej mechaniki, nazywanej **mechaniką kwantową**; będziemy je stosować w pozostałej części podręcznika.

Początki mechaniki kwantowej

Podstawowe zasady mechaniki klasycznej streszczono w uzupełnieniu 4. W skrócie pokazują one, że fizyka klasyczna 1) przewiduje dokładne trajektorie cząstek, z dokładnie zadanymi położeniem i pędem w każdym punkcie czasowym oraz 2) poprzez



11.1 Rozkłady energii we wnętrzu ciała doskonale czarnego w kilku temperaturach. Ze wzrostem temperatury wzrasta gęstość energii w obszarze widzialnym, natomiast maksimum przesuwają się ku mniejszym długościom fali. Całkowita gęstość energii (obszar pod krzywą) rośnie ze wzrostem temperatury (proporcjonalnie do T^4)



11.2 Przykładem ciała doskonale czarnego jest mały otwór we wnętrzu. Promieniowanie, odbijając się wielokrotnie wewnątrz wnęki, osiąga stan równowagi termicznej z jej ściankami o temperaturze T . Promieniowanie wydostające się przez mały otwór ma właściwości promieniowania we wnętrzu

kontrolę przyłożonych do układu sił pozwala na wzbudzenie ruchów translacyjnych, rotacyjnych i oscylacyjnych do dowolnej energii. Wnioski te są zgodne z potocznym doświadczeniem. Jednakże codzienne doświadczenie nie obejmuje poszczególnych atomów. Precyzyjne doświadczenia, w rodzaju opisanych poniżej, pokazują, że mechanika klasyczna zawodzi, gdy stosuje się ją do opisu przekazywania bardzo małych ilości energii i do obiektów o bardzo małych masach.

11.1. Niepowodzenia fizyki klasycznej

W tej części opiszemy niektóre doświadczenia, które pokazały, że kilka pojęć mechaniki klasycznej jest nie do przyjęcia. W szczególności zobaczymy, że z pomiarów promieniowania ciała doskonale czarnego, pojemności cieplnych, widm atomowych i cząsteczkowych wynika, że układy mogą przyjmować energię tylko w określonych porcjach.

a) Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Gorący obiekt emituje promieniowanie elektromagnetyczne. W wysokiej temperaturze znaczna część promieniowania występuje w widzialnym obszarze widma. Ze wzrostem temperatury generowana jest wzrastająca ilość krótkofalowego światła niebieskiego. Takie zachowanie obserwuje się, gdy gorący pręt żelazny świecący na czerwono w miarę dalszego ogrzewania staje się biały. Zależność zilustrowano na rys. 11.1, pokazującym, jak zmienia się emitowana energia w zależności od długości fali dla kilku temperatur. Krzywe dotyczą emitera idealnego, **ciała doskonale czarnego**, które jest obiektem zdolnym zarówno do emisji, jak i do absorpcji promieniowania o wszystkich częstościach. Dobrym przybliżeniem ciała doskonale czarnego jest mały otwór we wnętrzu utrzymywanej w stałej temperaturze, ponieważ promieniowanie, ulegając wewnątrz wnęki wielokrotnej absorpcji i emisji, może, przed wydostaniem się na zewnątrz otworu, osiągnąć równowagę termiczną ze ściankami wnęki (rys. 11.2).

Rysunek 11.1 pokazuje, że maksimum emitowanej energii przesuwają się ku mniejszym długościom fali przy podnoszeniu temperatury. W rezultacie krótkofalowy „ogon” rozkładu energii w obszarze widzialnym ulega wzmocnieniu, a odbierany kolor, jak już wspomniano, przesuwają się w stronę fal niebieskich. Analiza danych pozwoliła Wilhelmowi Wienowi (w roku 1893) sformułować **prawo przesunięcia Wiena**

$$T \lambda_{\text{maks}} = \frac{1}{5} c_2 \quad c_2 = 1,44 \text{ cm} \cdot \text{K} \quad (11.1)$$

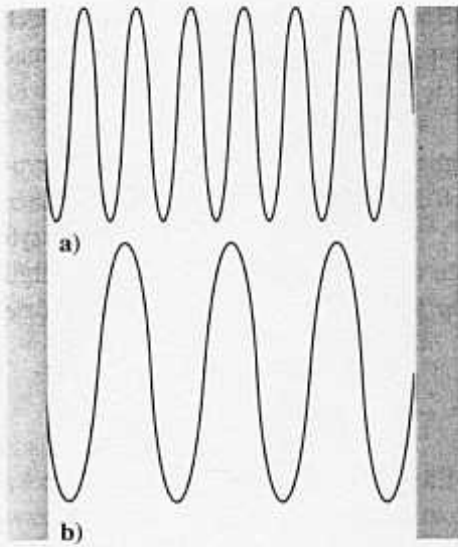
gdzie λ_{maks} jest długością fali odpowiadającej maksimum rozkładu emisji w temperaturze T . Stała c_2 nosi nazwę **drugiej stałej promieniowania**. Korzystając z jej wartości, możemy obliczyć, że $\lambda_{\text{maks}} = 2900 \text{ nm}$ w temperaturze 1000 K .

Drugą cechę promieniowania ciała doskonale czarnego zauważył w roku 1879 Józef Stefan, który badał **całkowitą gęstość energii** \mathcal{E} , czyli całkowitą energię promieniowania elektromagnetycznego we wnętrzu podzieloną przez jej objętość ($\mathcal{E} = E/V$). Przy podnoszeniu temperatury gęstość energii pola elektromagnetycznego wewnątrz wnęki (rys. 11.2) wzrasta; dokładniej biorąc, **prawo Stefana–Boltzmann** stwierdza, że

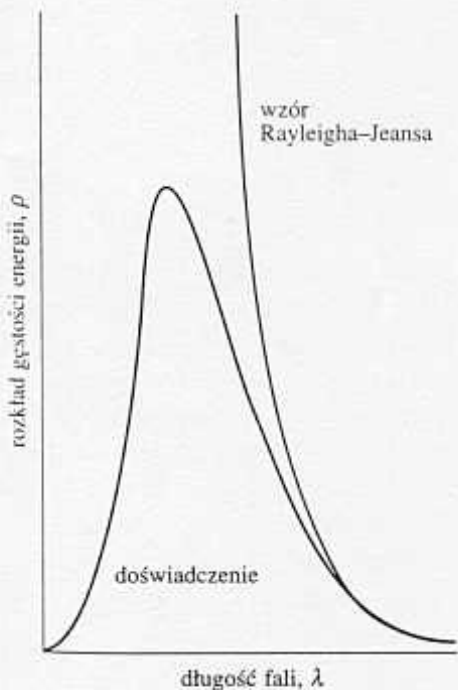
$$\mathcal{E} = aT^4 \quad (11.2a)$$

Nazwisko Ludwiga Boltzmann jest związane z tym prawem dlatego, że podał on teoretyczne wyjaśnienie zjawiska. Prawo to wyrażane jest również za pomocą **emitancji**, M , czyli mocy promieniowania¹ emitowanego przez jednostkę powierzchni. Emitancja

¹Moc jest to szybkość dostarczania energii E . W układzie SI jej jednostką jest wat $1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$.



11.3 Uważa się, że próżnia jest zdolna do utrzymywania oscylacji pola elektromagnetycznego. Przy wzbudzeniu oscylatora o wysokiej częstotliwości (małej długości fali) (a) obecne jest promieniowanie o tej częstotliwości. Obecność promieniowania o małej częstotliwości, dużej długości fali (b) oznacza, że został wzbudzony oscylator o tej częstotliwości



11.4 Prawo Rayleigha-Jeansa przewiduje nieograniczony wzrost gęstości energii dla małych długości fali. Ten wynik nazwano katastrofą nadfioletową

jest miarą jasności emisji. Ponieważ emitancja jest proporcjonalna do gęstości energii we wnętrzu, M jest także proporcjonalne do T^4 , możemy więc napisać

$$M = \sigma T^4 \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (11.2b)$$

Stała σ nosi nazwę **stałej Stefana-Boltzmana**. Z prawa Stefana-Boltzmana wynika, że 1 cm^2 powierzchni ciała doskonale czarnego o temperaturze 1000 K promieniuje około 6 W w zakresie wszystkich długości fali. Wyjaśnienie promieniowania ciała doskonale czarnego było poważnym wyzwaniem dla uczonych w wieku dziewiętnastym; z czasem okazało się, że wykracza ono poza możliwości fizyki klasycznej. Fizyk lord Rayleigh podjął próbę opisu zjawiska na podstawie pojęć fizyki klasycznej, rozważając pole elektromagnetyczne jako zbiór oscylatorów o wszystkich możliwych częstotliwościach. Zakładał, że obecność promieniowania o częstotliwości ν (tzn. o długości fali $\lambda = c/\nu$, gdzie c jest prędkością światła) oznacza wzbudzenie oscylatora elektromagnetycznego o tej częstotliwości (rys. 11.3). Rayleigh posłużył się zasadą ekwipartycji energii (patrz wprowadzenie) do obliczenia średniej energii każdego z oscylatorów równej kT . Z niewielką pomocą Jamesa Jeansa otrzymał **prawo Rayleigha-Jeansa**

$$d\mathcal{E} = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (11.3)$$

gdzie ρ jest współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy $d\lambda$ a gęstością energii w tym zakresie długości fali; k jest stałą Boltzmana ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Na nieszczęście (dla Rayleigha, Jeansa i fizyki klasycznej), chociaż prawo Rayleigha-Jeansa dość dobrze sprawdza się w obszarze długofalowym (małych częstotliwości), to zawodzi całkowicie w obszarze krótkofalowym (dużych częstotliwości). Przewiduje ono, że dla malejących długości fali ρ wzrasta nieograniczenie, nie przechodząc przez maksimum (rys. 11.4). Równanie to prowadzi do wniosku, że nawet w temperaturze pokojowej silnie wzbudzone są oscylacje o bardzo małych długościach fali (odpowiadających obszarom nadfioletu, promieniowania rentgenowskiego, a nawet promieniowania γ). Ten absurdalny wniosek, przewidujący emisję dużych ilości energii w obszarze dużych częstotliwości, został nazwany **katastrofą nadfioletową**. Tak więc, według fizyki klasycznej, nawet zimne ciała powinny promieniować w zakresie widzialnym i nadfioletu, ciała powinny świecić w ciemności, w istocie nie powinno być ciemności.

b) Prawo rozkładu Plancka

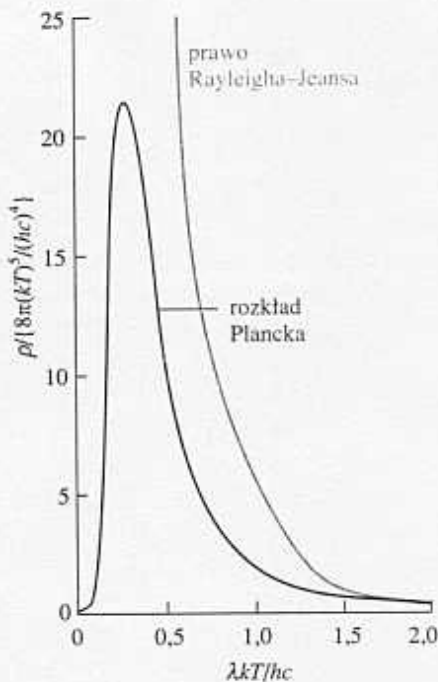
Niemiecki fizyk Max Planck badał promieniowanie ciała doskonale czarnego z punktu widzenia termodynamiki. W 1900 roku odkrył, że można poprawnie opisać obserwacje doświadczalne, przyjmując, że *energia każdego oscylatora elektromagnetycznego przyjmuje wartości ściśle zadane, dyskretne i nie może zmieniać się w sposób dowolny*. Propozycja ta jest sprzeczna z prawami fizyki klasycznej (z której wywodzi się stosowana przez Rayleigha zasada ekwipartycji energii), według której dozwolone są wszystkie wartości energii. Ograniczenie wartości energii do ściśle zadanych, dyskretnych wartości nosi nazwę **kwantowania energii**. Planck stwierdził, że można opisać obserwowany rozkład energii, jeśli założy się, że dozwolonymi energiami oscylatora elektromagnetycznego o częstotliwości ν są całkowite wielokrotności $h\nu$

$$E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (11.4)$$

gdzie h jest stałą fundamentalną, obecnie znaną jako **stała Plancka**.

