

---

---

# 12

# Teoria kwantów: techniki i zastosowania

---

---

## Ruch translacyjny

- 12.1 Cząstka w pudle
- 12.2 Ruch w dwóch wymiarach
- 12.3 Tunelowanie

## Ruch oscylacyjny

- 12.4 Poziomy energetyczne
- 12.5 Funkcja falowa

## Ruch rotacyjny

- 12.6 Rotacja w dwóch wymiarach
- 12.7 Rotacja w trzech wymiarach
- 12.8 Spin

## Lista pojęć kluczowych

## Literatura uzupełniająca

Zgodnie z mechaniką kwantową, aby znaleźć właściwości układu, musimy rozwiązać odpowiednie równanie Schrödingera. W rozdziale tym podamy zasadnicze cechy rozwiązań dla trzech podstawowych rodzajów ruchu: translacyjnego, oscylacyjnego i rotacyjnego. Przekonamy się, że możliwe do przyjęcia są tylko pewne funkcje falowe i odpowiadające im energie. Tak więc kwantowanie w naturalny sposób wynika z równania i nałożonych na nie warunków. Rozwiązania równania ujawniają szereg bardzo nieklasycznych, zadziwiających cech cząstek, szczególnie ich zdolność tunelowania do obszarów i przez obszary, gdzie nie powinny się znajdować na podstawie fizyki klasycznej. Zapoznamy się z taką właściwością elektronu jak spin, który nie ma odpowiednika klasycznego.

Trzy podstawowe rodzaje ruchu — translacyjny (ruch w przestrzeni), oscylacyjny i rotacyjny — odgrywają w chemii ważną rolę, ponieważ są to sposoby magazynowania energii przez cząsteczki. Na przykład cząsteczki w fazie gazowej poruszają się w przestrzeni, ich energia kinetyczna daje przyczynek do całkowitej energii wewnętrznej próbki. Cząsteczki mogą również przechowywać energię w postaci energii kinetycznej rotacji, a przejścia między rotacyjnymi stanami energetycznymi można obserwować spektroskopowo. Energia jest również magazynowana w postaci oscylacji cząsteczek, przejścia między stanami oscylacyjnymi są odpowiedzialne za widma w podczerwieni.

## Ruch translacyjny

Opis kwantowomechaniczny swobodnego ruchu cząstki w jednym wymiarze podaliśmy w p. 11.5. Przekonaliśmy się, że równanie Schrödingera ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (12.1a)$$

lub w zapisie bardziej zwartym

$$H\psi = E\psi \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (12.1b)$$

Ogólne rozwiązania równania mają postać

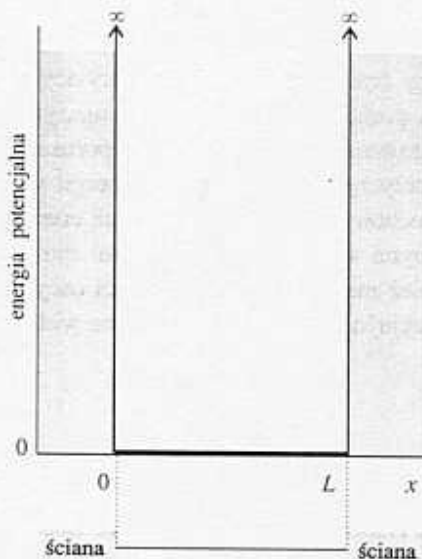
$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (12.2)$$

Warto zwrócić uwagę, że zarówno funkcje falowe, jak i energie (tzn. funkcje własne i wartości własne hamiltonianu  $H$ ) wskaźnikujemy za pomocą indeksu  $k$ . O tym, że funkcje te są rozwiązaniami, możemy się przekonać, podstawiając  $\psi_k$  do lewej strony równania i wykazując, że wynik jest równy  $E_k \psi_k$ . W rozważanym przypadku dozwolone są wszystkie wartości  $k$ , a więc wszystkie wartości energii. Wynika stąd, że energia translacyjna cząstki swobodnej nie jest kwantowana.

W punkcie 11.5c dowiedzieliśmy się, że funkcja falowa o postaci  $e^{ikx}$  opisuje cząstkę o pędzie  $p_x = +k\hbar$ , poruszającą się w kierunku dodatnich wartości  $x$  (na prawo), natomiast funkcja o postaci  $e^{-ikx}$  opisuje cząstkę o tej samej wartości pędu, lecz poruszającą się w kierunku ujemnych wartości  $x$  (na lewo). Funkcja  $e^{ikx}$  jest funkcją własną operatora  $\hat{p}_x$  z wartością własną  $+k\hbar$ , a  $e^{-ikx}$  jest funkcją własną z wartością własną  $-k\hbar$ . W każdym z tych stanów  $|\psi|^2$  jest niezależne od  $x$ , co oznacza, że położenie cząstki jest całkowicie nieprzewidywalne. Wniosek ten jest zgodny z zasadą nieoznaczoności, ponieważ, jeśli pęd jest zadany, to nie można ustalić położenia (operatory  $\hat{x}$  i  $\hat{p}_x$  nie komutują, p. 11.5e).

## 12.1 Cząstka w pudle

W tym punkcie rozważymy problem **cząstki w pudle**, w którym cząstka o masie  $m$  znajduje się między dwiema ścianami, przy  $x = 0$  i  $x = L$ . W **nieskończonej prostokątnej studni** energia potencjalna jest równa zero wewnątrz pudła, lecz rośnie gwałtownie do nieskończoności na jej ścianach (rys. 12.1). Taka energia potencjalna jest idealizacją energii potencjalnej cząsteczki w fazie gazowej, poruszającej się swobodnie w jednowymiarowym zbiorniku.



12.1 Cząstka w jednowymiarowym obszarze ograniczonym nieprzenikliwymi ścianami. Jej energia potencjalna jest równa zero pomiędzy  $x = 0$  a  $x = L$ , rosnąc gwałtownie do nieskończoności przy zetknięciu ze ścianą

### a) Równanie Schrödingera

Równanie Schrödingera dla obszaru pomiędzy ściankami (gdzie  $V = 0$ ) ma taką samą postać jak dla cząstki swobodnej (równ. (12.1)), tak więc rozwiązania wyrażone za pomocą równania (12.2) są takie same. Wygodnie zapisać je w postaci<sup>1</sup>

$$\psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (12.3)$$

### b) Rozwiązania dopuszczalne

Dla cząstki swobodnej dopuszczalne są rozwiązania dla dowolnej wartości  $E_k$ . Jednakże, jeśli cząstka zostaje uwięziona w pewnym obszarze, możliwe do przyjęcia funkcje falowe muszą spełniać pewne **warunki brzegowe**, czyli ograniczenia nakładane na funkcje w określonych położeniach. Fizycznie niemożliwe jest znalezienie cząstki z nieskończenie dużą energią potencjalną, tak więc funkcja falowa musi być równa zero tam, gdzie  $V$  jest nieskończenie duże, dla  $x < 0$  i  $x > L$ . Warunek ciągłości funkcji falowej wymaga, aby funkcja zniknęła na ścianie przy  $x = 0$  oraz  $x = L$ . To znaczy, że warunki brzegowe mają postać  $\psi_k(0) = 0$  i  $\psi_k(L) = 0$ .

Rozważmy ściankę przy  $x = 0$ . Według równania (12.3),  $\psi(0) = D$  (gdyż  $\sin 0 = 0$ , a  $\cos 0 = 1$ ). Ponieważ  $\psi(0) = 0$ , musimy przyjąć  $D = 0$ . Wynika stąd, że funkcja falowa musi mieć postać  $\psi_k(x) = C \sin kx$ . Wartość  $\psi$  na drugiej

<sup>1</sup>Korzystamy z  $e^{\pm ikx} = \cos x \pm i \sin x$  i włączamy czynniki numeryczne do stałych  $C$  i  $D$ .

ściance (przy  $x = L$ ) dana jest równaniem  $\psi_k(L) = C \sin kL$  i również ona ma być równa zero. Przyjęcie  $C = 0$  oznaczałoby, że  $\psi_k(x) = 0$  dla wszystkich  $x$ , co byłoby sprzeczne z interpretacją Borna (cząstka gdzieś musi być). Dlatego  $kL$  musi być wybrane w ten sposób, aby  $\sin kL = 0$ , co jest spełnione, gdy

$$kL = n\pi \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.4)$$

Wartość  $n = 0$  musimy odrzucić, ponieważ oznacza ona, że  $k = 0$  i wszędzie  $\psi_k(x) = 0$  (ponieważ  $\sin 0 = 0$ ), a więc nie jest dopuszczalna. Ujemne wartości  $n$  zmieniają zaledwie znak  $\sin kL$  (ponieważ  $\sin(-x) = -\sin x$ ). Funkcje falowe mają więc postać

$$\psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.5)$$

(Odtąd zaczęliśmy oznaczać rozwiązania wskaźnikiem  $n$  zamiast  $k$ ). Ponieważ  $k$  i  $E_k$  są związane równaniem (12.3), pociąga to za sobą ograniczenia energii cząstki do wartości

$$E_n = \frac{(n\pi/L)^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.6)$$

Przekonaliśmy się, że energia cząstki jest kwantowana oraz że kwantowanie związane jest z warunkami brzegowymi, jakie musi spełnić  $\psi$ , jeśli ma być dopuszczalną funkcją falową. Jest to wniosek ogólny: *konieczność spełnienia warunków brzegowych implikuje, że dopuszczalne są tylko niektóre funkcje falowe i dlatego obserwowalne ograniczone są do wartości dyskretne*. Jak dotąd, kwantowana była tylko energia; jak przekonamy się wkrótce, kwantowane mogą być również inne obserwowalne fizyczne.