Na podstawie powyższego założenia Planck wyprowadził **rozkład Plancka**

$$d\mathcal{E} = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \quad (11.5)$$



11.5 Rozkład Plancka (rów. (11.5)) bardzo dobrze przewiduje wyznaczony doświadczalnie rozkład energii promieniowania. Hipoteza kwantowania energii Plancka w zasadzie eliminuje udziały oscylatorów o dużych częstościach i małych długościach fali. Rozkład jest zgodny z rozkładem Rayleigha–Jeansa dla dużych długości fali

Wyrażenie to zgadza się bardzo dobrze z zależnością doświadczalną dla wszystkich długości fali (rys. 11.5), a wartość h , która jest parametrem teorii, można otrzymać w wyniku dopasowania. Obecnie przyjmuje się wartość stałej Plancka jako równą $6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Rozkład Plancka przypomina prawo Rayleigha–Jeansa z wyjątkiem ważnego czynnika wykładniczego w mianowniku. Dla małych długości fali $hc/\lambda kT$ przyjmuje duże wartości, natomiast $e^{hc/\lambda kT} \rightarrow \infty$ szybciej niż $\lambda^5 \rightarrow 0$; stąd $\rho \rightarrow 0$, gdy $\lambda \rightarrow 0$, czyli $\nu \rightarrow \infty$. Tak więc, zgodnie z doświadczeniem, dla dużych częstości gęstość energii zmierza do zera. W obszarze długofalowym, $hc/\lambda kT \ll 1$, mianownik w rozkładzie Plancka można zastąpić wyrażeniem

$$e^{hc/\lambda kT} - 1 = \left(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \dots\right) - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT}$$

Podstawiając to przybliżenie do równania (11.5), stwierdzamy, że rozkład Plancka przyjmuje postać prawa Rayleigha–Jeansa. Rozkład Plancka pozwala również uzyskać prawo Stefana–Boltzmannia i prawo Wiena. Pierwsze prawo otrzymamy, całkując gęstość energii względem długości fali od $\lambda = 0$ do $\lambda = \infty$

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty \rho d\lambda = aT^4 \quad a = \frac{4\sigma}{c} \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \quad (11.6)$$

Podstawienie wartości stałych fundamentalnych daje wartość $\sigma = 56,704 \text{ nW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ zgodną z wartością doświadczalną. Prawo Wiena otrzymamy, wyznaczając długość fali, dla której $d\rho/d\lambda = 0$, tzn. spełniony jest warunek maksimum funkcji rozkładu. Przyrównując do zera pierwszą pochodną rozkładu oraz pamiętając, że dla odpowiednio małych długości fali $hc/\lambda \gg kT$, otrzymujemy

$$T\lambda_{\text{maks}} = \frac{hc}{5k} \quad (11.7)$$

Wynik ten pozwala wyznaczyć drugą stałą promieniowania, $c_2 = hc/k = 1,439 \text{ cm} \cdot \text{K}$, również zgodną z wartością doświadczalną. Łatwo można się przekonać, dlaczego zawiodło podejście Rayleigha oraz dlaczego udana okazała się hipoteza Plancka. Ruchy termiczne atomów ścian wnęki ciała doskonale czarnego powodują wzbudzenie oscylatorów pola elektromagnetycznego. Według praw mechaniki klasycznej, dzięki energii dostarczanej ze ścian wnęki, wszystkie oscylatory pola, nawet te o najwyższych częstościach, są wzbudzone w tym samym stopniu. Wzbudzenie oscylatorów o dużych częstościach prowadzi do katastrofy nadfioletowej. Natomiast według hipotezy Plancka oscylatory mogą zostać wzbudzone tylko wtedy, gdy mogą uzyskać energię równą co najmniej $h\nu$. W przypadku oscylatorów o bardzo dużych częstościach energia ta jest zbyt duża, aby mogła być dostarczona przez ściany wnęki. Oscylatory te nie są wzbudzone. Kwantowanie energii powoduje zmniejszenie udziału oscylatorów o dużych częstościach, ponieważ nie mogą one być wzbudzone dostępną energią.

c) Pojemności cieplne

Na początku XX wieku francuscy uczeni Pierre-Louis Dulong i Alexis-Thérèse Petit wyznaczyli pojemności cieplne szeregu jednoatomowych ciał stałych². Na podstawie dość szczupłego zresztą materiału doświadczalnego wywiedli wniosek, że *molowe pojemności cieplne wszystkich jednoatomowych ciał stałych są takie same i wynoszą ok. 25 J · K⁻¹* (w dzisiejszych jednostkach).

²Jak wyjaśniono w p. 2.4b, pojemność cieplna w stałej objętości C_V jest zdefiniowana następująco: $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Mała pojemność cieplna wskazuje, że zachodzą duże zmiany temperatury przy dostarczeniu danej ilości ciepła.

Prawo Dulonga i Petita można łatwo uzasadnić na podstawie fizyki klasycznej. Gdyby stosowały się prawa fizyki klasycznej, można by użyć zasady ekwipartycji energii do obliczania pojemności cieplnej ciał stałych. Według tej zasady *średnia energia atomu oscylującego w ciele stałym wokół średniego położenia równowagi wynosi kT dla przesunięć w każdym z kierunków*. Ponieważ każdy atom może oscylować w trzech kierunkach, średnia energia każdego atomu wynosi $3kT$, a dla N atomów całkowita energia wynosi $3NkT$. Stąd udział tego rodzaju ruchu w molowej energii wewnętrznej wynosi

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

ponieważ stała gazowa dana jest wzorem $R = N_A k$. Molowa pojemność cieplna w stałej objętości (równ. (2.19)) powinna więc wynosić

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (11.8)$$

Wynik ten, $3R = 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ jest uderzająco zgodny z wartością Dulonga i Petita.

W miarę postępu technologicznego umożliwiającego pomiary pojemności cieplnych w niskiej temperaturze obserwowano znaczne odstępstwa od prawa Dulonga i Petita. Stwierdzono, że molowe pojemności cieplne w niskiej temperaturze dla wszystkich metali są mniejsze od $3R$, malejąc do zera, gdy $T \rightarrow 0$. Einstein (w 1905 roku), aby wyjaśnić te obserwacje, przyjął, że każdy atom oscyluje wokół swego położenia równowagi z tą samą częstością ν . Następnie przyjął hipotezę Plancka ograniczającą energie oscylacji do wartości dyskretnych, ściślej $nh\nu$, gdzie n jest liczbą całkowitą. Einstein obliczył wkład oscylacji atomów do całkowitej molowej energii metalu (metodę opisano w p. 20.4), otrzymując

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

zamiast wyrażenia klasycznego $3RT$. Następnie, różniczkując U_m względem T , otrzymał pojemność cieplną. Otrzymane wyrażenie jest znane jako **wzór Einsteina**

$$C_{V,m} = 3Rf^2 \quad f = \frac{\theta_E}{T} \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \right) \quad (11.9)$$

gdzie $\theta_E = h\nu/k$, **temperatura Einsteina**, wyraża w istocie częstość oscylacji atomów; dużej częstości odpowiada wysoka temperatura Einsteina.

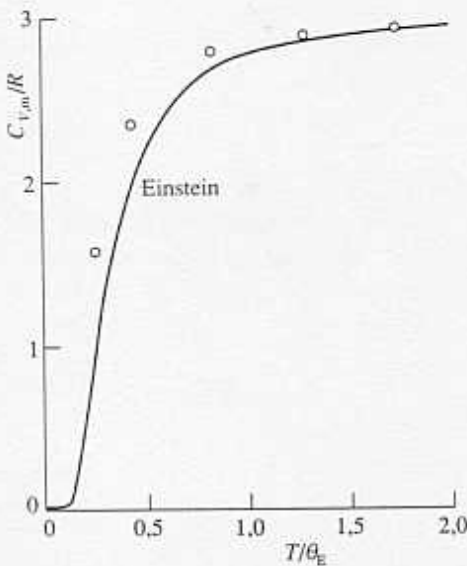
W wysokiej temperaturze (gdy $T \gg \theta_E$) funkcje wykładnicze występujące w funkcji f można rozwinąć następująco: $1 + \theta_E/T + \dots$, zaniedbując wyższe wyrazy. Otrzymujemy

$$f = \frac{\theta_E}{T} \left\{ \frac{1 + \theta_E/2T + \dots}{(1 + \theta_E/T + \dots) - 1} \right\} \approx 1 \quad (11.10a)$$

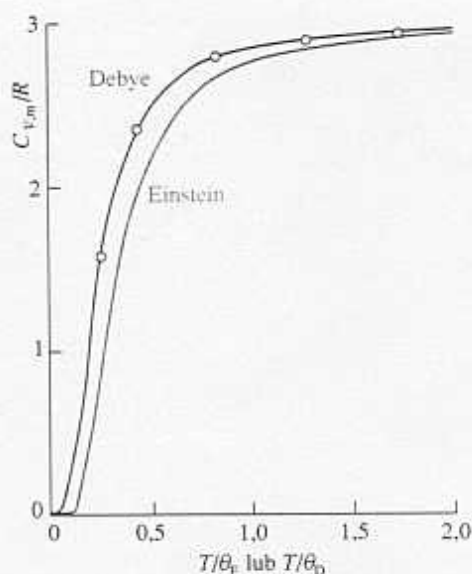
W rezultacie dla wysokiej temperatury otrzymujemy wynik klasyczny ($C_{V,m} = 3R$). W niskiej temperaturze, gdy $T \ll \theta_E$, mamy

$$f \approx \frac{\theta_E}{T} \left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}} \right) = \frac{\theta_E}{T} e^{-\theta_E/2T} \quad (11.10b)$$

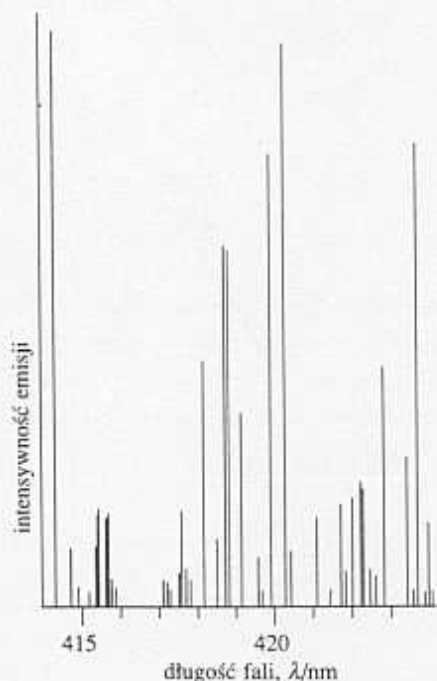
Funkcja wykładnicza maleje do zera szybciej, niż $1/T$ dąży do nieskończoności; stąd $f \rightarrow 0$, gdy $T \rightarrow 0$; dlatego też pojemność cieplna również maleje do zera. Przekonał się, że wzór Einsteina wyjaśnia malenie pojemności cieplnych w niskiej temperaturze. Przyczyna fizyczna udanej interpretacji polega na tym, że w niskiej temperaturze tylko nieliczne oscylatory uzyskują energię niezbędną do oscylacji.



11.6 Doświadczalne molowe pojemności cieplne w niskiej temperaturze oraz ich zależność temperaturowa według teorii Einsteina. Równanie (11.9) odzwierciedla zupełnie dobrze obserwowaną zależność, lecz obliczone wartości są wszędzie za małe



11.7 Modyfikacja Debye'a teorii Einsteina (równ. (11.11)) daje bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem. Dla miedzi $T/\theta_D = 2$, co odpowiada 670 K



11.8 Obszar widma promieniowania emitowanego przez atomy żelaza składa się z serii linii o określonych długościach fali (częstościach)

W wyższej temperaturze jest wystarczający zapas energii potrzebnej do wzbudzenia wszystkich oscylatorów; wkład wnoszą wszystkie z $3N$ oscylatorów i pojemność cieplna osiąga swoją klasyczną wartość.

Zależność temperaturową pojemności cieplnej wynikającą ze wzoru Einsteina pokazano na rys. 11.6. Chociaż ogólny kształt krzywej jest prawidłowy, to zgodność numeryczna w istocie jest dość słaba. To słabe dopasowanie jest związane z założeniem Einsteina, że wszystkie atomy oscylują z tą samą częstością. W rzeczywistości częstości oscylacji atomów pokrywają przedział od częstości 0 do częstości maksymalnej ν_D . Uwzględniamy ten fakt, biorąc średnią po wszystkich dostępnych częstościach. Otrzymujemy **wzór Debye'a**

$$C_{V,m} = 3Rf \quad f = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (11.11)$$

gdzie $\theta_D = h\nu_D/k$ jest **temperaturą Debye'a**. Całkę w równaniu (11.11) obliczamy numerycznie; za pomocą komputera jest to całkiem proste. Szczegóły modyfikacji podajemy na rys. 11.7; daje ona lepszą zgodność z doświadczeniem. Wprowadzając modyfikację, nie kwestionujemy głównej hipotezy dotyczącej kwantowania energii każdego z oscylatorów. Hipoteza ta jest konieczna do wyjaśnienia właściwości termicznych ciał stałych.

d) Widma atomowe i cząsteczkowe

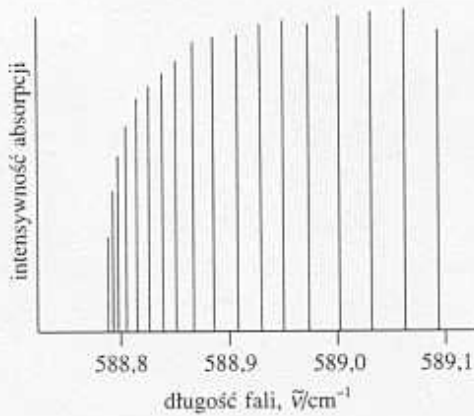
Najbardziej przekonujących argumentów przemawiających za kwantowaniem energii dostarczają obserwacje częstości promieniowania absorbowanego i emitowanego przez atomy i cząsteczki. Typowe widmo atomowe pokazuje rys. 11.8, natomiast typowe widmo cząsteczkowe — rys. 11.9. Oczywistą cechą obu widm jest to, że promieniowanie jest absorbowane i emitowane tylko przy pewnych dyskretnych częstościach. Obserwacje te możemy zrozumieć, jeśli energie atomów i cząsteczek również są ograniczone do wartości dyskretnych; tylko wtedy energia może być oddawana i absorbowana w ściśle określonych porcjach (rys. 11.10). Wtedy bowiem, jeśli energia atomu maleje o ΔE , to energia ta unoszona jako promieniowanie o częstości $\nu = \Delta E/h$ pojawi się w widmie jako linia.