### c) Normalizacja

Zanim bardziej szczegółowo przedyskutujemy rozwiązanie, uzupełnimy wyprowadzenie funkcji falowej (jest ona funkcją rzeczywistą, nie zawiera  $i$ ), obliczając stałą normalizacyjną (tutaj oznaczoną jako  $C$ ). Poszukujemy takiej wartości  $C$ , aby całka z  $\psi^2$  po całej dostępnej dla cząsteczki przestrzeni (tzn. od  $x = 0$  do  $x = L$ ) była równa jedności.<sup>2</sup>

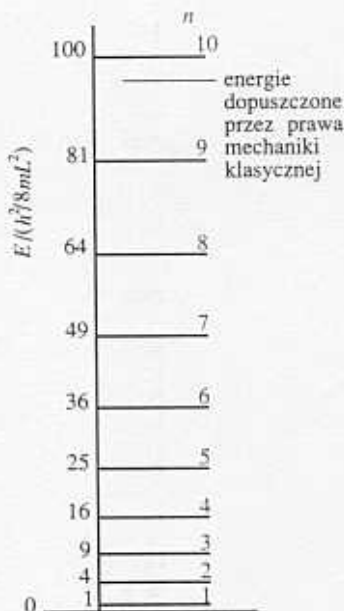
$$\int_0^L \psi^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = C^2 \cdot \frac{1}{2} L = 1, \quad \text{więc } C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

dla wszystkich  $n$ . Tak więc pełne rozwiązanie problemu ma postać

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.7)$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{dla } 0 \leq x \leq L$$

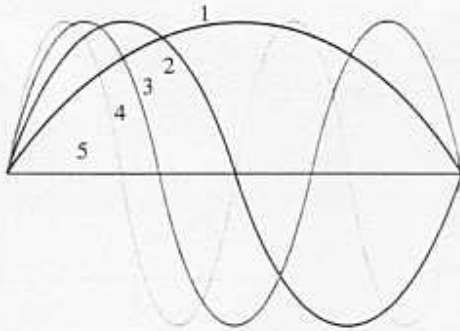
Energie i funkcje falowe oznaczane są „liczbami kwantowymi”  $n$ . **Liczba kwantowa** jest liczbą całkowitą (jak się przekonamy w pewnych przypadkach liczbą półkową), która wskaźnikuje stany układu. Dla cząstki w pudle mamy nieskończoną liczbę możliwych do przyjęcia rozwiązań, a liczba kwantowa  $n$  ustala, którym jesteśmy zainteresowani (rys. 12.2). Będąc wskaźnikiem, liczba kwantowa często może być użyta do obliczania energii odpowiedniego stanu i do zapisania w jawnej postaci funkcji falowej (w omawianym przykładzie, z wykorzystaniem informacji w równaniu (12.7)).



12.2 Dozwolone poziomy energii dla cząstki w pudle. Zauważmy, że poziomy energii rosną proporcjonalnie do  $n^2$ , a ich odstęp rosną liniowo z liczbą kwantową

<sup>2</sup>Aby obliczyć całkę, używamy standardowego wzoru

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax + \text{const}$$



12.3 Pierwszych pięć unormowanych funkcji falowych cząstki w pudle. Każda z funkcji jest falą stojącą, a kolejne funkcje mają o jedną połówkę fali więcej i odpowiednio krótszą falę

#### d) Właściwości rozwiązań

Na rysunku 12.3 pokazano niektóre funkcje falowe cząstki w pudle: wszystkie są funkcjami sinus o tej samej amplitudzie, lecz różnych długościach fali. Na podstawie tych wykresów łatwo można się przekonać, skąd wywodzi się kwantowanie: każda funkcja falowa jest falą stojącą, i aby dopasować się do wnęki, kolejne funkcje falowe muszą mieć o jedną połówkę długości fali więcej. Skrócenie długości fali zwiększa średnią krzywiznę funkcji falowej, a stąd zwiększa się energia kinetyczna cząstki. Zauważmy, że ze wzrostem  $n$  zwiększa się liczba węzłów (punktów, gdzie funkcja falowa przechodzi przez zero) oraz że funkcja falowa  $\psi_n$  ma  $n - 1$  węzłów. Zwiększając liczbę węzłów między ściankami o ustalonej odległości, zwiększamy średnią krzywiznę funkcji, a stąd energię kinetyczną cząstki.

---

#### Przykład 12.1 Wyprowadzenie wartości energii dla cząstki w pudle

Wyprowadź poziomy energetyczne cząstki w pudle, korzystając z relacji de Broglie'a i warunków brzegowych dla funkcji falowej.

**Metoda** Na podstawie rys. 12.3 wiemy, że kolejne funkcje falowe, aby dopasować się do wnęki, mają o jedną połowę długości fali więcej. Dlatego musimy najpierw znaleźć wyrażenie dla dozwolonych długości fali. Aby obliczyć energie na podstawie dozwolonych długości fali, skorzystamy z relacji de Broglie'a, aby wyznaczyć pęd, oraz użyjemy wzoru na energię kinetyczną wyrażoną za pomocą pędu. W ten sposób znajdziemy dozwolone energie.

**Odpowiedź** Dozwolone długości fali spełniają relację

$$L = n \cdot \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

a stąd

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Zgodnie z relacją de Broglie'a tym długościom fali odpowiadają pędy

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

Cząstka w pudle (gdzie  $V = 0$ ) ma tylko energię kinetyczną, tak więc dozwolonymi energiami są

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Jest to wzór, który wcześniej otrzymaliśmy w sposób bardziej formalny.

---

**Zadanie 12.1** Jaka jest wartość średnia pędu cząstki w pudle dla liczby kwantowej  $n$ ?

$$[\langle p \rangle = 0]$$


---

Pęd cząstki w pudle nie jest dobrze określony, ponieważ funkcja falowa  $\sin kx$  reprezentuje falę stojącą, podobnie jak funkcja  $\cos kx$  omawiana w p. 11.5d, a nie funkcję własną operatora pędu. Jednakże każda z tych funkcji jest superpozycją funkcji własnych pędu

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} (e^{ikx} - e^{-ikx}) \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad (12.8)$$



Wynika stąd, że pomiar pędu da wartość  $+k\hbar$  dla połowy pomiarów pędu oraz  $-k\hbar$  dla drugiej połowy. Występowanie z takim samym prawdopodobieństwem przeciwnych kierunków poruszania się cząstki jest kwantowomechaniczną wersją klasycznego obrazu cząstki w pudle wędrującej od ścianki do ścianki. W dowolnie wybranym okresie czasu, w połowie tego czasu cząstka porusza się w lewo, a w połowie porusza się w prawo.

Ponieważ  $n$  nie może być równe zero, najniższa energia, jaką może mieć cząstka, jest różna od zera (wartość zerowa energii jest dozwolona w mechanice klasycznej, odpowiada spoczywającej cząstce). Energia ta jest równa

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (12.9)$$

Ta najniższa, nieusuwalna energia nosi nazwę **energii punktu zerowego**.

Znaczenie fizyczne energii punktu zerowego można wyjaśnić na dwa sposoby. Po pierwsze, zasada nieoznaczoności wymaga, aby cząstka miała energię kinetyczną, jeśli jest ograniczona do skończonego obszaru: położenie cząstki jest do pewnego stopnia określone, więc pęd nie może być równy zero. Dlatego cząstka ma niezerową energię kinetyczną. Po drugie, jeśli funkcja falowa przyjmuje wartości zerowe na ściankach, to musi mieć krzywiznę, a krzywizna funkcji falowej oznacza, że cząstka ma niezerową energię kinetyczną. Odstęp pomiędzy kolejnymi poziomami energii o liczbach kwantowych  $n$  i  $n+1$  wynosi

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (12.10)$$

Odstęp ten maleje, gdy rośnie długość wnęki, i jest bardzo mały dla wnęki o rozmiarach makroskopowych. Gdy ścianki oddalają się do nieskończoności, odległość pomiędzy sąsiednimi poziomami zmierza do zera. Możemy przyjąć, że energia atomów i cząsteczek poruszających się swobodnie w naczyniach spotykanych zazwyczaj w laboratorium nie jest kwantowana. Energia translacyjna cząstek poruszających się swobodnie (cząstek nie ograniczonych ściankami) nie jest kwantowana.

### Przykład objaśniający

Dla wnęki o długości  $L = 1,0 \text{ nm}$ ,  $h^2/8m_e L^2 = 6,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Tak więc energia punktu zerowego wynosi  $E_1 = 6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (czyli  $0,37 \text{ eV}$ ). Minimalna energia wzbudzenia, na podstawie równania (12.10) z  $n = 1$ , wynosi  $3E_1$ , czyli  $1,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , co odpowiada  $1,1 \text{ eV}$ .

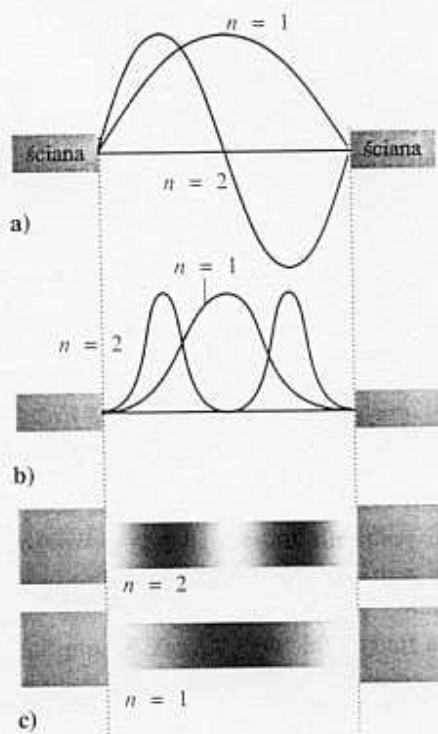
**Zadanie 12.2** Podaj oszacowanie typowej energii wzbudzenia jądrowego, obliczając pierwszą energię wzbudzenia protonu uwięzionego w jednowymiarowej, nieskończenie wysokiej, prostokątnej studni o długości w przybliżeniu równej średnicy jądra ( $1 \text{ fm}$ ).

[0,6 GeV]

Gęstość prawdopodobieństwa dla cząstki w pudle jest równa

$$\psi^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (12.11)$$

Gęstość prawdopodobieństwa zależy od położenia wewnątrz wnęki. Jej niejednorodność zaznacza się wyraźnie dla małych  $n$  (rys. 12.4), lecz ze wzrostem  $n$  staje



12.4 a) Pierwsze dwie funkcje falowe. b) Odpowiadające im rozkłady prawdopodobieństwa. c) Rozkład prawdopodobieństwa wyrażony stopniami cieniowania

się bardziej jednorodna. Dla dużych liczb kwantowych rozkład odzwierciedla wynik klasyczny, cząstka odbijająca się pomiędzy ściankami przebywa, średnio biorąc, tak samo długo we wszystkich punktach. Zgodność wyniku kwantowego z klasycznym dla dużych liczb kwantowych jest ilustracją **zasady korespondencji**, która stwierdza, że mechanika klasyczna jest granicznym przypadkiem mechaniki kwantowej, odpowiadającym dużym liczbom kwantowym.

### Przykład 12.2 Korzystanie z rozwiązań dla cząstki w pudle

Jakie jest prawdopodobieństwo  $P$  zlokalizowania elektronu pomiędzy  $x = 0$  (lewy skraj) a  $x = 0,2$  nm w jego najniższym stanie energetycznym w pudle o długości  $1,0$  nm?

**Metoda** Wielkość  $\psi^2 dx$  oznacza prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w małym obszarze  $dx$  w położeniu  $x$ . Całkowane prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w zadanym obszarze otrzymamy, całkując  $\psi^2 dx$  w tym obszarze. Funkcja falowa elektronu jest dana równaniem (12.7) dla  $n = 1$ .

**Odpowiedź** Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze pomiędzy  $x = 0$  a  $x = l$  jest dane wzorem

$$P = \frac{2}{L} \int_0^l \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi} \sin \left( \frac{2n\pi l}{L} \right)$$

Podstawienie  $n = 1$  i  $l = 0,2$  nm daje  $P = 0,05$ .

**Komentarz** Wynik ten odpowiada szansie 1 do 20 znalezienia elektronu w tym obszarze. W miarę jak  $n$  dąży do nieskończoności, wyraz zawierający sinus mnożony przez  $1/n$  przestaje dawać przyczynki i otrzymujemy wynik klasyczny,  $P = l/L$ .

**Zadanie 12.3** Oblicz prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w stanie  $n = 1$  w obszarze pomiędzy  $x = 0,25L$  i  $x = 0,75L$  we wnęce o długości  $L$  (lewa ścianka przy  $x = 0$ ).

[0,82]

### e) Ortogonalność i notacja braketowa

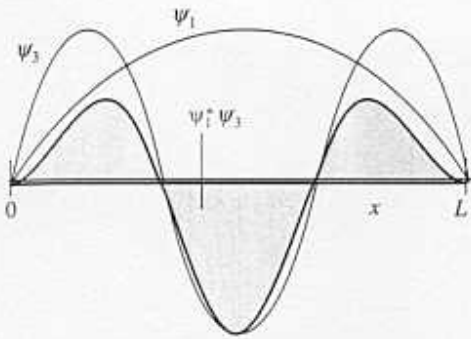
Właściwości funkcji falowych wspomniane w uzasadnieniu 11.2 możemy teraz lepiej zilustrować. Dwie funkcje są **ortogonalne**, jeśli znika całka z ich iloczynu. Funkcje  $\psi_n$  i  $\psi_n'$  są ortogonalne, jeśli

$$\int \psi_n^* \psi_n' d\tau = 0 \quad (12.12a)$$

gdzie całkowanie rozciąga się na całą przestrzeń. Cechą ogólną mechaniki kwantowej jest to, że funkcje falowe odpowiadające różnym energiom są ortogonalne; możemy być pewni, że wszystkie funkcje falowe cząstki w pudle są wzajemnie ortogonalne.

### Przykład objaśniający

Możemy przekonać się o ortogonalności funkcji falowych cząstki w pudle o liczbach kwantowych  $n = 1$  i  $n = 3$  (rys. 12.5)



12.5 Dwie funkcje są ortogonalne, jeżeli całka z ich iloczynu jest równa zero. Obliczenie całki przedstawiono tutaj graficznie dla dwóch funkcji falowych cząstki w pudle. Całka jest równa powierzchni całkowitej poniżej wykresu iloczynu funkcji; jest ona równa zero

$$\int_0^L \psi_1^* \psi_3 dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right) dx = 0$$

na podstawie ogólnego wzoru na całki z funkcji trygonometrycznych.

Całka w równaniu (12.12a) jest często zapisywana jako

$$\langle n | n' \rangle = 0 \quad (n' \neq n) \tag{12.12b}$$

**Notacja braketowa Diraca** jest znacznie bardziej zwarta niż zapisywanie całki pełnym wzorem. Notacja Diraca wprowadza słowa „bra” i „ket” do słownictwa mechaniki kwantowej. Bra  $\langle n |$  odpowiada funkcji zespolonej sprzężonej względem funkcji falowej  $\psi_n$ , a ket  $| n' \rangle$  odpowiada funkcji falowej  $\psi_{n'}$ .

Gdy bra i ket są zapisane w taki sposób jak w równaniu (12.12b), oznacza to całkowanie po całej przestrzeni. Podobnie warunek normalizacji funkcji w równaniu (11.20) w notacji Diraca upraszcza się do

$$\langle n | n \rangle = 1 \tag{12.13}$$

Te ostatnie wyrażenia można zapisać w postaci

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'} \tag{12.14}$$

gdzie  $\delta_{nn'}$ , nosząca nazwę **delty Kroneckera**, jest równa 1, gdy  $n = n'$  oraz 0, gdy  $n \neq n'$ . Z zastosowaniami tej notacji spotkamy się później.

Właściwość ortogonalności ma duże znaczenie w mechanice kwantowej, ponieważ umożliwia eliminowanie w obliczeniach dużej liczby całek. Ortogonalność odgrywa kluczową rolę w teorii wiązania chemicznego (rozdział 14) i w spektroskopii (rozdział 17).

## 12.2 Ruch w dwóch wymiarach

Rozważmy z kolei dwuwymiarowy problem cząstki w pudle. Teraz cząstka zawarta jest w prostokątnym obszarze powierzchni o długości  $L_1$  w kierunku  $x$  i  $L_2$  w kierunku  $y$ ; energia potencjalna wynosi wszędzie zero z wyjątkiem ścianek, gdzie przyjmuje wartości nieskończone (rys. 12.6). Funkcja falowa jest teraz funkcją  $x$  i  $y$ , a równanie Schrödingera ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) = E \psi \tag{12.15}$$

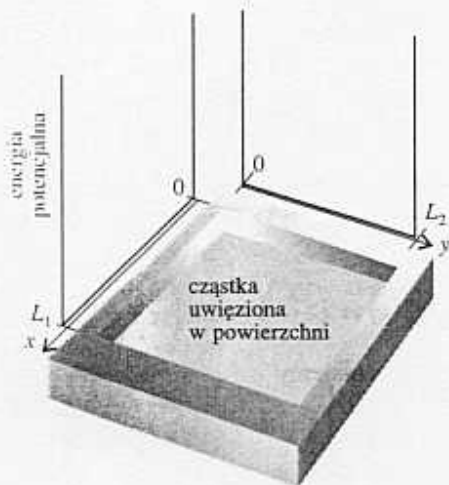
Musimy znaleźć sposób rozwiązywania tego cząstkowego równania różniczkowego, równania o większej niż jeden liczbie zmiennych.

### a) Rozdzielenie zmiennych

Niektóre cząstkowe równania różniczkowe można uprościć metodą **rozdzielania zmiennych**, czyli **separacji zmiennych**, która zamienia równanie na dwa lub więcej zwyczajnych równań różniczkowych, po jednym dla każdej zmiennej. Możemy się przekonać, że metodę można zastosować w interesującym nas przypadku, sprawdzając, czy można znaleźć rozwiązanie równania (12.15), przyjmując funkcję falową w postaci iloczynu funkcji, jednej zależnej tylko od  $x$  i drugiej zależnej tylko od  $y$

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y) \tag{12.16}$$

Notacja  $X(x)Y(y)$  przypomina nam, że dwie funkcje  $X$  i  $Y$ , za pomocą których faktoryzujemy funkcję falową, zależą odpowiednio od zmiennych  $x$  i  $y$ . Zobaczmy



12.6 Dwuwymiarowa studnia potencjału. Cząstka jest uwięziona w obszarze powierzchni ograniczonej nieprzenikalnymi ścianami. Gdy tylko cząstka dotknie ściany, jej energia potencjalna rośnie do nieskończoności

w uzasadnieniu 12.1, że przy powyższym podstawieniu równanie (12.15) rozdziela się na dwa zwyczajne równania różniczkowe, po jednym dla każdej współrzędnej

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_X X \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_Y Y \quad E = E_X + E_Y \quad (12.17)$$

Wielkość  $E_X$  jest energią związaną z ruchem cząstki równoległe do osi  $x$ , podobnie  $E_Y$  z ruchem równoległym do osi  $y$ .