11.2 Dualizm falowo-korpuskularny

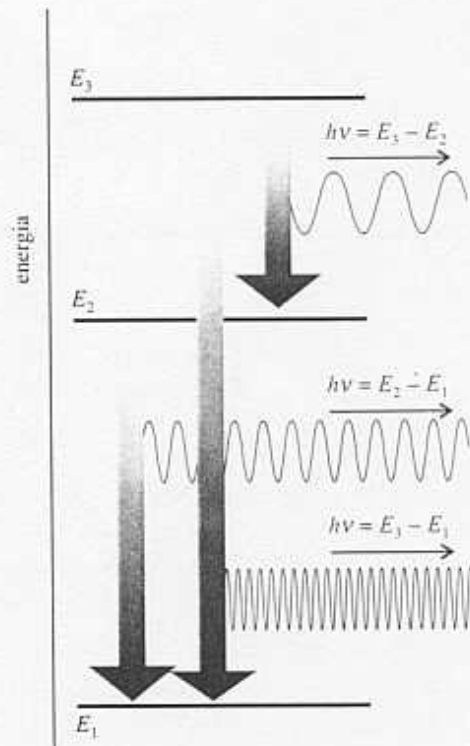
Jak dotąd przekonaliśmy się, że kwantowane są energie pola elektromagnetycznego i oscylujących atomów. W tym rozdziale omówimy przesłanki doświadczalne, które doprowadziły do rewizji dwóch podstawowych pojęć dotyczących natury świata. Pierwszy eksperyment dowodzi, że promieniowanie elektromagnetyczne — według fizyki klasycznej traktowane jako fala — wykazuje również cechy cząstek. Natomiast drugi eksperyment pokazuje, że elektrony — według fizyki klasycznej traktowane jako cząstki — wykazują również właściwości falowe.

a) Korpuskularny charakter promieniowania elektromagnetycznego

Obserwacja, że promieniowanie elektromagnetyczne o częstości ν może mieć tylko energie $0, h\nu, 2h\nu, \dots$, sugeruje, że możemy traktować je jako zawierające $0, 1, 2, \dots$ cząstek, każda o energii $h\nu$. Jeśli obecna jest jedna cząstka, to energia wynosi $h\nu$, dla dwóch cząstek energia wynosi $2h\nu$ itd. Cząstki promieniowania elektromagnetycznego nazywamy obecnie **fotonami**. Powstawanie dyskretnych widm atomowych i cząsteczkowych możemy zobrazować, rozważając atomy lub cząsteczki jako generujące foton o energii $h\nu$, tzn. oddające energię o wartości ΔE z zachowaniem warunku $\Delta E = h\nu$.



11.9 Cząsteczka zmienia swój stan, absorbując promieniowanie o określonej częstotliwości. Sugeruje to, że może ona mieć nie dowolne, ale dyskretne wartości energii. Pokazano część widma, związanego z oscylacją i rotacją, cząsteczki tlenku azotu(I) (N_2O)



11.10 Obecność linii spektralnej można wytłumaczyć przy założeniu, że cząsteczka emituje foton, przechodząc pomiędzy dwoma dyskretnymi poziomami energii. Częstota emitowanego promieniowania jest tym większa, im większa jest zmiana energii

Przykład 11.1 Obliczanie liczby fotonów

Oblicz liczbę fotonów emitowanych w ciągu 1 sekundy przez wysyłającą żółte światło lampę o mocy 100 W. Przyjmij jako długość fali światła żółtego wartość 560 nm oraz 100% wydajności świetlnej lampy.

Metoda Każdy foton ma energię $h\nu$, tak więc liczba fotonów odpowiadających energii E wynosi $E/h\nu$. Aby skorzystać z tego równania, musimy znać częstotliwość promieniowania (z zależności $\nu = c/\lambda$) oraz całkowitą energię emitowaną przez lampę. Ta ostatnia dana jest iloczynem mocy (P , wyrażonej w watach) i czasu ($E = Pt$). Na ogół, aby uniknąć błędów zaokrąglenia i innych błędów numerycznych, najpierw wykonujemy operacje algebraiczne, aby następnie podstawić wartości liczbowe we wzorze końcowym.

Odpowiedź Liczba fotonów wynosi

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda Pt}{hc}$$

Podstawienie danych liczbowych daje

$$N = \frac{(5,60 \cdot 10^{-7} \text{ m}) \cdot (100 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (1,0 \text{ s})}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 2,8 \cdot 10^{20}$$

Komentarz Potrzebowalibyśmy 40 minut do wytworzenia 1 mola takich fotonów.

Zadanie 11.1 Ile fotonów generuje w ciągu 0,1 s monochromatyczny (o pojedynczej częstotliwości) dalmierz o długości fali 1000 nm i mocy 1 mW ?

[$5 \cdot 10^{14}$]

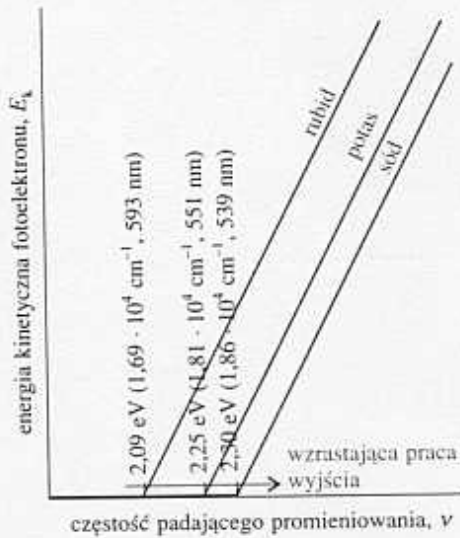
Dalszego potwierdzenia korpuskularnej natury promieniowania dostarczają nam pomiary energii elektronów powstających w **efekcie fotoelektrycznym**. Efekt ten polega na wybijaniu elektronów z metalu podczas napromieniania nadfioletem. Efekt fotoelektryczny ma następujące właściwości:

1. Nie obserwuje się wybijania elektronów, o ile częstota promieniowania nie przekroczy charakterystycznej dla metalu wartości progowej, niezależnie od natężenia promieniowania.
2. Energia kinetyczna wybitych elektronów rośnie liniowo z częstotliwością padającego promieniowania, natomiast nie zależy od jego natężenia.
3. Elektrony wybijane są natychmiastowo, jeśli częstota promieniowania jest większa od wartości progowej, nawet przy najmniejszym natężeniu promieniowania.

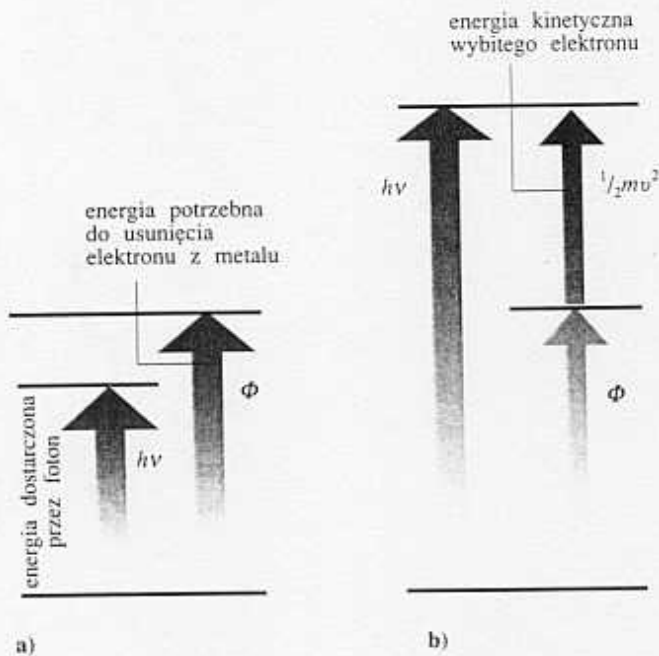
Drugą cechą efektu fotoelektrycznego ilustrują wyniki doświadczalne na rys. 11.11. Obserwacje doświadczalne sugerują, że efekt fotoelektryczny polega na wybiciu elektronu uczestniczącego w zderzeniu z czymś przypominającym cząstkę, niosącym energię wystarczającą do wybicia elektronu z metalu. Jeśli założymy, że dotyczy to fotonu o energii $h\nu$, gdzie ν jest częstotliwością promieniowania, to na podstawie prawa zachowania energii energia kinetyczna wybitego elektronu powinna spełniać zależność

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi \quad (11.12)$$

W wyrażeniu tym Φ jest **pracą wyjścia**, wielkością charakterystyczną dla metalu. Jest to energia potrzebna do przeniesienia elektronu z metalu do nieskończoności



11.11 W efekcie fotoelektrycznym nie obserwuje się wybijania elektronów, gdy częstość promieniowania jest mniejsza od pewnej wartości charakterystycznej dla metalu. Dla częstości powyżej tej wartości energia kinetyczna zmienia się liniowo z częstością padającego promieniowania

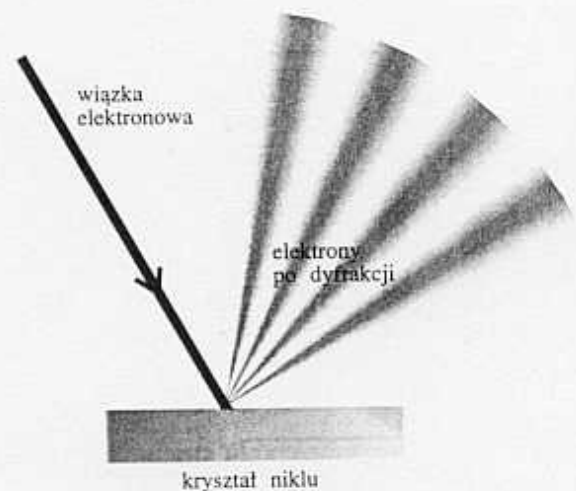


11.12 Efekt fotoelektryczny można wyjaśnić, jeśli przyjmiemy, że promieniowanie składa się z fotonów o energii proporcjonalnej do częstości promieniowania. a) Energia fotonu nie jest wystarczająca do usunięcia elektronu z metalu. b) Foton ma energię większą niż energia potrzebna do wybicia elektronu. Nadmiar energii jest unoszony w postaci energii kinetycznej fotoelektronu (wybitego elektronu)

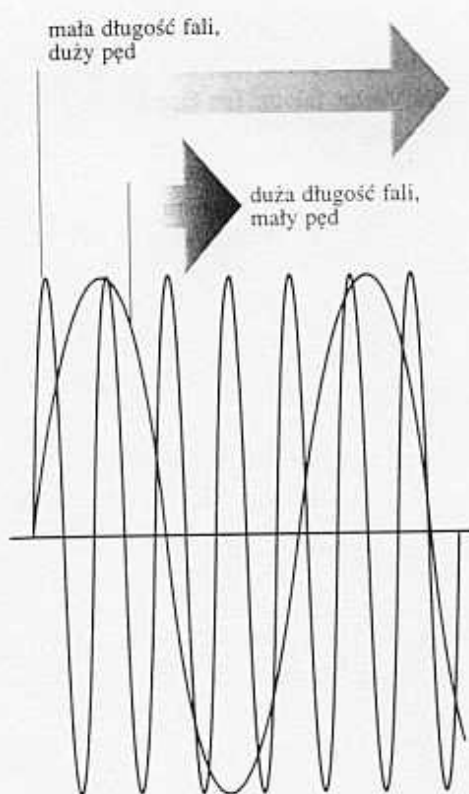
(rys. 11.12). Jeśli $h\nu < \Phi$, wybijanie elektronów za pomocą światła nie może zachodzić, ponieważ foton nie ma dostatecznej energii. Wniosek ten wyjaśnia nam obserwację 1. Równanie (11.12) przewiduje, że energia kinetyczna wybitego elektronu powinna rosnąć liniowo z częstością, zgodnie z obserwacją 2. Jeśli foton ma wystarczającą energię i w zderzeniu z elektronem oddaje całą energię, powinniśmy oczekiwać pojawienia się elektronów bezpośrednio po zderzeniu. Wniosek ten zgadza się z obserwacją 3.

b) Falowa natura cząstek

Pogląd, że światło składa się z cząstek, był już proponowany wcześniej, został jednak odrzucony jako sprzeczny z ugruntowaną falową naturą światła. Natomiast żaden z uznanych uczonych nie głosił poglądu, że materia ma właściwości falowe. Jednakże doświadczenia wykonane w roku 1925 zmusiły uczonych do takiego wniosku. Najważniejszy eksperyment wykonali fizycy amerykańscy Clinton Davisson i Lester Germer, którzy zaobserwowali dyfrakcję elektronów na kryształach (rys. 11.13). Dyfrakcja jest charakterystyczną właściwością falową, występującą gdy zachodzi interferencja fal, nakładanie się maksimów i minimów fal. W zależności od tego, czy interferencja jest konstruktywna, czy destruktywna, pojawiają się obszary zwiększonej lub zmniejszonej intensywności. Davisson i Germer swój sukces zawdzięczali szczęśliwemu przypadkowi, ponieważ wzrost temperatury spowodował rekrytalizację ich polikryształicznej próbki. Uporządkowane w ten sposób płaszczyzny atomów zadziałały jak siatka dyfrakcyjna. Prawie w tym samym czasie pracujący w Szkocji G. P. Thomson pokazał, że wiązka elektronów ulega dyfrakcji przy przechodzeniu przez cienką folię ze złota.



11.13 Doświadczenie Davissona-Germera. Rozpraszanie wiązki elektronów na kryształach niklu wykazuje zmiany natężenia charakterystyczne dla doświadczenia z dyfrakcją, w którym fale rozchodzące się w różnych kierunkach interferują konstruktywnie lub destruktywnie



11.14 Ilustracja relacji de Broglie'a pomiędzy pędem i długością fali. Z cząstką związana jest fala (wkrótce przekonamy się, że fala ta będzie funkcją falową cząstki). Cząstka o dużym pędzie ma funkcję falową o małej długości fali i na odwrót

Doświadczenie Davissona–Germera powtórzone później z innymi cząstkami (w tym z wodorem cząsteczkowym) pokazuje, że cząstki mają właściwości falowe. Widzieliśmy wcześniej, że fale promieniowania elektromagnetycznego mają właściwości cząstek. W ten sposób zbliżyliśmy się do najbardziej istotnego aspektu współczesnej fizyki. W skali atomowej klasyczne pojęcia cząstki i fali stapiają się, cząstki uzyskują cechy falowe, a fale — cechy cząstek.