### Uzasadnienie 12.1

Aby uzasadnić separowalność funkcji falowej na iloczyn dwóch funkcji  $X$  i  $Y$ , zauważmy, że gdy  $X$  jest niezależne od  $y$ , a  $Y$  jest niezależne od  $x$ , wówczas zachodzą relacje

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y \frac{d^2 X}{dx^2} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X \frac{d^2 Y}{dy^2}$$

i równanie (12.15) przybiera postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( Y \frac{d^2 X}{dx^2} + X \frac{d^2 Y}{dy^2} \right) = EXY$$

Gdy obie strony podzielimy przez  $XY$ , równanie możemy przegrupować do postaci

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Pierwszy człon po lewej stronie równania jest niezależny od  $y$ , tak więc jeśli zmieniamy  $y$ , może się zmieniać tylko drugi człon równania. Jednakże suma tych dwóch członów jest stałą daną przez prawą stronę równania; dlatego również drugi człon nie może się zmieniać, gdy zmienia się  $y$ . Innymi słowy, drugi człon jest stały, możemy go zapisać jako  $-2mE_Y/\hbar^2$ . Drogą podobnej argumentacji możemy przekonać się, że pierwszy człon jest stały przy zmianie  $x$ , zapisujemy go jako  $-2mE_X/\hbar^2$  oraz  $E = E_X + E_Y$ . Możemy więc zapisać

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_X}{\hbar^2} \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_Y}{\hbar^2}$$

Równania te są zwyczajnymi równaniami różniczkowymi (jednej zmiennej). Są one tożsame z równaniem (12.17).

Każde z dwóch zwyczajnych równań różniczkowych (12.17) ma taką samą postać jak jednowymiarowe równanie Schrödingera; możemy więc przyjąć bez dalszych obliczeń wyniki otrzymane dla równania (12.7)

$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \quad Y_{n_2}(y) = \left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right)$$

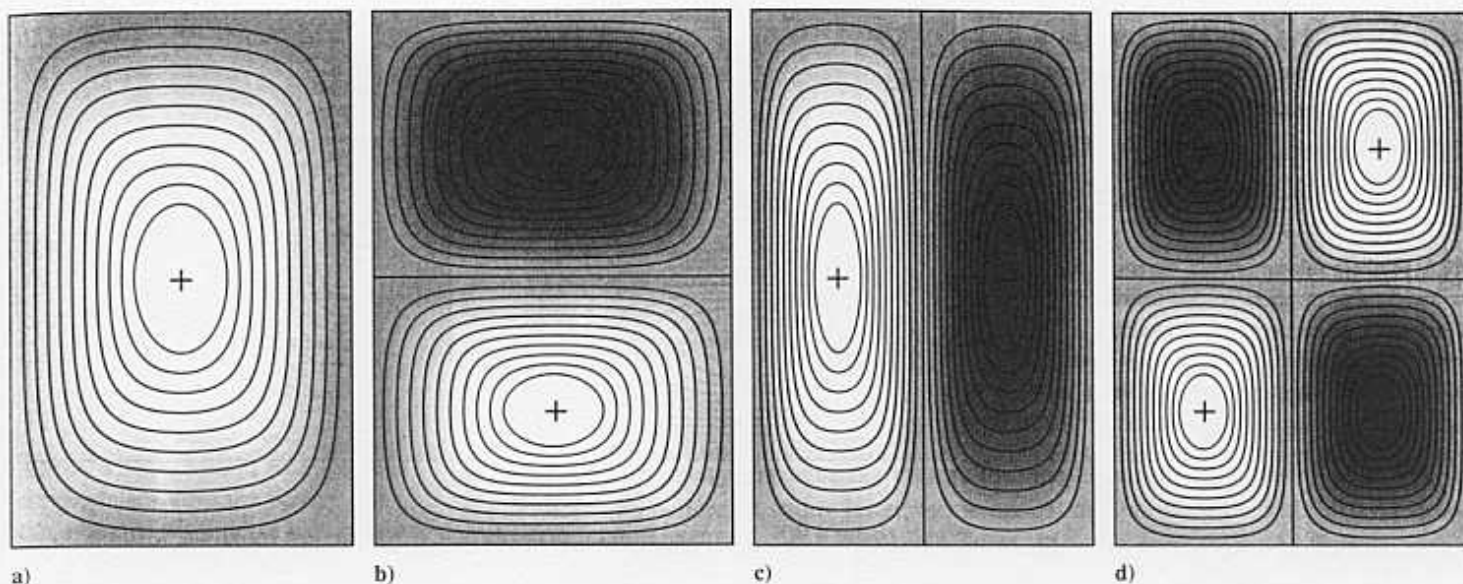
Następnie, ponieważ  $\psi = XY$  i  $E = E_X + E_Y$ , otrzymujemy

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right), \quad 0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2$$

$$E_{n_1 n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right) \frac{\hbar^2}{8m} \quad (12.18)$$

gdzie liczby kwantowe przyjmują niezależnie wartości  $n_1 = 1, 2, \dots$  i  $n_2 = 1, 2, \dots$ . Niektóre z tych funkcji wykreślono na rys. 12.7. Są one dwuwymiarowymi odpowiednikami funkcji falowych pokazanych na rys. 12.3. Zauważmy, że w problemie





12.7 Funkcje falowe cząstki ograniczonej w prostokątnym obszarze powierzchni, przedstawione za pomocą konturów stałej amplitudy. a) Stan o najniższej energii  $n_1 = 1, n_2 = 1$ , b)  $n_1 = 1, n_2 = 2$ , c)  $n_1 = 2, n_2 = 1$ , d)  $n_1 = 2, n_2 = 2$

dwuwymiarowym potrzebujemy dwóch liczb kwantowych. W notacji Diraca stany oznaczamy jako ket  $|n_1, n_2\rangle$ .

Problem cząstki w pudle trójwymiarowym można rozwiązać w ten sam sposób. Funkcje falowe mają dodatkowy czynnik (zależny od  $z$ ), a energia dodatkowy człon  $n_3^2/L_3^2$ .

### b) Degeneracja

Gdy powierzchnia pudła jest kwadratem ( $L_1 = L$  i  $L_2 = L$ ), rozwiązania mają interesującą cechę. Równania (12.18) przybierają postać

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \quad (12.19)$$

$$E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$

Rozważmy przypadki  $n_1 = 1, n_2 = 2$  oraz  $n_1 = 2, n_2 = 1$

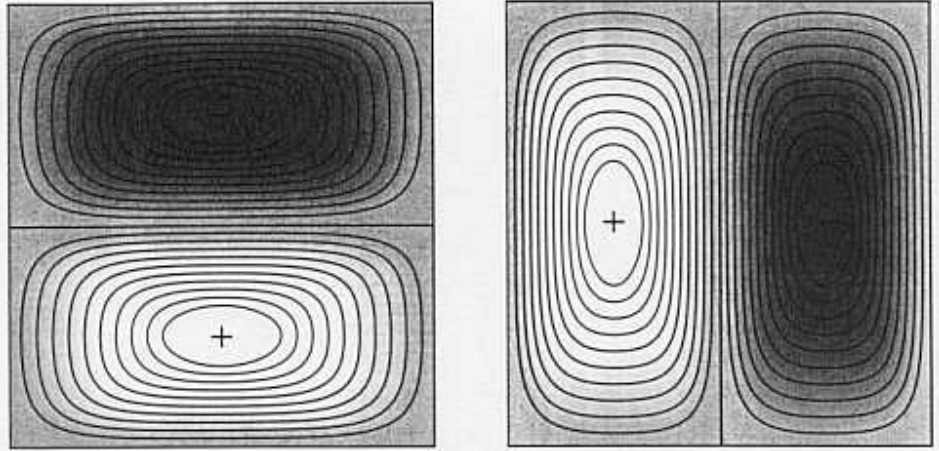
$$\psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \quad E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$$\psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \quad E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

Widzimy, że różne funkcje falowe odpowiadają tej samej energii; przypadek ten nazywamy **degeneracją**. W omawianym przypadku, gdzie mamy dwie zdegenerowane funkcje falowe, mówimy, że poziom 5 ( $h^2/8mL^2$ ) jest podwójnie zdegenerowany. Alternatywnie możemy powiedzieć, że zdegenerowane są stany  $|1, 2\rangle$  i  $|2, 1\rangle$ .