Pewien krok w kierunku uzgodnienia tych właściwości został zrobiony już wcześniej przez francuskiego fizyka Louisa de Broglie'a, który sugerował, że każda cząstka, nie tylko foton, poruszająca się z pędem p powinna charakteryzować się długością fali daną **relacją de Broglie'a**

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (11.13)$$

Oznacza to, że cząstka o większym pędzie ma mniejszą długość fali (rys. 11.14). Ciała makroskopowe mają tak duży pęd (nawet gdy poruszają się wolno), że ich długości fali są niewykrywalnie małe i nie obserwujemy ich właściwości falowych.

Przykład 11.2 Obliczanie długości fali de Broglie'a

Oblicz długość fali elektronów przyspieszonych ze stanu spoczynkowego za pomocą różnicy potencjałów 40 kV.

Metoda Aby skorzystać z relacji de Broglie'a, musimy znać pęd p elektronów. Zauważmy, że energia, jaką uzyskują elektrony przyspieszane w obszarze o różnicy potencjałów V , wynosi eV , gdzie e jest wartością ładunku elektronu. Po zakończeniu przyspieszenia cała energia, jaką uzyskały elektrony, jest w postaci energii kinetycznej, $p^2/2m_e$. Pęd wyznaczmy, przyrównując $p^2/2m_e$ do eV . Jak poprzednio, wykonamy obliczenia algebraiczne, zanim podstawimy dane liczbowe.

Odpowiedź Wyrażenie

$$\frac{p^2}{2m_e} = eV \quad \text{ma rozwiązanie} \quad p = (2m_e eV)^{1/2}$$

Z relacji de Broglie'a

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eV)^{1/2}}$$

Podstawienie danych i stałych fundamentalnych (z wewnętrznej strony przedniej okładki) daje

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{[2 \cdot (9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot (1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (4,0 \cdot 10^4 \text{ V})]^{1/2}} \\ &= 6,1 \cdot 10^{-12} \text{ m} \end{aligned}$$

Komentarz Długość fali 6,1 pm jest mniejsza od typowej długości wiązań w cząsteczkach (ok. 100 pm). Elektrony przyspieszane w opisany sposób są używane w metodzie wyznaczania struktury cząsteczek za pomocą dyfrakcji elektronów (p. 21.10).

Zadanie 11.2 Oblicz długość fali neutronu o energii równej kT w temperaturze 300 K.

[178 pm]

Możemy teraz stwierdzić, że nie tylko promieniowanie elektromagnetyczne ma cechy klasycznie przypisywane cząstkom, lecz również elektrony (i wszystkie inne cząstki, korpuskuły) mają cechy klasycznie przypisywane falom. Ten łączny, korpuskularny i falowy, charakter materii i promieniowania nosi nazwę **dualizmu falowo-korpuskularnego**. Dualizm jest sprzeczny z podstawami fizyki klasycznej, gdzie cząstki i fale są traktowane jako całkowicie oddzielne indywidua. Przekonaliśmy się, że energie pola elektromagnetycznego i materii nie mogą zmieniać się w sposób ciągły. W przeciwieństwie do mechaniki klasycznej, w której energia może zmieniać się w sposób ciągły, dla małych obiektów nieciągłość energii jest bardzo istotna. To całkowite niepowodzenie mechaniki klasycznej w odniesieniu do małych obiektów wskazywało na fałszywość jej podstawowych koncepcji. W miejsce mechaniki klasycznej musiała zostać sformułowana nowa mechanika.

Dynamika układów mikroskopowych

Zamiast ruchu cząstki po ściśle zadanej drodze mechanika kwantowa uwzględnia dualizm falowo-korpuskularny materii, przyjmując, że cząsteczka jest rozmyta w przestrzeni podobnie jak fala. W tym momencie to stwierdzenie może wydawać się dziwne; już wkrótce zinterpretujemy je bardziej szczegółowo. Fala, która w mechanice kwantowej zastępuje klasyczne pojęcie trajektorii ruchu, nosi nazwę **funkcji falowej** ψ (psi).

11.3 Równanie Schrödingera

W roku 1926 fizyk austriacki Erwin Schrödinger podał równanie pozwalające znaleźć funkcję falową dowolnego układu. Niezależne od czasu **równanie Schrödingera** dla cząstki o masie m i energii E , poruszającej się w jednym wymiarze, ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (11.14)$$

Czynnik $V(x)$ oznacza energię potencjalną cząstki w punkcie x , \hbar (czytane jako h-kreślone) jest wygodną modyfikacją stałej Plancka

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (11.15)$$

Różne sposoby wyrażania równania Schrödingera, uwzględniające zależność czasową funkcji falowej i większą liczbę wymiarów, podajemy w tabeli 11.1. W rozdziale 12 będziemy poszukiwać rozwiązań równania Schrödingera dla szeregu ważnych przypadków, w tym rozdziale zajmiemy się głównie znaczeniem równania, interpretacją jego rozwiązań i zrozumieniem, jak wynika z niego kwantowanie energii.

Tabela 11.1 Równanie Schrödingera

Dla układów jednowymiarowych:

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

gdzie $V(x)$ jest energią potencjalną cząstki, a E jest jej energią całkowitą. Dla układów trójwymiarowych:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

gdzie V może zależeć od położenia, a ∇^2 („nabla kwadrat”) ma postać

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Dla układów mających symetrię sferyczną

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

gdzie

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

W przypadku ogólnym równanie Schrödingera zapisujemy następująco:

$$H\psi = E\psi$$

gdzie H jest hamiltonianem układu

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

Zmiany układu w czasie opisuje równanie Schrödingera zależne od czasu

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Uzasadnienie 11.1

Równanie Schrödingera powinniśmy traktować jako postulat, podobnie jak równania ruchu Newtona, przekonamy się jednak, że można je uczynić bardziej zrozumiałym, zauważając, że z równania tego wynika relacja de Broglie'a dla swobodnie poruszającej się cząstki. Najpierw przepisemy równanie (11.14) w postaci

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

Jeśli potencjał ma stałą wartość V , to rozwiązanie równania ma postać

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \quad k = \left\{ \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \right\}^{1/2}$$

Użyliśmy tutaj relacji $e^{ix} = \cos x + i \sin x$, gdzie $i = (-1)^{1/2}$. Zauważmy, że $\cos kx$ (lub $\sin kx$) reprezentuje falę o długości $\lambda = 2\pi/k$. Możemy się o tym przekonać, porównując $\cos kx$ ze standardową postacią fali harmoniczej, $\cos(2\pi x/\lambda)$. Wielkość $E - V$ jest równa energii kinetycznej cząstki, E_k , czyli $k = (2mE_k/\hbar^2)^{1/2}$. Stąd wynika, że $E_k = k^2 \hbar^2 / 2m$. Ponieważ $E_k = p^2 / 2m$, więc mamy

$$p = k\hbar$$

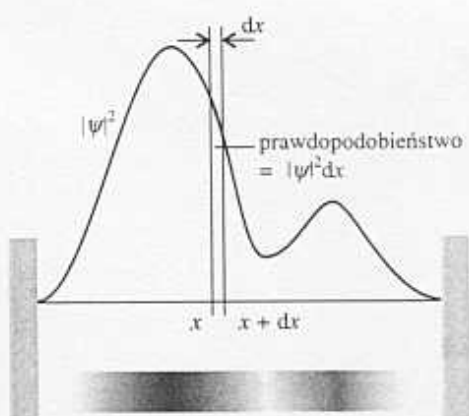
Zatem pęd jest związany z długością fali funkcji falowej zależnością

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\lambda}$$

Otrzymaliśmy relację de Broglie'a.

11.4 Interpretacja Borna funkcji falowej

Podstawowy postulat mechaniki kwantowej stwierdza, że *funkcja falowa zawiera wszystkie informacje dynamiczne o układzie, który opisuje*. Na razie ograniczymy się do informacji dotyczącej lokalizacji cząstki. Interpretację funkcji falowej za pomocą



11.15 Funkcja falowa ψ reprezentuje amplitudę prawdopodobieństwa, tzn. kwadrat jej modułu ($\psi^* \psi$, czyli $|\psi|^2$) jest gęstością prawdopodobieństwa. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze pomiędzy x a $x + dx$ jest proporcjonalne do $|\psi|^2 dx$

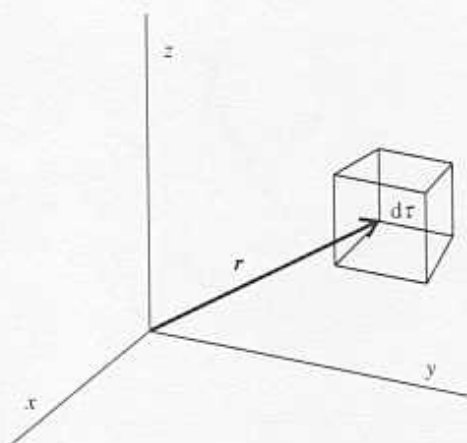
pojęcia lokalizacji cząstki zaproponował Max Born. Wykorzystał on analogię do teorii falowej światła, w której kwadrat amplitudy fali elektromagnetycznej w zadanym obszarze interpretuje się jako natężenie światła, a stąd (na gruncie teorii kwantów) jako miarę prawdopodobieństwa znalezienia fotonu w tym obszarze. **Interpretacja Borna** funkcji falowej dotyczy kwadratu funkcji falowej (lub kwadratu jej modułu, $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, jeśli ψ jest funkcją zespoloną)³. Zgodnie z nią wartość $|\psi|^2$ w jakimś punkcie jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w tym punkcie. Ścisłej biorąc, dla układu jednowymiarowego (rys. 11.15):

Jeśli funkcja falowa cząstki ma wartość ψ w punkcie x , to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki pomiędzy x a $x + dx$ jest proporcjonalne do $|\psi|^2 dx$.

Tak więc $|\psi|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa. Aby otrzymać prawdopodobieństwo, należy ją pomnożyć przez długość nieskończenie małego obszaru dx . Sama funkcja jest nazywana **amplitudą prawdopodobieństwa**. Dla cząstki poruszającej się w trzech wymiarach (na przykład elektronu w pobliżu jądra atomu) funkcja falowa zależy od położenia r o współrzędnych x, y, z , a jej interpretacja jest następująca (rys. 11.16):

Jeśli funkcja falowa cząstki ma wartość ψ w położeniu r , to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w nieskończenie małej objętości $d\tau = dx dy dz$ w tym położeniu jest proporcjonalne do $|\psi|^2 d\tau$.

Posługując się interpretacją Borna, omijamy problem dotyczący ujemnych (w ogólności zespolonych) wartości ψ , ponieważ $|\psi|^2$ przyjmuje wartości rzeczywiste i nieujemne. Ujemne (lub zespolone) wartości funkcji falowej nie mają żadnego *bezpośredniego* znaczenia; bezpośrednie znaczenie ma tylko kwadrat modułu, wielkość dodatnia. Obszary, gdzie funkcja falowa przyjmuje zarówno wartości dodatnie, jak i ujemne, mogą odpowiadać dużym prawdopodobieństwom znalezienia cząstki (rys. 11.17). Dalej przekonamy się jednak, że obecność obszarów, w których funkcja falowa przyjmuje wartości ujemne i dodatnie, ma duże znaczenie *pośrednie*, ponieważ daje możliwość interferencji konstruktywnej i destruktywnej pomiędzy różnymi funkcjami falowymi.



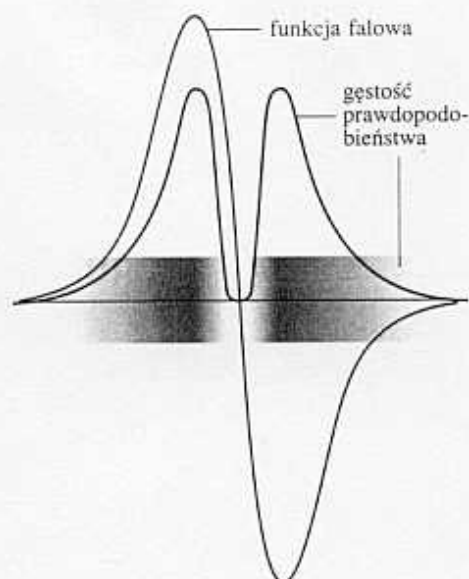
11.16 Według interpretacji Borna funkcji falowej w przestrzeni trójwymiarowej przyjmujemy, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w elemencie objętości $d\tau = dx dy dz$ w zadanym położeniu r jest proporcjonalne do iloczynu $d\tau$ i wartości $|\psi|^2$ w tym położeniu

Przykład 11.3 Interpretacja funkcji falowej

W rozdziale 13 przekonamy się, że funkcja falowa elektronu w najniższym stanie energetycznym atomu wodoru jest proporcjonalna do $\exp(-r/a_0)$, gdzie a_0 jest stałą, natomiast r jest odległością od jądra. (Zauważmy, że ta funkcja falowa zależy tylko od odległości, a nie zależy od współrzędnych kątowych). Oblicz względne prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wewnątrz elementu przestrzennego o objętości 1.0 pm^3 , małego w stosunku do wielkości atomu, położonego: a) na jądrze, b) w odległości a_0 od jądra.

Metoda W stosunku do rozmiarów atomu wielkość elementu przestrzennego jest na tyle mała, że możemy zaniedbać zmiany ψ wewnątrz elementu i zapisać prawdopodobieństwo P jako proporcjonalne do gęstości prawdopodobieństwa (ψ^2 ; ψ jest tutaj funkcją rzeczywistą) w interesującym nas punkcie pomnożonej przez element objętości dV . To znaczy $P \propto \psi^2 dV$.

³Aby otrzymać funkcję sprzężoną ψ^* z funkcją ψ , zastępujemy i przez $-i$. Na przykład funkcją sprzężoną z e^{ikx} jest e^{-ikx} . Jeśli funkcja jest rzeczywista, to $|\psi|^2 = \psi^2$.



11.17 Znak funkcji falowej nie ma bezpośredniego znaczenia fizycznego. Zarówno dodatnie, jak i ujemne obszary funkcji falowej odpowiadają takim samym gęstościom prawdopodobieństwa (pokazano to za pomocą wykresu kwadratu modułu ψ i odwzorowano stopniami szarości)

Odpowiedź W obu przypadkach $dV = 1,0 \text{ pm}^3$. a) Na jądrze $r = 0$, mamy więc

$$P \propto e^0 \cdot (1,0 \text{ pm}^3) = (1,0) \cdot (1,0 \text{ pm}^3)$$

b) W odległości $r = a_0$ i w dowolnym kierunku mamy

$$P \propto e^{-2} \cdot (1,0 \text{ pm}^3) = (0,14) \cdot (1,0 \text{ pm}^3)$$

Stąd stosunek prawdopodobieństw wynosi $1,0/0,14 = 7,1$.

Komentarz Zauważmy, że bardziej prawdopodobne jest znalezienie elektronu na jądrze (czynnik 7,1) niż w takiej samej objętości położonej w odległości a_0 od jądra. Elektron o ładunku ujemnym jest przyciągany przez jądro o ładunku dodatnim, stąd łatwiej znaleźć elektron w pobliżu jądra.

Zadanie 11.3 Funkcja falowa dla najniższego poziomu energetycznego jonu He^+ jest proporcjonalna do e^{-2r/a_0} . Powtórz obliczenia dla tego jonu. Skomentuj wynik.

[55, funkcja falowa jest bardziej zwarta]

a) Normalizacja

Równanie Schrödingera ma tę właściwość matematyczną, że jeśli ψ jest rozwiązaniem równania, to również $N\psi$ jest jego rozwiązaniem, przy czym N jest dowolną stałą. Możemy to sprawdzić, zauważając, że ψ występuje w każdym członie równania (11.14), stąd stały czynnik się upraszcza. Swoboda mnożenia funkcji falowej przez stały czynnik oznacza, że zawsze można znaleźć taką stałą normalizacyjną N , aby proporcjonalność, o której mowa w interpretacji Borna, była równością. Aby znaleźć stałą normalizacyjną, zauważmy, że dla unormowanej funkcji falowej $N\psi$ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze dx jest równe $(N\psi^*)(N\psi)dx$ (przyjmujemy, że N jest liczbą rzeczywistą). Sumowanie prawdopodobieństw znalezienia cząstki po całej przestrzeni musi być równe 1, ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek wynosi 1. Zapisany matematycznie ostatni wniosek ma następującą postać:

$$N^2 \int \psi^* \psi dx = 1 \quad (11.16)$$

gdzie całkowanie rozciąga się na całą dostępną dla cząstki przestrzeń (na przykład od $-\infty$ do $+\infty$, jeśli cząstka może przebywać w nieograniczonym obszarze). Stąd otrzymujemy

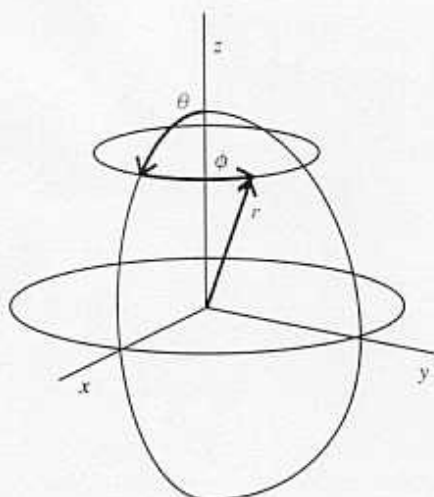
$$N = \frac{1}{\left(\int \psi^* \psi dx\right)^{1/2}} \quad (11.17)$$

Tak więc obliczając całkę, możemy otrzymać wartość N , a stąd „znormalizować” funkcję falową. Odtąd, o ile nie zaznaczymy oddzielnie, zawsze będziemy używać funkcji falowych znormalizowanych do 1; tzn. odtąd zakładamy, że ψ już zawiera czynnik, który zapewnia, że (w jednym wymiarze)

$$\int \psi^* \psi dx = 1 \quad (11.18)$$

Dla trzech wymiarów funkcja falowa jest znormalizowana, gdy

$$\int \psi^* \psi dx dy dz = 1 \quad (11.19)$$



11.18 Współrzędne sferyczne wykorzystywane w dyskusji układów o symetrii sferycznej

lub zapisując to w sposób bardziej zwarty

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (11.20)$$

gdzie $d\tau = dx dy dz$. We wszystkich całkach tego typu całkowanie rozciąga się na całą przestrzeń dostępną dla cząstki. Z układami mającymi symetrię sferyczną najlepiej pracować we **współrzędnych sferycznych**, r, θ, ϕ (rys. 11.18):

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad (11.21a)$$

Element objętości we współrzędnych sferycznych wynosi

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (11.21b)$$

Aby objąć całą przestrzeń, promień zmienia się od 0 do ∞ , kąt θ podający odchylenie od kierunku z zmienia się od 0 do π , natomiast azymut ϕ zmienia się od 0 do 2π (rys. 11.19).

Przykład 11.4 Normalizowanie funkcji falowej

Znormalizuj funkcję falową atomu wodoru z przykładu 11.3.

Metoda Chcemy znaleźć czynnik N zapewniający, że całka w równaniu (11.20) jest równa jedności. Ponieważ funkcja falowa jest sferycznie symetryczna, rozsądnie będzie wykonać obliczenie we współrzędnych sferycznych.

Odpowiedź Musimy obliczyć następującą całkę:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\tau &= N^2 \left(\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr \right) \left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \\ &= N^2 \cdot \frac{1}{4} a_0^3 \cdot 2 \cdot 2\pi = \pi a_0^3 N^2 \end{aligned}$$

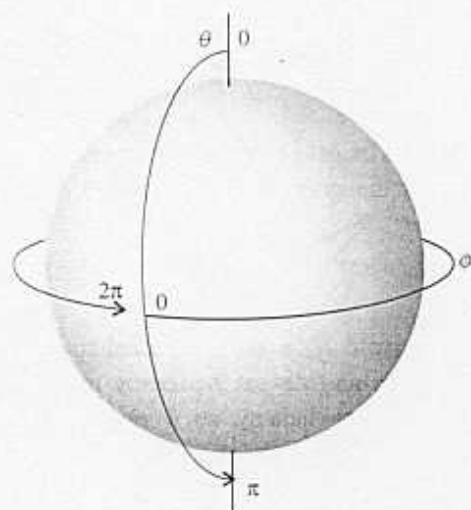
Aby całka była równa 1

$$N = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}$$

i znormalizowana funkcja falowa ma postać

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

Komentarz Jeśli powtórzmy przykład 11.3, to możemy teraz otrzymać rzeczywiste prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w każdym położeniu, a nie wartości względne. Wiedząc, że (wartość ta będzie otrzymana w dalszej części) $a_0 = 52,9$ pm, otrzymujemy: a) $2,2 \cdot 10^6$, co odpowiada 1 szansie na 500 000 sprawdzeń obecności elektronu w elemencie objętości, oraz b) $2,9 \cdot 10^7$, co odpowiada 1 szansie na 3,4 miliona.



11.19 Pokrycie całej powierzchni sfery osiągamy, zmieniając θ od 0 do π , a następnie obracamy dookoła otrzymany łuk, zmieniając ϕ w przedziale od 0 do 2π

Zadanie 11.4 Znormalizuj funkcję falową podaną w zadaniu 11.3.

$$[(N = 8/\pi a_0^3)^{1/2}]$$

Wielkość $|\psi|^2 d\tau$ jest bezwymiarowym prawdopodobieństwem, a $d\tau$ ma wymiar objętości, (długość)^d, gdzie d jest liczbą wymiarów przestrzennych. Dlatego też wymiar unormowanej funkcji falowej wynosi $1/(\text{długość})^{d/2}$. Dla jednego wymiaru przestrzennego $d = 1$ i unormowana funkcja falowa ma wymiar $1/(\text{długość})^{1/2}$. Dla układów trójwymiarowych funkcja falowa ma wymiar $1/(\text{długość})^{3/2}$, o czym przekonał się w przykładzie 11.4.

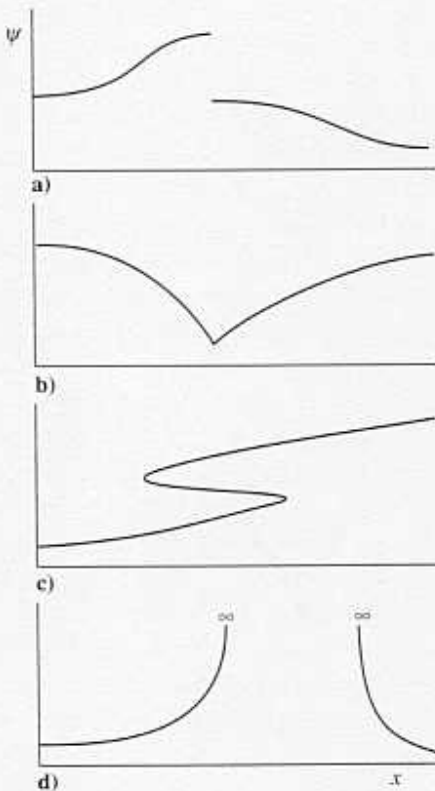
b) Kwantowanie

Interpretacja Borna nakłada poważne ograniczenia dotyczące możliwych do przyjęcia funkcji falowych. Podstawowym ograniczeniem jest to, że ψ nie może dążyć do nieskończoności⁴. Jeśli by tak było, to całka w równaniu (11.20) byłaby nieskończona, a stała normalizacyjna przyjmowałaby wartość zero. Unormowana funkcja byłaby równa zero wszędzie z wyjątkiem obszaru, gdzie jest nieskończona, co jest nie do przyjęcia. Wymaganie, aby funkcja ψ była wszędzie skończona, eliminuje wiele z możliwych rozwiązań równania Schrödingera, ponieważ wiele matematycznie możliwych rozwiązań rośnie nieograniczenie i dlatego nie mogą one być zaakceptowane z fizycznego punktu widzenia. Wkrótce spotkamy kilka przykładów.

Wymaganie, aby funkcja ψ była skończona, nie jest jedynym ograniczeniem wynikającym z interpretacji Borna. Możemy sobie wyobrazić rozwiązanie równania Schrödingera (spotkamy je w p. 12.6) dające więcej niż jedną wartość $|\psi|^2$ w pojedynczym punkcie. Z interpretacji Borna wynika, że takie rozwiązania są nie do przyjęcia, ponieważ absurdalne byłoby więcej niż jedno prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w jakimś punkcie. Ograniczenie to wyrażamy warunkiem, aby funkcja falowa przyjmowała tylko *jedną wartość* w każdym punkcie przestrzeni.

Równanie Schrödingera również narzuca pewne ograniczenie matematyczne dotyczące typu mogących się pojawiać funkcji. Ponieważ jest ono równaniem różniczkowym rzędu drugiego, więc aby równanie stosowało się wszędzie, druga pochodna ψ musi być dobrze zdefiniowana. Można obliczyć drugą pochodną tylko wtedy, gdy funkcja jest ciągła (funkcja nie wykazuje nagłych zmian, rys. 11.20) oraz jeśli jej pierwsza pochodna, nachylenie funkcji, jest ciągła (funkcja nie ma załamań).⁵

Przekonał się, że funkcja ψ musi być ciągła, mieć ciągłe nachylenie, być jednowartościowa i być skończona wszędzie. Porządna funkcja falowa nie może również zniknąć wszędzie, ponieważ cząstka, którą funkcja opisuje, musi się gdzieś znajdować. Powyższe ograniczenia są tak poważne, że możliwe do przyjęcia rozwiązania równania Schrödingera na ogół nie istnieją dla dowolnych wartości energii E . Innymi słowy, cząstka *może mieć tylko pewne energie, w przeciwnym razie funkcja falowa byłaby fizycznie nie do przyjęcia*. Oznacza to, że energia cząstki jest kwantowana. Możemy znaleźć dopuszczalne energie, rozwiązując równanie Schrödingera dla różnych rodzajów ruchów i przyjmując tylko te rozwiązania, które spełniają podane wcześniej ograniczenia. Będzie to zadaniem następnego rozdziału.



11.20 Możliwa do przyjęcia funkcja falowa musi spełniać ostre wymagania. a) Nie do przyjęcia, ponieważ jest nieciągła. b) Nie do przyjęcia, ponieważ jej nachylenie jest nieciągłe. c) Nie do przyjęcia, ponieważ przyjmuje wiele wartości. d) Nie do przyjęcia, ponieważ przyjmuje nieskończenie duże wartości w obszarze o skończonej szerokości

⁴Nieskończenie ostre maksima są dopuszczalne tylko wtedy, gdy mają zerową szerokość. Prawdziwym ograniczeniem jest to, że funkcja falowa nie może być nieskończona w jakimkolwiek skończonym obszarze. W elementarnej mechanice kwantowej prostsze ograniczenie, na skończoność ψ , jest wystarczające.

⁵Są takie wypadki, i spotkamy się z nimi, że dopuszczalne funkcje falowe mają załamania. Sytuacja taka może wystąpić, gdy energia potencjalna ma osobliwe właściwości, takie jak nagły wzrost do nieskończoności. Kiedy energia potencjalna jest skończona i porządna, nachylenie funkcji falowej musi być ciągłe; jeśli energia potencjalna staje się nieskończona, nachylenie funkcji falowej nie musi być ciągłe. Są jedynie dwa przypadki takiego zachowania w elementarnej mechanice kwantowej. Wspomnijmy o tych osobliwościach, kiedy je napotkamy.