Występowanie degeneracji jest związane z symetrią układu. Rysunek 12.8 pokazuje wykresy konturowe dwóch zdegenerowanych funkcji falowych  $\psi_{1,2}$  i  $\psi_{2,1}$ . Ponieważ pudło jest kwadratowe, możemy przekształcić jedną funkcję falową w drugą, obracając

12.8 Funkcje falowe cząstki ograniczonej w kwadratowym obszarze powierzchni. Zauważmy, że możemy przekształcać wzajemnie funkcje falowe, obracając pudło o  $90^\circ$ . Te dwie funkcje opisują stany o tej samej energii. Degeneracja jest ściśle związana z właściwościami symetrii układu



płaszczyznę o  $90^\circ$ . Zamiana funkcji przy obrocie o  $90^\circ$  nie jest możliwa, jeśli pudło nie jest kwadratowe — wtedy funkcje  $\psi_{1,2}$  i  $\psi_{2,1}$  nie są zdegenerowane. Dalej spotkamy wiele przykładów degeneracji (np. w atomie wodoru); wszystkie przypadki mogą być odniesione do właściwości symetrii układu (patrz p. 15.4b)

### 12.3 Tunelowanie

Jeśli energia potencjalna cząstki nie rośnie do nieskończoności na ściance pudła, a  $E < V$ , to funkcja falowa nie maleje gwałtownie do zera. Gdy ścianki są cienkie (tak, że energia potencjalna maleje ponownie do zera na skończonej odległości), wówczas funkcja falowa oscyluje wewnątrz wnęki, zmienia się w sposób ciągły wewnątrz obszaru ścianki i oscyluje ponownie po drugiej stronie ścianki na zewnątrz pudła (rys. 12.9). Tak więc cząstkę można znaleźć na zewnątrz zbiornika nawet wtedy, gdy według praw mechaniki klasycznej nie ma dostatecznej energii do ucieczki ze zbiornika. Tego rodzaju wyciekanie dzięki przenikaniu przez klasycznie zabronioną strefę nazywamy **tunelowaniem**.

Można wykorzystać równanie Schrödingera do obliczenia prawdopodobieństwa tunelowania cząstki o masie  $m$  padającej z lewej strony na barierę o skończonej wysokości. Po lewej stronie bariery (dla  $x < 0$ ) postać funkcji falowej odpowiada funkcjom cząstki w potencjale  $V = 0$ . Na podstawie równania (12.2) możemy napisać

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2} \quad (12.20)$$

Równanie Schrödingera dla obszaru bariery (dla  $0 < x < L$ ), gdzie energia potencjalna jest stała, ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (12.21)$$

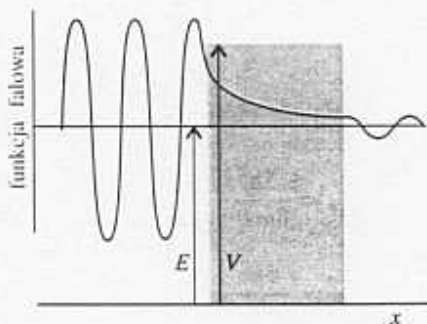
Rozważmy przypadek cząstki, dla której  $E < V$ , tak że  $V - E$  jest dodatnie. Rozwiązania równania mają więc postać

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2} \quad (12.22)$$

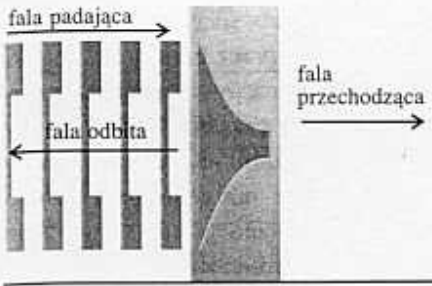
co można sprawdzić, różniczkując  $\psi$  dwukrotnie względem  $x$ . Warto podkreślić, że dwie funkcje wykładnicze są teraz funkcjami rzeczywistymi (w przeciwieństwie do zespolonych, oscylujących funkcji dla obszaru, gdzie  $V = 0$ )<sup>3</sup>. Na prawo od bariery ( $x > L$ ), gdzie ponownie  $V = 0$ , funkcje mają postać

$$\psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad k\hbar = (2mE)^{1/2} \quad (12.23)$$

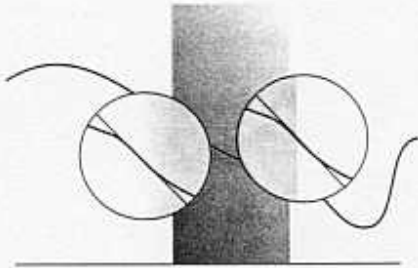
<sup>3</sup>Otrzymamy funkcje oscylujące, jeżeli  $E > V$ .



12.9 Cząstka padająca na barierę z lewej strony ma oscylującą funkcję falową; wewnątrz bariery funkcja nie ma oscylacji (dla  $E < V$ ). Jeśli bariera nie jest zbyt gruba, funkcja falowa nie znika po przeciwnej stronie bariery i pojawiają się oscylacje. (Pokazano tylko część rzeczywistą funkcji falowej)



12.10 Gdy cząstka pada na barierę z lewej strony, jej funkcja falowa jest: superpozycją fali odpowiadającej pędowi na prawo i fali odbitej odpowiadającej pędowi w lewo, funkcją malejącą, lecz nie oscylującą wewnątrz bariery oraz falą (słabą) reprezentującą ruch na prawo w dużej odległości od bariery



12.11 Na brzegach bariery zarówno funkcja falowa, jak i pochodne muszą być funkcjami ciągłymi. Warunki ciągłości pozwalają na połączenie funkcji falowych w trzech obszarach, a stąd znalezienie związków między współczynnikami, które występują w rozwiązaniach równania Schrödingera

Pełna funkcja falowa cząstki padającej z lewej strony składa się z fali padającej i fali odbitej od bariery, wykładniczo malejącej amplitudy wewnątrz bariery oraz oscylującej fali reprezentującej cząstkę poruszającą się na prawo po udanym tunelowaniu przez barierę (rys. 12.10). Porządne funkcje falowe muszą spełnić zbiór warunków, podanych w p. 11.4b. W szczególności funkcje falowe muszą być ciągłe na krawędziach bariery (przy  $x = 0$  i  $x = L$ , pamiętamy, że  $e^0 = 1$ )

$$A + B = C + D \quad Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \quad (12.24)$$

Ich nachylenia (pierwsze pochodne) również muszą być ciągłe (rys. 12.11)

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D \quad \kappa Ce^{\kappa L} - \kappa De^{-\kappa L} = ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL} \quad (12.25)$$

Mamy więc cztery równania dla sześciu nieznanymi współczynników. Jeśli cząstki są rzucane na barierę ze strony lewej, to nie ma cząstek poruszających się w lewą stronę na prawo od bariery. Stąd możemy przyjąć  $B' = 0$ , pozbywając się jeszcze jednej niewiadomej. Nie możemy położyć  $B = 0$ , ponieważ cząstki mogą być odbijane od bariery w kierunku ujemnych  $x$ .

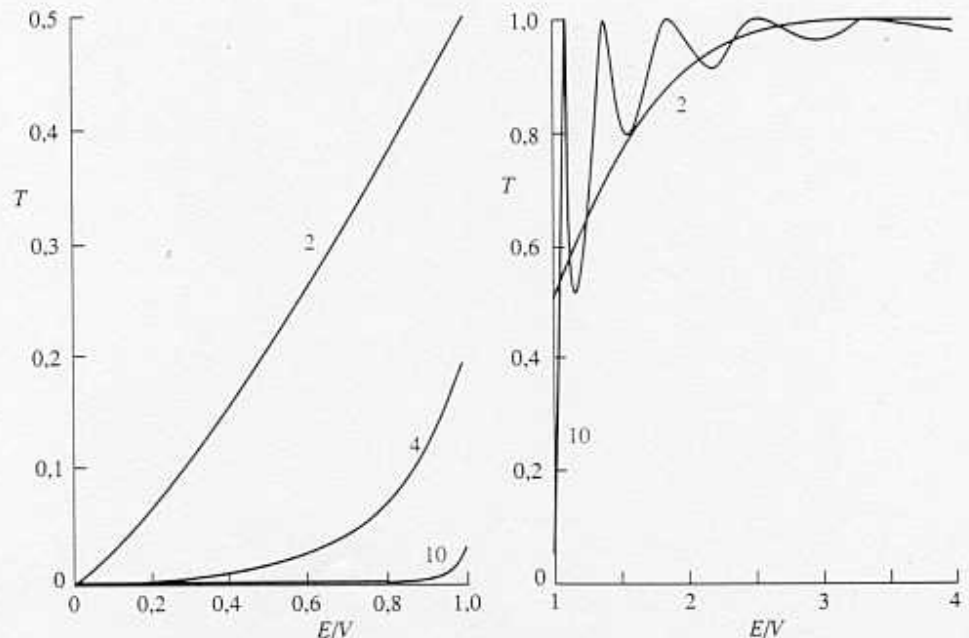
Prawdopodobieństwo, że cząstka na lewo od bariery porusza się w kierunku dodatnich  $x$  (na prawo), jest proporcjonalne do  $|A|^2$ , a prawdopodobieństwo, że porusza się w tym samym kierunku na prawo od bariery, jest proporcjonalne do  $|A'|^2$ . Stosunek tych dwóch prawdopodobieństw nosi nazwę **prawdopodobieństwa transmisji**,  $T$ . Po przekształceniach algebraicznych otrzymujemy

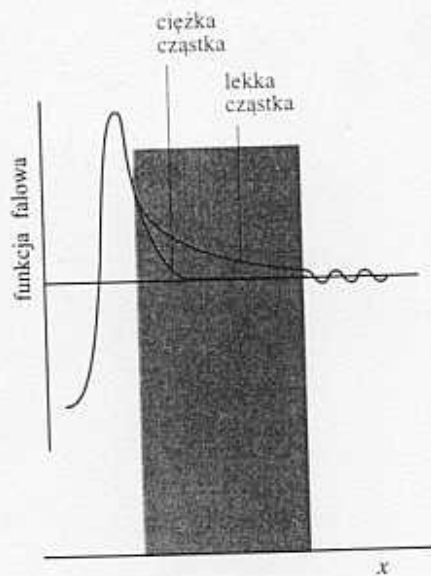
$$T = \left\{ 1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right\}^{-1} \quad (12.26)$$

gdzie  $\varepsilon = E/V$ . Funkcję tę nakreślono na rys. 12.12; pokazano również współczynnik transmisji dla  $E > V$ . Dla wysokich, szerokich barier (w tym sensie, że  $\kappa L \gg 1$ ) równanie (12.26) upraszcza się do postaci