Postulaty mechaniki kwantowej

Poprzednio stwierdziliśmy, że funkcja falowa zawiera całą możliwą do uzyskania informację o dynamicznych właściwościach cząstki (na przykład o jej położeniu i pędzie). Przekonaliśmy się, że interpretacja Borna mówi nam, jaką informację możemy uzyskać odnośnie do lokalizacji cząstki. W jaki więc sposób możemy znaleźć dodatkowe informacje?

11.5 Informacja zawarta w funkcji falowej

Równanie Schrödingera dla cząstki o masie m poruszającej się swobodnie równoległe do osi x z zerową energią potencjalną ($V = 0$ wszędzie) ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (11.22)$$

Rozwiązania tego równania mają postać

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \quad (11.23)$$

gdzie A i B są stałymi. Aby przekonać się, że ψ jest rozwiązaniem równania (11.22), podstawimy je do lewej strony równania i potwierdzimy, że otrzymamy $E\psi$.

a) Gęstość prawdopodobieństwa

Przyjmijmy, że w równaniu (11.23) $B = 0^6$, wtedy funkcja falowa upraszcza się do

$$\psi = Ae^{ikx} \quad (11.24)$$

Gdzie znajduje się cząstka? Obliczamy kwadrat modułu, aby otrzymać gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki

$$|\psi|^2 = (Ae^{ikx})^*(Ae^{ikx}) = (A^*e^{-ikx})(Ae^{ikx}) = |A|^2 \quad (11.25)$$

Otrzymane prawdopodobieństwo jest *niezależne* od x ; gdziekolwiek sprawdzimy wzdłuż osi x , mamy takie samo prawdopodobieństwo znalezienia cząstki (rys. 11.21a). Innymi słowy, jeśli funkcja falowa cząstki jest dana równaniem (11.24), nie jesteśmy w stanie określić, gdzie znajduje się cząstka. Taki sam wynik uzyskamy, jeśli w równaniu (11.23) funkcji falowej położymy $A = 0$; wtedy dla gęstości prawdopodobieństwa otrzymamy stałą wartość $|B|^2$.⁷

Przyjmijmy z kolei, że w funkcji falowej $A = B$. Wtedy równanie (11.23) przybiera postać

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx \quad (11.26)$$

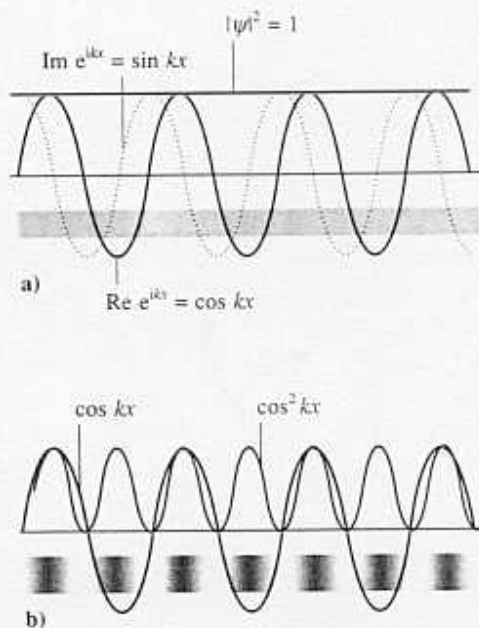
a gęstość prawdopodobieństwa

$$|\psi|^2 = (2A \cos kx)^*(2A \cos kx) = 4|A|^2 \cos^2 kx \quad (11.27)$$

Funkcję (11.27) zilustrowano na rys. 11.21b. Gęstość prawdopodobieństwa zmienia się pomiędzy 0 a $4|A|^2$. Położenia, gdzie gęstość prawdopodobieństwa jest równa

⁶Zobaczymy później, co określa wartości A i B ; na razie możemy je traktować jako arbitralnie dobrane stałe.

⁷Z tego wynika, że jeżeli x jest dopuszczalne w zakresie od $-\infty$ do $+\infty$, to stałe normalizacyjne A i B mają wartość 0. Aby uniknąć tego kłopotliwego problemu, przyjmujemy, że x jest ograniczone do zakresu od $-L$ do $+L$, a L może zdążyć do nieskończoności we wszystkich obliczeniach. Zignorujemy tutaj tę komplikację.



11.21 a) Kwadrat modułu funkcji falowej odpowiadającej ściśle zadanemu pędowi jest stały, co odpowiada jednokowemu prawdopodobieństwu znalezienia cząstki gdziekolwiek. b) Rozkład prawdopodobieństwa odpowiadający superpozycji stanów o takich samych wielkościach pędu, lecz o przeciwnych kierunkach poruszania się

zeru, odpowiadają węzłom funkcji falowej: w węzłach nie można znaleźć cząstki. Dokładniej, **węzeł** jest punktem, w którym funkcja falowa przechodzi przez zero.

b) Wartości własne i funkcje własne

Ponieważ całkowita energia cząstki jest jej energią kinetyczną $p^2/2m$, z równania (11.23) wynika, że

$$p = \hbar k \quad (11.28)$$

Wartość ta jest niezależna od wartości A i B .

Aby znaleźć *systematyczny* sposób uzyskiwania informacji zawartej w funkcji falowej, najpierw zauważmy, że dowolne równanie Schrödingera (takie jak to w równaniach (11.14) i (11.22)) może być zapisane w zwartej postaci

$$H\psi = E\psi \quad (11.29)$$

gdzie (w przypadku jednego wymiaru)

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (11.30)$$

Wielkość H jest **operatorem**, czymś, co wykonuje matematyczną operację na funkcji ψ . W tym przypadku operacja polega na obliczeniu drugiej pochodnej ψ i (po pomnożeniu przez $-\hbar/2m$) dodaniu wyniku do iloczynu ψ i V . Operator H odgrywa szczególną rolę w mechanice kwantowej i jest nazywany **hamiltonianem** od nazwiska dziewiętnastowiecznego matematyka Williama Hamiltona. Hamilton rozwinął postać mechaniki klasycznej, która okazała się później dogodna przy formułowaniu mechaniki kwantowej i która bardzo jasno ukazuje relację między tymi dwiema teoriami. Hamiltonian jest operatorem odpowiadającym całkowitej energii układu, sumie energii kinetycznej i potencjalnej. Stąd też możemy wnosić, że pierwszy człon w równaniu (11.30) (człon zawierający drugą pochodną) musi być operatorem energii kinetycznej.

Gdy równanie Schrödingera jest zapisane tak jak równanie (11.29), jest ono **równaniem własnym**, równaniem o postaci

$$(\text{operator}) \cdot (\text{funkcja}) = (\text{stały czynnik}) \cdot (\text{ta sama funkcja})$$

Jeśli oznaczymy dowolny operator przez $\hat{\Omega}$, a stały czynnik jako ω , zapiszemy powyższe wyrażenie w postaci

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi \quad (11.31)$$

Czynnik ω nosi nazwę **wartości własnej** operatora $\hat{\Omega}$. W równaniu (11.29) wartość własna jest energią. Funkcja ψ nosi nazwę **funkcji własnej** i jest ona inna dla każdej wartości własnej. W równaniu (11.29) funkcja własna jest funkcją falową odpowiadającą energii E . Innym wariantem polecenia: „rozwiąż równanie Schrödingera” jest „znajdź wartości własne i funkcje własne hamiltonianu układu”. Funkcje falowe są funkcjami własnymi hamiltonianu, a odpowiadające im wartości własne są dozwolonymi energiami.

Przykład 11.5 Przepisanie funkcji własnych

Pokaż, że e^{ax} jest funkcją własną operatora d/dx i znajdź odpowiadające wartości własne. Pokaż, że e^{ax^2} nie jest funkcją własną d/dx .

Metoda Należy zadziałać operatorem na funkcję i sprawdzić, czy wynik jest iloczynem stałego czynnika i wyjściowej funkcji.

Odpowiedź Dla $\hat{\Omega} = d/dx$ i $\psi = e^{ax}$ mamy

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} = a\psi$$

Tak więc e^{ax} jest istotnie funkcją własną d/dx , a jej wartość własna jest równa a . Dla $\psi = e^{ax^2}$ mamy

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax^2} = 2axe^{ax^2} = 2ax \cdot \psi$$

Nie jest to równanie własne, mimo że ta sama funkcja ψ pojawia się po prawej stronie, ponieważ ψ jest teraz mnożona przez czynnik zmienny ($2ax$), a nie czynnik stały. Jeśli prawą stronę zapiszemy jako $2a(xe^{ax^2})$, widzimy postać stałej mnożonej przez *różną* funkcję.

Komentarz W dużej mierze posługiwanie się mechaniką kwantową polega na poszukiwaniu funkcji, które są funkcjami jakiegoś operatora, szczególnie hamiltonianu w przypadku energii.

Zadanie 11.5 Czy funkcja $\cos ax$ jest funkcją własną a) d/dx , b) d^2/dx^2 ?

[a) nie, b) tak]

Znaczenie równań własnych polega na tym, że postać

$$(\text{operator energii})\psi = \text{energia} \cdot \psi$$

jaką mamy dla równania Schrödingera, obowiązuje dla innych **obserwabi**, czyli mierzalnych właściwości układu, takich jak pęd czy elektryczny moment dipolowy. Często mamy do czynienia z sytuacją, w której możemy napisać

$$(\text{operator odpowiadający obserwabi}) \cdot \psi = (\text{wartość obserwabi}) \cdot \psi$$

Symbol $\hat{\Omega}$ w równaniu (11.31) jest wtedy interpretowany jako operator (na przykład hamiltonian, H) odpowiadający obserwabi (na przykład energii), a wartość własna ω jest wartością tej obserwabi (na przykład wartością energii, E). Tak więc, jeśli znamy zarówno funkcję falową ψ , jak i operator $\hat{\Omega}$ odpowiadający interesującej nas obserwabi Ω , a funkcja falowa jest funkcją własną operatora $\hat{\Omega}$, to możemy przewidzieć wynik pomiaru właściwości Ω (na przykład energię atomu), znajdując czynnik ω w równaniu własnym, równaniu (11.31).

c) Operatory

Aby urealnić te abstrakcyjne procedury, musimy utworzyć i używać operatorów odpowiadających danym obserwablom. Procedurę podsumujemy za pomocą następującej reguły:

Obserwable, Ω , są reprezentowane operatorami $\hat{\Omega}$ zbudowanymi z następujących operatorów położenia i pędu:

$$\hat{x} = x \cdot \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad [11.32]$$

tzn. operator położenia wzdłuż osi x oznacza mnożenie (funkcji falowej) przez x , a operator pędu równoległego do osi x jest proporcjonalny do różniczkowania (funkcji falowej) względem x .

Na przykład, aby otrzymać wartość pędu, mając daną funkcję falową, tworzymy równanie własne

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi \quad (11.33)$$

w postaci

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = p_x \psi \quad (11.34)$$

Jeśli funkcja falowa jest funkcją daną równaniem (11.23) z $B = 0$, to

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} A \frac{de^{ikx}}{dx} = \frac{\hbar}{i} A \cdot ike^{ikx} = k\hbar A e^{ikx} = k\hbar \psi \quad (11.35)$$

Jest to równanie własne i porównując je z równaniem (11.33), otrzymujemy $p_x = +k\hbar$. Dodatnia wartość oznacza, że pęd jest skierowany ku dodatnim x . Z kolei przyjmijmy, że funkcja falowa dana jest równaniem (11.23) z $A = 0$, wtedy takie samo obliczenie daje $p_x = -k\hbar$. Wynika stąd, że cząstka opisana drugą funkcją falową ma taką samą jak poprzednia wartość pędu (i taką samą energię kinetyczną), lecz porusza się w kierunku $-x$.

Definicje w równaniu (11.32) są wykorzystywane przy konstrukcji operatorów dla innych obserwabli. Na przykład potrzebujemy operatora energii potencjalnej o postaci

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (11.36)$$

gdzie k jest stałą (później przekonamy się, że potencjał ten opisuje oscylacje atomów w cząsteczkach). Z równania (11.32) wynika, że operator odpowiadający V jest mnożeniem przez x^2

$$\hat{V} = \frac{1}{2} kx^2. \quad (11.37)$$

W praktyce znak mnożenia się opuszcza. Aby utworzyć operator energii kinetycznej, skorzystamy z klasycznego związku pomiędzy energią kinetyczną i pędem, który dla jednego wymiaru ma postać

$$E_k = \frac{p_x^2}{2m} \quad (11.38a)$$

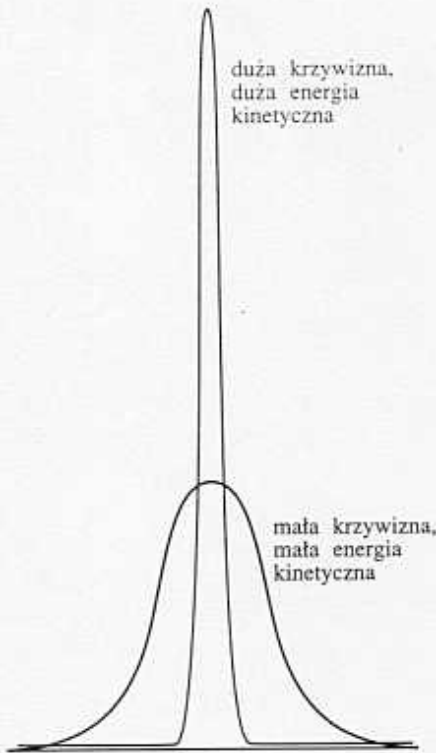
Następnie, używając operatora dla p_x z równania (11.32), otrzymamy

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (11.38b)$$

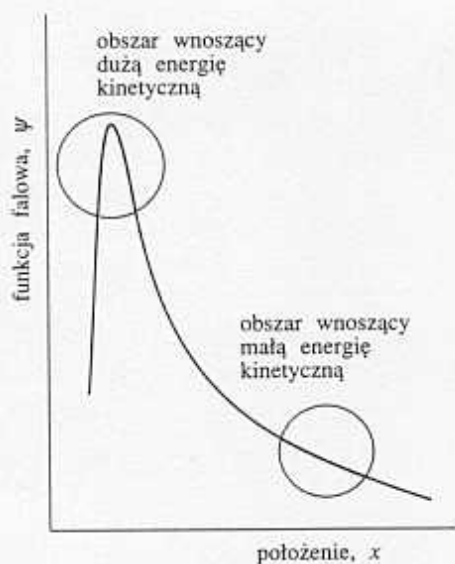
stąd operatorem energii całkowitej, hamiltonianem, jest operator

$$H = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad (11.39)$$

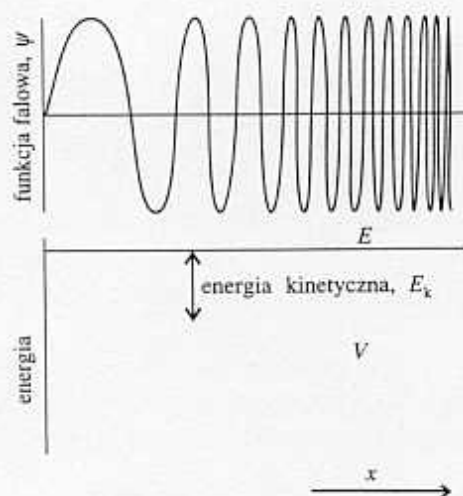
Wyrażenie dla operatora energii kinetycznej, równanie (11.38b), daje dodatkową sugestię odnośnie do jakościowej interpretacji funkcji falowej. W sensie matematycznym druga pochodna funkcji jest miarą jej krzywizny; duża druga pochodna oznacza silnie zakrzywioną funkcję (rys. 11.22). Zatem silnie zakrzywiona funkcja jest związana z dużą energią kinetyczną, a funkcja o małej krzywiznie jest związana z małą energią kinetyczną cząstki. Interpretacja ta jest zgodna z relacją de Broglie'a, przewidującą małą długość fali (funkcja falowa o dużej krzywiznie), gdy pęd (a stąd energia kinetyczna) jest duży. Jednakże dotyczy ona funkcji falowych, które nie są rozmyte w przestrzeni, przypominając funkcje pokazane na rys. 11.22. Krzywizna funkcji falowych na ogół jest różna w różnych punktach przestrzeni. Obszary funkcji falowej o dużej krzywiznie dają duży wkład do całkowitej energii kinetycznej (rys. 11.23). Natomiast obszary funkcji falowej o małej krzywiznie dają mały przyczynek do całkowitej energii kinetycznej. Wkrótce zobaczymy, że obserwowana energia kinetyczna



11.22 Nawet jeśli funkcja falowa nie ma postaci fali periodycznej, to można ocenić średnią energię kinetyczną cząstki na podstawie średniej krzywizny funkcji. Ilustracja pokazuje dwie funkcje falowe: silnie zakrzywionej funkcji odpowiada większa energia kinetyczna niż funkcji o mniejszej krzywiznie



11.23 Obserwowana energia kinetyczna cząstki jest średnią z udziałów pochodzących z całej przestrzeni, którą obejmuje funkcja falowa. Obszary o dużej krzywiznie wnoszą do średniej dużą energię kinetyczną, obszary o małej krzywiznie dają tylko małe przyczynki do energii kinetycznej



11.24 Funkcja falowa cząstki w potencjale malejącym na prawo, a stąd poddanej działaniu siły skierowanej na prawo. Pokazano jedynie część rzeczywistą funkcji falowej; część urojona jest podobna, lecz przesunięta na prawo

cząstki jest sumą wszystkich przyczynków do energii kinetycznej z każdego obszaru. Możemy więc spodziewać się, że cząstka ma dużą energię kinetyczną, jeśli jej funkcja falowa ma dużą krzywiznę.

Zbieżność dużej krzywizny funkcji i dużej energii kinetycznej jest cennym przewodnikiem przy interpretacji funkcji falowej i przewidywaniu jej kształtów. Na przykład, chcemy znaleźć funkcję falową cząstki o zadanej energii całkowitej i energii potencjalnej malejącej ze wzrostem x (rys. 11.24). Ponieważ różnica $E - V = E_k$ wzrasta od lewej do prawej, funkcja falowa ze wzrostem x musi mieć coraz większą krzywiznę: długość fali maleje, w miarę jak wzrasta lokalny przyczynnik energii kinetycznej. Możemy się spodziewać, że funkcja falowa będzie przypominać funkcję nakreśloną na ilustracji. Bardziej szczegółowe obliczenia potwierdzają, że tak jest istotnie.

d) Superpozycje i wartości spodziewane

Rozważmy teraz funkcję falową daną równaniem (11.26) (przypadek $A = B$). Jaki jest pęd cząstki opisanej tą funkcją? Jeśli zastosujemy technikę operatorową, szybko natrafimy na trudność. Gdy zadziałamy operatorem p_x , otrzymamy

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i} A \frac{d \cos kx}{dx} = -\frac{2k\hbar}{i} A \sin kx \quad (11.40)$$

Wyrażenie to nie jest równaniem własnym, ponieważ funkcja po prawej stronie różni się od funkcji występującej po lewej stronie równania.

Gdy funkcja falowa cząstki nie jest funkcją własną operatora, właściwość odpowiadająca operatorowi nie ma ściśle określonej wartości. Jednakże w omawianym przykładzie pęd nie jest całkowicie nieokreślony, ponieważ funkcja cosinus jest **liniową kombinacją**, czyli sumą e^{ikx} oraz e^{-ikx} , a jak wiemy, każda z tych funkcji odpowiada stanowi o określonym pedzie. Mówimy zatem, że pełna funkcja falowa jest **superpozycją** więcej niż jednej funkcji falowej. Superpozycję możemy zapisać symbolicznie w następujący sposób:

$$\psi = \psi_{+} + \psi_{-}$$

cząstka mająca cząstka mająca
pęd $+k\hbar$ pęd $-k\hbar$

Interpretacja tej złożonej funkcji falowej jest następująca. Jeśli mierzymy wielokrotnie w długiej serii pomiarów pęd cząstki, to jego wartość będzie równa $k\hbar$ we wszystkich pomiarach (ponieważ jest to wartość związana z każdą ze składowych funkcji falowej). Jednakże, ponieważ dwie składowe funkcje falowej występują w superpozycji z takimi samymi wagami, w połowie przypadków pomiary wykażą cząstkę poruszającą się na prawo ($p_x = +k\hbar$), a w połowie pomiarów znajdziemy cząstkę poruszającą się w lewo ($p_x = -k\hbar$). Nie możemy przewidzieć, w jakim kierunku cząstka będzie się poruszać; możemy jedynie powiedzieć, że w długiej serii obserwacji będzie takie samo prawdopodobieństwo znalezienia cząstki poruszającej się w prawo, jak i poruszającej się w lewo.

Interpretacja ta stosuje się do dowolnej funkcji falowej zapisanej w postaci liniowej kombinacji funkcji własnych operatora. Tak więc przyjmijmy, że funkcja falowa jest określoną superpozycją wielu funkcji własnych pedu

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots = \sum_k c_k \psi_k \quad (11.41)$$

gdzie c_k są współczynnikami, a ψ_k odpowiadają różnym stanom pedu. Wtedy, zgodnie z mechaniką kwantową:

1. Mierzac pęd w pojedynczej obserwacji, otrzymamy *jedną* wartość własną odpowiadającą ψ_k , która daje wkład do superpozycji.

2. Prawdopodobieństwo, że w wyniku pomiaru otrzymamy daną wartość własną, jest proporcjonalne do kwadratu modułu ($|c_k|^2$) odpowiedniego współczynnika w kombinacji liniowej.

3. Średnia wartość dużej liczby obserwacji jest określana jako wartość oczekiwana $\langle \Omega \rangle$ operatora $\hat{\Omega}$, odpowiadającego interesującej nas obserwabli.

Wartość spodziewana operatora $\hat{\Omega}$ jest zdefiniowana następująco:

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau \quad [11.42]$$

Wzór ten jest słuszny tylko wtedy, gdy funkcje falowe są unormowane. Jak przekonamy się w uzasadnieniu 11.2, wartość spodziewana jest średnią ważoną dużej liczby obserwacji danej właściwości.

Uzasadnienie 11.2

Jeśli ψ jest funkcją własną operatora $\hat{\Omega}$ odpowiadającą wartości własnej ω , to wartość spodziewana właściwości Ω wynosi

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau = \int \psi^* \omega \psi \, d\tau = \omega \int \psi^* \psi \, d\tau = \omega$$

ponieważ ω jako stałą można wyciągnąć spod całki, a otrzymana całka jest równa 1 dla unormowanej funkcji falowej. Oznacza to, że dla każdego pomiaru właściwości Ω otrzymamy wartość ω (ponieważ funkcja falowa jest funkcją własną $\hat{\Omega}$), stąd też wartość średnia wszystkich obserwacji wynosi również ω .

Funkcję falową nie będącą funkcją własną interesującego nas operatora można zapisać w postaci kombinacji liniowej funkcji własnych. Dla prostoty załóżmy, że funkcja falowa jest sumą dwóch funkcji własnych (przypadek ogólny obejmujący równanie (11.41) można wyprowadzić podobnie). Wtedy

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \, d\tau \\ &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* (c_1 \omega_1 \psi_1 + c_2 \omega_2 \psi_2) \, d\tau \\ &= c_1^* c_1 \omega_1 \int \psi_1^* \psi_1 \, d\tau + c_2^* c_2 \omega_2 \int \psi_2^* \psi_2 \, d\tau \\ &\quad + c_1^* c_2 \omega_2 \int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau + c_2^* c_1 \omega_1 \int \psi_2^* \psi_1 \, d\tau \end{aligned}$$

Pierwsze dwie całki po prawej stronie są równe 1, ponieważ funkcje falowe są unormowane. Aby obliczyć dwie pozostałe całki, musimy skorzystać z innej właściwości funkcji własnych, ich „ortogonalności”. Stwierdzenie, że dwie funkcje falowe są ortogonalne, oznacza, że

$$\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = 0 \quad (11.43)$$

Bardzo ogólna reguła mechaniki kwantowej stwierdza, że *funkcje falowe odpowiadające różnym wartościom własnym tego samego operatora są wzajemnie ortogonalne*⁸. Na przykład, gdy ψ_1 odpowiada jednej energii, a ψ_2 — innej ener-

⁸ Ścisłej rzecz biorąc, ta zasada jest prawdziwa jedynie dla „operatorów hermitowskich”, to jest operatorów, dla których $\int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j \, d\tau = (\int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i \, d\tau)^*$. W dalszym ciągu będziemy zajmować się tylko operatorami hermitowskimi.

gii, wówczas całka z ich iloczynu jest równa zero, gdyż obie funkcje są wzajemnie ortogonalne. Ponieważ w omawianym przykładzie ψ_1 i ψ_2 odpowiadają różne wartości własne, są więc one ortogonalne i stąd otrzymujemy

$$\langle \Omega \rangle = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2 \quad (11.44)$$

Wyrażenie to pokazuje, że wartość spodziewana jest sumą dwóch wartości własnych ważonych przez prawdopodobieństwa wystąpienia każdej z nich w serii pomiarów. Wartość spodziewana jest średnią wartością szeregu obserwacji.

Przykład 11.6 Obliczanie wartości spodziewanej

Oblicz średnią odległość elektronu od jądra w najniższym stanie energetycznym atomu wodoru.

Metoda Średni promień jest wartością spodziewaną operatora odpowiadającego odległości od jądra; jest nim mnożenie przez r . Aby obliczyć $\langle r \rangle$, musimy znać unormowaną funkcję falową (patrz przykład 11.4), a następnie obliczyć całkę występującą w równaniu (11.42). Skorzystamy z użytecznego dla atomowych funkcji falowych wzoru

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

w którym $n!$ oznacza n silnia: $n! = n(n-1)(n-2) \cdot \dots \cdot 1$.

Odpowiedź Wartość średnią wyraża wartość spodziewana

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi d\tau$$

którą obliczymy, korzystając ze współrzędnych sferycznych. Używając unormowanych funkcji z przykładu 11.4, mamy

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(\int_0^{\infty} r^3 e^{-2r/a_0} dr \right) \left(\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot \frac{3! a_0^4}{2^4} \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$

Ponieważ $a_0 = 52,9$ pm (patrz dalej), $\langle r \rangle = 79,4$ pm.

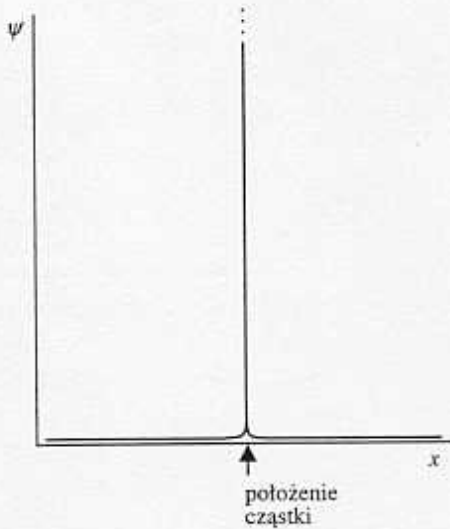
Komentarz Wynik ten oznacza, że wykonując dużą liczbę pomiarów odległości elektronu od jądra, jako wartość średnią otrzymamy 79,4 pm. Ponieważ funkcja falowa nie jest funkcją własną operatora odpowiadającego r , każda z obserwacji da inny, nieprzewidywalny pojedynczy wynik.