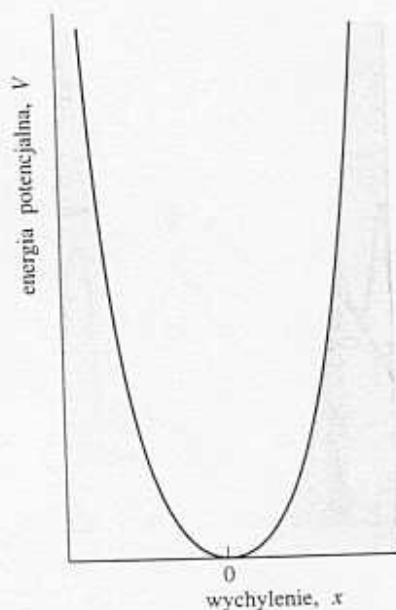
$$T \approx 16\varepsilon(1 - \varepsilon)e^{-2\kappa L} \quad (12.27)$$

12.12 Prawdopodobieństwa przejścia przez barierę. Na osi poziomej mamy energię padającej cząstki wyrażoną jako wielokrotność wysokości bariery. Wskaźniki przy krzywych podają wartości  $L(2mV)^{1/2}/\hbar$ . Wykres z lewej strony odpowiada sytuacji  $E < V$ , a wykres po stronie prawej dotyczy  $E > V$ . Warto podkreślić, że dla  $E < V$  prawdopodobieństwo przejścia  $T > 0$ , podczas gdy według praw mechaniki klasycznej powinno być zerowe. Z drugiej strony  $T < 1$ , gdy  $E > V$ , podczas gdy według praw mechaniki klasycznej powinno być równe jedności





12.13 Wewnątrz bariery funkcja falowa ciężkiej cząstki maleje gwałtowniej niż funkcja falowa lekkiej cząstki. W związku z tym lekka cząstka ma większe prawdopodobieństwo tunelowania przez bariere



12.14 Paraboliczna energia potencjalna  $V = \frac{1}{2}kx^2$  oscylatora harmonicznego;  $x$  jest wychyleniem z położenia równowagi. Szerokość krzywej jest zależna od stałej siłowej  $k$  — im większa jest wartość  $k$ , tym węższa jest studnia potencjalna

Prawdopodobieństwo transmisji maleje wykładniczo z grubością bariery i z  $m^{1/2}$ . Oznacza to, że cząstki o małej masie mogą łatwiej tunelować przez bariery niż cząstki ciężkie (rys.12.13). Tunelowanie jest bardzo ważne dla elektronów i mionów, umiarkowanie dla protonów, jest ono mniej istotne dla cięższych cząstek. Wiele efektów w chemii (na przykład izotopowa zależność szybkości niektórych reakcji) zależy od zdolności łatwiejszego tunelowania w przypadku protonu niż deuteronu. Bardzo duża szybkość osiągania równowagi w reakcjach przeniesienia protonu (były one omawiane w rozdziale 9) wskazuje również na zdolność protonów do tunelowania bariery przy szybkim przejściu od kwasu do zasady. Ważna technika skaningowego mikroskopu tunelowego (STM), którą opisano w p. 28.2f, wykorzystuje wykładniczą zależność tunelowania elektronu od grubości obszaru pomiędzy punktową elektrodą a powierzchnią.

### Przykład objaśniający

Aby oszacować względne prawdopodobieństwa tunelowania protonu i deuteronu przez taką samą bariere o wysokości 1,00 eV ( $1,60 \cdot 10^{-19}$  J) i grubości 100 pm, gdy ich energia wynosi 0,9 eV, tak że  $E - V = 0,1$  eV, najpierw obliczymy

$$\kappa = \left\{ \frac{2(m/u) \cdot (1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J})}{(1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2} \right\}^{1/2} = \frac{(m/u)^{1/2}}{14 \text{ pm}}$$

Wartości  $\kappa$  dla protonu ( $m = 1,0$  u) i deuteronu ( $m = 2,0$  u) wynoszą odpowiednio  $1/(14 \text{ pm})$  i  $1/(9,9 \text{ pm})$ . Ponieważ  $\kappa L \gg 1$ , możemy zastosować równanie (12.27). Stosunek prawdopodobieństw transmisji wynosi zatem

$$\frac{T_H}{T_D} = e^{-2(\kappa_H - \kappa_D)L} = 3,7 \cdot 10^2$$

Stosunek ten jest bardzo czuły na błędy zaokrąglenia. Wynik pokazuje, że prawdopodobieństwo tunelowania protonu (w podanym układzie) jest około 370 razy większe niż prawdopodobieństwo tunelowania deuteronu.

**Zadanie 12.4** Oblicz względne prawdopodobieństwa tunelowania przez bariere dwukrotnie szerszą, przy zachowaniu pozostałych warunków.

[ $1,4 \cdot 10^5$ ]

## Ruch oscylacyjny

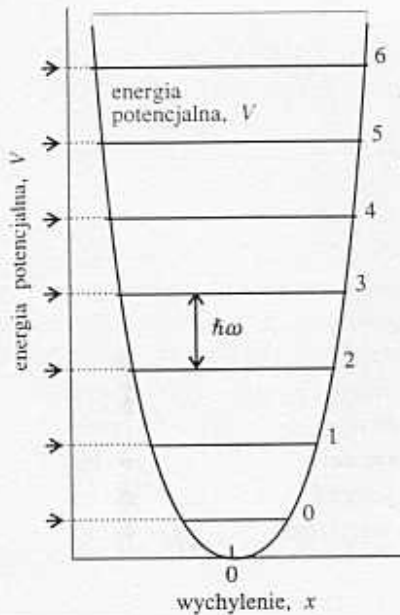
Cząstka wykonuje **ruch harmoniczny**, jeśli działa na nią siła proporcjonalna do wychylenia i przeciwnie skierowana

$$F = -kx \quad (12.28)$$

gdzie  $k$  jest **stałą siłową**; im większa wartość  $k$ , tym sztywniejsza „sprężyna”. Ponieważ siła jest związana z energią potencjalną,  $F = -dV/dx$  (patrz uzupełnienie 4), zatem siła w równaniu (12.28) odpowiada energii potencjalna

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (12.29)$$





12.15 Poziomy energetyczne oscylatora harmonicznego są rozłożone równomiernie z odstępem  $\hbar\omega$ , gdzie  $\omega = (k/m)^{1/2}$ . Nawet w swym najniższym stanie oscylator ma energię większą od zera

Od tego wyrażenia, będącego równaniem paraboli (rys.12.14) wywodzi się termin „paraboliczna energia potencjalna” dla energii potencjalnej charakterystycznej dla oscylatora harmonicznego. Równanie Schrödingera dla cząstki ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (12.30)$$

## 12.4 Poziomy energetyczne

Równanie (12.30) jest standardowym równaniem w teorii równań różniczkowych, a jego rozwiązania są dobrze znane matematykom (patrz poniżej)<sup>4</sup>. Przyjmując warunki brzegowe, że oscylator nie może się znaleźć w stanie nieskończenie dużej kompresji lub rozciągnięcia, otrzymujemy, że dozwolonymi poziomami energetycznymi są

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (12.31)$$

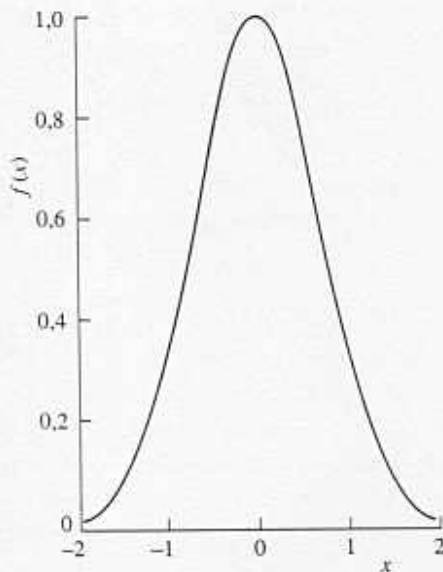
Zauważmy, że  $\omega$  rośnie przy zwiększaniu stałej siłowej i zmniejszaniu masy. Odstęp między sąsiednimi poziomami energii wynoszą

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \quad (12.32)$$

i są takie same dla wszystkich  $v$ . Poziomy energii tworzą jednorodną drabinę o odstępach  $\hbar\omega$  (rys. 12.15). Odstęp energetyczne  $\hbar\omega$  są zanedbywalnie małe dla ciał makroskopowych (o dużych masach), są jednakże bardzo ważne dla obiektów o masach zbliżonych do mas atomów.

### Przykład objaśniający

Stała siłowa typowego wiązania chemicznego X—H wynosi ok.  $500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Ponieważ masa protonu wynosi ok.  $1,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $\omega \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , a stąd odstęp między sąsiednimi poziomami wynoszą  $\hbar\omega \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (około 0,4 eV). Odstęp energetyczny  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  jest chemicznie znaczący. Wzbudzenie oscylacji wiązania z jednego poziomu na poziom następnym wymaga  $6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Jeśli wzbudzenie zachodzi drogą absorpcji fotonu, to potrzebne jest promieniowanie o częstotliwości  $\nu = \Delta E/h = 9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ , czyli o długości fali  $\lambda = c/\nu = 3 \mu\text{m}$ . Przejścia między sąsiednimi poziomami energetycznymi cząsteczek są wymuszane przez promieniowanie podczerwone lub prowadzą do emisji promieniowania w podczerwieni (rozdział 16).



12.16 Wykres funkcji Gaussa  $f(x) = e^{-x^2}$

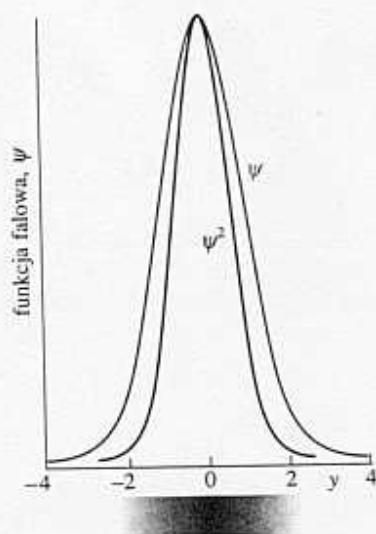
Ponieważ najmniejsza dopuszczalna wartość  $v$  wynosi 0, z równania (12.31) wynika, że energia poziomu zerowego oscylatora harmonicznego wynosi

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (12.33)$$

Dla typowego oscylatora molekularnego, podanego w przykładzie, energia punktu zerowego wynosi  $3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ , co odpowiada 0,2 eV lub  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Z matematycznego punktu widzenia energia punktu zerowego wynika z faktu, że  $v$  nie może przyjmować wartości ujemnych, ponieważ wtedy funkcje falowe nie byłyby funkcjami porządnymi. Z fizycznego punktu widzenia przyczyna jest ta sama, co dla cząstki w prostokątnej studni potencjału: położenie cząstki uwięzionej jest rozmyte, a stąd jej pęd jak również jej energia nie mogą osiągać wartości zerowej. Możemy

<sup>4</sup>Szczegóły rozwiązania — patrz literatura uzupełniająca.



12.17 Znormalizowana funkcja falowa i rozkład prawdopodobieństwa (pokazany również w stopniach szarości) dla najniższego poziomu energetycznego oscylatora harmonicznego

przedstawić stan punktu zerowego w postaci niegasnących fluktuacji wokół położenia równowagi. Natomiast mechanika klasyczna pozwala na całkowite zatrzymanie cząstki.

## 12.5 Funkcja falowa

Na początku pomocne będzie znalezienie podobieństw pomiędzy oscylatorem harmonicznym a cząstką w pudle; pozwoli to nam odgadnąć postać funkcji falowych oscylatora bez ich obliczania. Podobnie jak dla cząstki w pudle cząstka wykonująca ruch harmoniczny jest uwięziona w symetrycznej studni potencjału o energii osiągającej duże wartości (w ostateczności nieskończone) dla dostatecznie dużych wychyleń (porównaj rys. 12.1 i 12.14). Występują jednakże dwie istotne różnice. Po pierwsze, ponieważ energia potencjalna rośnie do nieskończoności jak  $x^2$ , a nie gwałtownie, funkcje falowe zbliżają się do zera dla dużych wychyleń łagodniej niż dla cząstki w pudle. Po drugie, ponieważ energia kinetyczna oscylatora zależy od wychylenia w bardziej złożony sposób (ze względu na zmiany energii potencjalnej), również krzywizna funkcji falowych zmienia się w sposób bardziej złożony.

### a) Postać funkcji falowej

Dokładne rozwiązanie równania (12.30) pokazuje, że funkcje falowe oscylatora harmonicznego mają postać

$$\psi(x) = N \cdot (\text{wielomian zmiennej } x) \cdot (\text{dzwonowa funkcja Gaussa})$$

gdzie  $N$  jest stałą normalizacyjną. **Funkcja Gaussa** jest funkcją o postaci  $e^{-x^2}$  (rys. 12.16). Dokładna postać funkcji falowej jest następująca:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4} \quad (12.34)$$

Czynnik  $H_v(y)$  jest **wielomianem Hermite'a** (tab. 12.1). Na przykład, ponieważ  $H_0(y) = 1$ , więc funkcja falowa stanu podstawowego (stan o najniższej energii,  $v = 0$ ) oscylatora harmonicznego ma postać

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} \quad (12.35)$$

Otrzymujemy stąd, że gęstość prawdopodobieństwa jest dzwonową funkcją Gaussa

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2} \quad (12.36)$$

Funkcję falową i rozkład prawdopodobieństwa przedstawiono na rys. 12.17. Obie krzywe przyjmują największe wartości dla zerowego wychylenia (przy  $x = 0$ ), odzwierciedlając obraz klasyczny energii punktu zerowego jako nieustannych fluktuacji cząstki wokół położenia równowagowego. Funkcję falową dla pierwszego stanu wzbudzonego oscylatora, stan z  $v = 1$ , otrzymamy, biorąc  $H_1(y) = 2y$  (zauważmy, że niektóre z wielomianów Hermite'a są bardzo prostymi funkcjami!)

$$\psi_1(x) = N_1 \cdot 2y e^{-y^2/2} = \frac{2N_1}{\alpha} x e^{-x^2/2\alpha^2} \quad (12.37)$$

Funkcja ta ma węzeł dla zerowego wychylenia ( $x = 0$ ), a gęstość prawdopodobieństwa ma maksima przy  $x = \pm\alpha$ , odpowiednio  $y = \pm 1$  (rys. 12.18).

Postacie kilku funkcji falowych zostały przedstawione na rys. 12.19. Cieniowanie na rys. 12.20, przedstawiające gęstość prawdopodobieństwa, otrzymano jako kwadraty tych funkcji. Dla dużych liczb kwantowych funkcje falowe oscylatora harmonicznego

Tabela 12.1 Wielomiany Hermite'a  $H_v(y)$

$v$	$H_v$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Wielomiany Hermite'a (które rozciągają się do nieskończoności) spełniają równanie

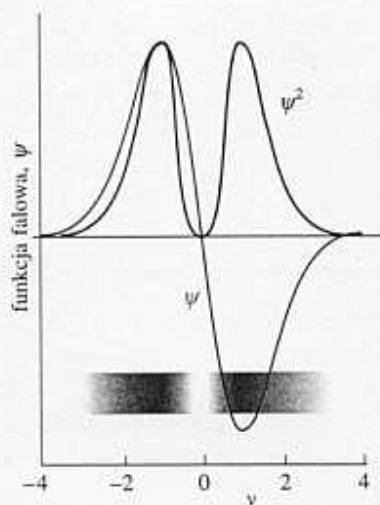
$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0$$

natomiast wzór rekurencyjny ma postać

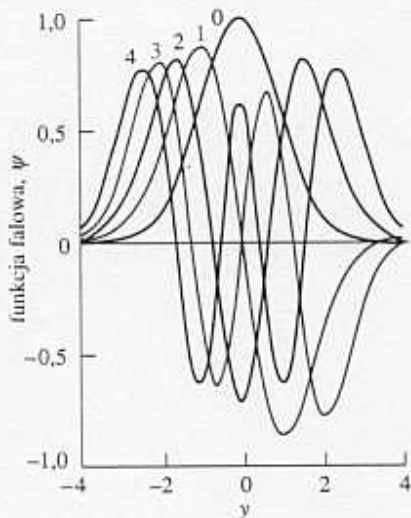
$$H_{v+1} = 2yH_v - 2vH_{v-1}$$

Ponadto

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_w e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{dla } v \neq w \\ \pi^{1/2} 2^v v! & \text{dla } v = w \end{cases}$$



12.18 Znormalizowana funkcja falowa i rozkład prawdopodobieństwa (pokazany również w stopniach szarości) dla pierwszego stanu wzbudzonego oscylatora harmonicznego



12.19 Znormalizowane funkcje falowe dla pierwszych pięciu stanów oscylatora harmonicznego. Dla parzystych  $v$  linie są czarne, dla nieparzystych  $v$  linie oznaczono na zielono. Zauważmy, że liczba węzłów jest równa  $v$ , a kolejne funkcje są symetryczne i antysymetryczne względem  $x = 0$  (zerowe wychylenie)

mają swoje największe amplitudy w pobliżu punktów zwrotnych w ruchu według praw mechaniki klasycznej (położen, gdy  $V = E$ , tak że energia kinetyczna się zeruje).

Według zasady korespondencji, dla dużych liczb kwantowych ujawniają się cechy klasyczne. Dla cząstki klasycznej najbardziej prawdopodobne jest znalezienie cząstki w punktach zwrotnych (gdzie porusza się najwolniej), a najmniej prawdopodobne jest znalezienie jej dla wychylenia zerowego (gdzie porusza się najszybciej).

### Przykład 12.3 Normalizowanie funkcji falowej oscylatora harmonicznego

Znajdź stałą normalizacyjną dla funkcji falowej oscylatora harmonicznego.

**Metoda** Normalizację zawsze wykonujemy, obliczając całkę z  $|\psi|^2$  po całej przestrzeni, a następnie otrzymujemy czynnik normalizacyjny na podstawie równania (11.17). Unormowana funkcja falowa jest równa  $N\psi$ .