Zadanie 11.6 Oblicz średnią kwadratową odległość, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, elektronu od jądra w atomie wodoru.

[$3^{1/2} a_0$]

Średnia energia kinetyczna cząstki w jednym wymiarze jest wartością spodziewaną operatora danego równaniem (11.38b). Dlatego możemy napisać

$$\langle E_k \rangle = \int \psi^* \hat{E}_k \psi d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \frac{d^2 \psi}{dx^2} d\tau \quad (11.45)$$



11.25 Funkcja falowa cząstki o dobrze zdefiniowanym położeniu jest funkcją o ostrym maksimum, mającą zerową amplitudę wszędzie z wyjątkiem położenia, w którym znajduje się cząstka

Widzimy, że energia kinetyczna jest rodzajem średniej z krzywizny funkcji falowej: duże przyczynki do wartości otrzymujemy z obszarów, gdzie funkcja falowa jest silnie zakrzywiona (tak, że $d^2\psi/dx^2$ jest duże) i gdzie duża jest również sama funkcja (tzn. że wartości ψ^* są duże).

11.6 Zasada nieoznaczoności

Widzieliśmy, że funkcja falowa Ae^{ikx} opisuje cząstkę o określonej wartości pędu, mianowicie cząstkę poruszającą się na prawo z pędem $p_x = +k\hbar$. Jednakże przekonaliśmy się również, że położenie cząstki opisanej tą funkcją falową jest całkowicie nieprzewidywalne. Innymi słowy, *jeśli zadany jest ściśle pęd, to niemożliwe jest określenie położenia cząstki*. Stwierdzenie to jest jednym ze szczególnych przypadków zasady nieoznaczoności Heisenberga, jednego z najczęściej przytaczanych wyników mechaniki kwantowej:

Niemożliwe jest określenie jednocześnie, z dowolnie dużą precyzją, zarówno pędu, jak i położenia cząstki.

Zanim podejmiemy dalszą dyskusję, musimy podać inny przypadek szczególny: jeżeli znamy dokładnie położenie cząstki, wtedy całkowicie nieokreślony jest pęd cząstki. Wyjaśnienie opiera się na rozważeniu funkcji falowej jako superpozycji funkcji własnych. Jest ono następujące.

Jeśli wiemy, że cząstka znajduje się w określonym położeniu, to jej funkcja falowa musi być duża w tym położeniu i równa zero we wszystkich innych położeniach (rys. 11.25). Taką funkcję falową można utworzyć jako superpozycję dużej liczby funkcji harmoniczných (sinus i cosinus) lub, równoważnie, dużej liczby funkcji e^{ikx} .⁹ Innymi słowy, możemy utworzyć ostro zlokalizowaną funkcję falową, tworząc kombinację liniową funkcji falowych odpowiadających wielu różnym pędom. Superpozycja kilku funkcji harmoniczných daje funkcję falową o rozmytym położeniu cząstki (rys. 11.26). W miarę zwiększania liczby funkcji falowych w superpozycji funkcja falowa staje się coraz bardziej ostra w wyniku interferencji, tzn. całkowitego znoszenia się dodatnich i ujemnych obszarów poszczególnych fal. Dla nieskończenie dużej liczby składowych funkcja jest ostrym, nieskończenie wysokim maksimum, co odpowiada doskonałej lokalizacji cząstki. Cząstka jest teraz całkowicie zlokalizowana. Tracimy jednak całkowicie informację o jej pędzie, ponieważ, jak widzieliśmy wcześniej, pomiar pędu może dać wynik odpowiadający dowolnej z nieskończonej liczby fal składających się na superpozycję, więc nie można w żaden sposób przewidzieć, która to będzie fala. Zatem, jeśli znamy dokładnie położenie cząstki (co oznacza, że jej funkcja falowa jest superpozycją nieskończonej liczby funkcji własnych pędu), to jej pęd jest całkowicie nieokreślony.

Wynik ten wyrażony ilościowo ma postać

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (11.46)$$

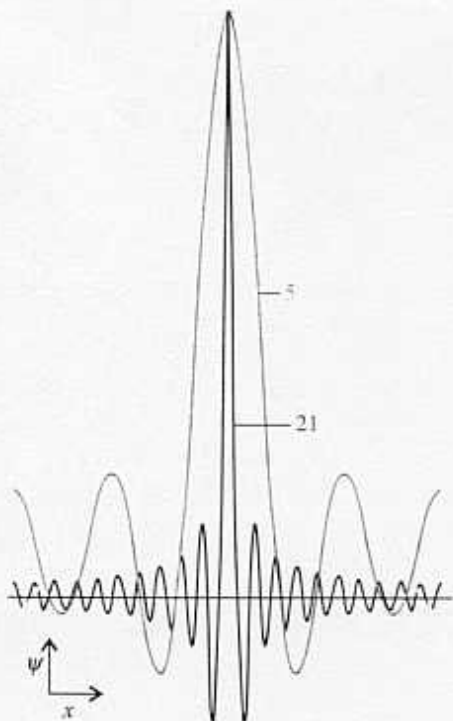
W wyrażeniu tym Δp jest nieoznaczonością pędu w kierunku osi q , a Δq jest nieoznaczonością położenia wzdłuż tej osi.

Te „nieoznaczoności” są definiowane ściśle, są one średnimi kwadratowymi odchyleniami danych właściwości od ich wartości średnich

$$\Delta p = \{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \}^{1/2} \quad \Delta q = \{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \}^{1/2} \quad (11.47)$$

Jeśli znamy dokładnie położenie cząstki ($\Delta q = 0$), to równanie (11.46) może być spełnione jedynie dla $\Delta p = \infty$. Oznacza to całkowitą nieoznaczoność pędu.

⁹Sumy te są równoważne, ponieważ $e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$.



11.26 Funkcję falową cząstki o nieostro zadanym położeniu można traktować jako superpozycję kilku funkcji falowych o zadanych długościach fali, które interferują konstruktywnie w jednym obszarze, natomiast destruktywnie w pozostałej przestrzeni. W miarę jak przybywa fal w superpozycji (ich liczbę podano obok krzywych), położenie staje się coraz lepiej zadane, kosztem nieoznaczoności pędu cząstki. Do konstrukcji funkcji falowej cząstki ściśle zlokalizowanej potrzeba nieskończonej liczby fal

Odwrotnie, jeśli znamy dokładnie pęd ($\Delta p = 0$), to całkowicie nieoznaczone musi być położenie ($\Delta q = \infty$).

Wielkości p i q występujące w równaniu (11.46) odnoszą się do tego samego kierunku w przestrzeni. Dlatego, podczas gdy położenie na osi x i pęd w kierunku x są ograniczone przez zasadę nieoznaczoności, nie ma ograniczeń dotyczących jednoczesnego określenia położenia na osi x i ruchu równoległego do kierunków y lub z .

Przykład 11.7 Zastosowanie zasady nieoznaczoności

Prędkość pociągu o masie 1g jest znana z dokładnością $1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Oblicz najmniejszą nieoznaczoność jego położenia.

Metoda Obliczamy Δp jako $m\Delta v$, gdzie Δv jest nieoznaczonością prędkości; następnie używamy równania (11.46) do oszacowania minimalnej nieoznaczoności położenia, Δq .

Odpowiedź Minimalna nieoznaczoność położenia wynosi

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2m\Delta v} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \cdot (1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) \cdot (1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ m}$$

Komentarz Dla obiektów makroskopowych nieoznaczoność jest całkowicie zaniebawialna z praktycznego punktu widzenia. Jednakże, jeśli masa jest masą elektronu, ta sama nieoznaczoność prędkości daje nieoznaczoność położenia większą od średnicy atomu, tak więc pojęcie trajektorii, jednoczesnego precyzyjnego określenia położenia i pędu cząstki, staje się nieokreślone.

Zadanie 11.7 Oszacuj minimalną nieoznaczoność prędkości elektronu w jednowymiarowym obszarze o długości $2a_0$.

[500 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$]

Zasada nieoznaczoności Heisenberga jest bardziej ogólna, niż to wynika z równania (11.46). Stosuje się ona do dowolnej pary obserwabli określaných jako **obserwable komplementarne**. Są one definiowane za pomocą właściwości ich operatorów. Ściślej, dwie obserwable $\hat{\Omega}_1$ i $\hat{\Omega}_2$ są komplementarne, jeśli

$$\hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 \neq \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \quad (11.48)$$

Gdy wynik działania dwóch operatorów zależy od ich kolejności (jak stwierdza to wyrażenie), mówimy, że operatory te nie **komutują**.

Przykład objaśniający

Aby pokazać, że operatory położenia i pędu nie komutują (i stąd są obserwabliami komplementarnymi), rozważmy działanie $\hat{x}\hat{p}_x$ na funkcję falową ψ

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx}$$

Następnie rozważmy działanie $\hat{p}_x \hat{x}$ na tę samą funkcję

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi = \frac{\hbar}{i} \left(\psi + x \frac{d\psi}{dx} \right)$$

Użyliśmy tutaj standardowej reguły dotyczącej różniczkowania iloczynu funkcji. Drugie wyrażenie jawnie różni się od pierwszego, tak więc dwa operatory nie komutują.

Wraz z odkryciem, że pewne pary obserwabli są komplementarne (spotkamy więcej przykładów w następnym rozdziale), znajdujemy najbardziej istotną różnicę pomiędzy mechaniką klasyczną i mechaniką kwantową. Mechanika klasyczna zakłada niesłusznie, że można określić jednocześnie z dowolnie dużą precyzją pęd i położenie cząstki. Natomiast mechanika kwantowa pokazuje, że położenie i pęd są komplementarne, musimy zatem dokonać wyboru: możemy określić położenie kosztem nieoznaczoności pędu lub określić pęd kosztem położenia.

Stwierdzenie faktu, że pewne obserwabli są komplementarne, umożliwia nam znaczny postęp w obliczaniu właściwości atomowych i cząsteczkowych, lecz obala pewne szacowne pojęcia fizyki klasycznej.

Lista pojęć kluczowych

- | | | | |
|--|---|---|---|
| <input type="checkbox"/> mechanika klasyczna | <input type="checkbox"/> kwantowanie energii | 11.3 Równanie Schrödingera | <input type="checkbox"/> hamiltonian (11.30) |
| <input type="checkbox"/> mechanika kwantowa | <input type="checkbox"/> stała Plancka | <input type="checkbox"/> równanie Schrödingera (11.14), (tab. 11.1) | <input type="checkbox"/> równanie na wartości własne (11.31) |
| Początki mechaniki kwantowej | <input type="checkbox"/> rozkład Plancka (11.5) | 11.4 Interpretacja Borna funkcji falowej | <input type="checkbox"/> wartość własna |
| 11.1 Niepowodzenia fizyki klasycznej | <input type="checkbox"/> wzór Einsteina (11.9) | <input type="checkbox"/> interpretacja Borna | <input type="checkbox"/> funkcja własna |
| <input type="checkbox"/> ciało doskonale czarne | <input type="checkbox"/> temperatura Einsteina | <input type="checkbox"/> gęstość prawdopodobieństwa | <input type="checkbox"/> obserwabli |
| <input type="checkbox"/> prawo przesunięć Wiena (11.1) | <input type="checkbox"/> wzór Debye'a (11.11) | <input type="checkbox"/> amplituda prawdopodobieństwa | <input type="checkbox"/> kombinacja liniowa (11.41) |
| <input type="checkbox"/> druga stała promieniowania | <input type="checkbox"/> temperatura Debye'a | <input type="checkbox"/> stała normalizacyjna (11.17) | <input type="checkbox"/> superpozycja |
| <input type="checkbox"/> całkowita gęstość energii | 11.2 Dualizm falowo-korpuskularny | <input type="checkbox"/> współrzędne sferyczne (11.21) | <input type="checkbox"/> wartość spodziewana (11.42) |
| <input type="checkbox"/> prawo Stefana–Boltzmann (11.2a) | <input type="checkbox"/> foton | Postulaty mechaniki kwantowej | 11.6 Zasada nieoznaczoności |
| <input type="checkbox"/> emitancja | <input type="checkbox"/> efekt fotoelektryczny | 11.5 Informacja zawarta w funkcji falowej | <input type="checkbox"/> zasada nieoznaczoności Heisenberga (11.46) |
| <input type="checkbox"/> stała Stefana–Boltzmann | <input type="checkbox"/> praca wyjścia | <input type="checkbox"/> węzeł | <input type="checkbox"/> obserwabli komplementarne |
| <input type="checkbox"/> prawo Rayleigha–Jeansa (11.31) | <input type="checkbox"/> relacja de Broglie'a (11.13) | <input type="checkbox"/> operator | <input type="checkbox"/> komutacja |
| <input type="checkbox"/> katastrofa nadfioletowa | <input type="checkbox"/> dualizm falowo-korpuskularny | | |
| | Dynamika układów mikroskopowych | | |
| | <input type="checkbox"/> funkcja falowa | | |

Literatura uzupełniająca

Bibliografia ogólna

P.W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*, Oxford University Press 1991.

P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press 1997.

B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula, *Modern atomic physics: fundamental principles*, Macmillan, London 1975.

T.S. Kuhn, *Black-body theory and the quantum discontinuity 1894–1912*, Oxford University Press 1978.

M. Jammer, *The conceptual development of quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York 1966.

D.C. Cassidy, *Uncertainty: the life and science of Werner Heisenberg*, W.H. Freeman & Co., New York 1992.

A. Pais, *Niels Bohr's times: in physics, philosophy, and polity*, Clarendon Press, Oxford 1991.

W.J. Moore, *Schrödinger: life and thought*, Cambridge University Press 1989.