W tym jednowymiarowym zagadnieniu elementem objętości jest  $dx$ , a całkowanie przebiega od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Funkcje falowe wyrażone są za pomocą zmiennych bezwymiarowych  $y = x/\alpha$ . Wyrazimy całkę za pomocą zmiennej  $y$ , podstawiając  $dx = \alpha dy$ . Całki, których potrzebujemy, zamieszczono w tabeli 12.1.

**Odpowiedź** Nie unormowana funkcja falowa ma postać

$$\psi_v(x) = H_v(y)e^{-y^2/2}$$

Korzystając z całek z tabeli 12.1, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dx &= \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v dy = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(y) e^{-y^2} dy \\ &= \alpha \pi^{1/2} 2^v v! \end{aligned}$$

gdzie  $v! = v(v-1)(v-2) \cdots 1$ . Stąd

$$N_v = \frac{1}{(\alpha \pi^{1/2} 2^v v!)^{1/2}}$$

Zwróćmy uwagę, że dla oscylatora harmonicznego  $N_v$  jest zależne od liczby kwantowej  $v$ .

**Komentarz** Wielomiany Hermite'a należą do prostych funkcji noszących nazwę wielomianów ortogonalnych. Wielomiany te mają szereg ważnych właściwości pozwalających na stosunkowo łatwe przeprowadzanie wielu obliczeń kwantomechanicznych. W literaturze uzupełniającej można znaleźć więcej informacji o właściwościach wielomianów.

**Zadanie 12.5** Potwierdź bezpośrednim obliczeniem całki, że  $\psi_0$  i  $\psi_1$  są wzajemnie ortogonalne.

[Oblicz całkę  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi_1 dx$ , korzystając z informacji w tabeli 12.1]

### b) Właściwości oscylatorów

Na podstawie dostępnych funkcji falowych możemy zacząć obliczać właściwości oscylatora harmonicznego. Na przykład możemy obliczyć wartości oczekiwane obserwabli  $\Omega$ , obliczając całki typu

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \hat{\Omega} \psi_v dx \quad (12.38)$$

(Przyjmujemy odtąd, że posługujemy się unormowanymi funkcjami falowymi). Otrzymamy bardziej zwarte wyrażenie, jeśli posłużymy się notacją Diraca, w której całkę zastępujemy nawiasem zawierającym liczby kwantowe stanów

$$\langle v' | \hat{\Omega} | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}^* \hat{\Omega} \psi_v dx \quad [12.39]$$

Nawias ten nazywamy również **elementem macierzowym** operatora  $\hat{\Omega}$ . Zauważmy, że operator znajduje się pomiędzy bra a ket (które mogą oznaczać różne stany), w położeniu litery c w słowie angielskim (bra|c|ket) (*bracket* — nawias). Gdy pojawi się para nawiasów, oznacza to wykonanie całkowania. W notacji Diraca wartość oczekiwaną zapisujemy jako

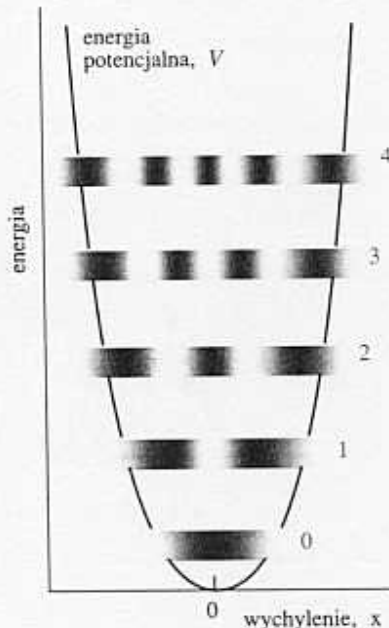
$$\langle \Omega \rangle = \langle v | \hat{\Omega} | v \rangle \quad (12.40)$$

z nawiasami bra i ket odpowiadającymi temu samemu stanowi (o liczbie kwantowej  $v$  i funkcji falowej  $\psi_v$ ). Gdy podstawimy jawną postać funkcji falowej do całki, wygląda ona odstraszaająco, jednak wielomiany Hermite'a mają wiele cech pozwalających na uproszczenia. Na przykład w podanym poniżej przykładzie przekonamy się, że średnie wychylenie  $\langle x \rangle$  i średnie wychylenie kwadratowe  $\langle x^2 \rangle$  oscylatora w stanie o liczbie kwantowej  $v$  wynoszą

$$\langle x \rangle = 0 \quad \langle x^2 \rangle = (v + \frac{1}{2}) \frac{\hbar}{(mk)^{1/2}} \quad (12.41)$$

Wynik dla  $\langle x \rangle$  dowodzi, że z jednakowym prawdopodobieństwem możemy znaleźć cząstkę po obu stronach  $x = 0$  (podobnie jak dla oscylatora klasycznego).

Wynik dla  $\langle x^2 \rangle$  pokazuje, że średnie wychylenie kwadratowe rośnie z  $v$ . Wzrost ten można zauważyć, porównując gęstości prawdopodobieństwa na rys. 12.20. Korelują one z klasycznymi amplitudami wahań, wzrastającymi, gdy coraz bardziej wzbudzamy oscylator.



12.20 Rozkłady prawdopodobieństwa dla pięciu najniższych stanów oscylatora harmonicznego przedstawione za pomocą głębi cieniowania. Zauważmy, że obszary największego prawdopodobieństwa (obszary o największym cieniowaniu) w miarę wzrostu  $v$  przesuwają się w kierunku punktów zwrotnych dla ruchu według praw mechaniki klasycznej

#### Przykład 12.4 Obliczanie właściwości oscylatora harmonicznego

Oblicz średnie wychylenie oscylatora w stanie o liczbie kwantowej  $v$ .

**Metoda** Do obliczenia wartości spodziewanej musimy skorzystać z unormowanych funkcji falowych. Operatorem położenia wzdłuż współrzędnej  $x$  jest mnożenie przez  $x$  (p. 11.5c). Całkę, którą otrzymamy, musimy obliczyć albo analizując jej właściwości (funkcja podcałkowa jest iloczynem funkcji parzystej i nieparzystej), albo korzystając ze wzorów w tabeli 12.1. Aby nabyć sprawności w obliczeniach tego rodzaju, zilustrujmy ten drugi sposób. Korzystamy z relacji  $x = \alpha y$ , z której wynika, że  $dx = \alpha dy$ .

**Odpowiedź** Interesująca nas całka ma postać

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x \psi_v dx \\ &= N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) x (H_v e^{-y^2/2}) dx \\ &= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) y (H_v e^{-y^2/2}) dy \\ &= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v y H_v e^{-y^2} dy \end{aligned}$$

Skorzystajmy teraz ze wzoru rekurencyjnego z tabeli 12.1 o postaci

$$y H_v = v H_{v-1} + \frac{1}{2} H_{v+1}$$



Otrzymamy wtedy

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v y H_v e^{-y^2} dy = v \int_{-\infty}^{\infty} H_{v-1} H_v e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v+1} H_v e^{-y^2} dy$$

Obie całki po prawej stronie są równe zeru (tab. 12.1), tak więc  $\langle x \rangle = 0$ .

**Zadanie 12.6** Oblicz średnie wychylenie kwadratowe  $\langle x^2 \rangle$  cząstki z jej położenia równowagi. (Zastosuj dwukrotnie wzór rekurencyjny).

[Równanie (12.41)]

Możemy teraz łatwo obliczyć średnią energię potencjalną oscylatora, tzn. wartość oczekiwaną  $V = \frac{1}{2} k x^2$ ,

$$\langle V \rangle = \langle \frac{1}{2} k x^2 \rangle = \frac{1}{2} (v + \frac{1}{2}) \hbar \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (12.42)$$

Ponieważ energia całkowita stanu o liczbie kwantowej  $v$  wynosi  $(v + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ , otrzymujemy, że

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} E_v \quad (12.43)$$

Energia całkowita jest sumą energii potencjalnej i energii kinetycznej. Otrzymujemy stąd

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} E_v \quad (12.44)$$

Wniosek, że średnia energia potencjalna i energia kinetyczna oscylatora harmonicznego są sobie równe (a stąd równe połowie energii całkowitej), jest szczególnym przypadkiem twierdzenia wirialnego:

**Jeśli energia potencjalna cząstki ma postać  $V = ax^b$ , to jej średnie energie potencjalna i kinetyczna są związane zależnością**

$$2\langle E_k \rangle = b\langle V \rangle \quad (12.45)$$

Dla oscylatora harmonicznego  $b = 2$ , więc  $\langle E_k \rangle = \langle V \rangle$ , jak otrzymano wcześniej. Twierdzenie wirialne jest kluczem pozwalającym uzyskać szereg użytecznych rezultatów; będziemy jeszcze z niego korzystać.

Oscylator można znaleźć również w obszarach wychyleń zabronionych przez mechanikę klasyczną, ponieważ  $V > E$  odpowiada ujemnej energii kinetycznej. Z kształtu funkcji falowej wynika (patrz uzasadnienie 12.2), że w najniższym stanie energetycznym mamy 8% prawdopodobieństwa znalezienia oscylatora rozciągniętego poza granice klasyczne i 8% prawdopodobieństwa znalezienia go w stanie kompresji zabronionej według praw mechaniki klasycznej. Te prawdopodobieństwa tunelowania są niezależne od stałej siłowej i masy oscylatora. Prawdopodobieństwo znalezienia oscylatora w obszarze wzbronionym przez prawa mechaniki klasycznej szybko maleje ze wzrostem  $v$  i znika całkowicie, gdy  $v$  zmierza do nieskończoności, jak można oczekiwać na podstawie zasady korespondencji. Oscylatory makroskopowe (takie jak wahadła) znajdują się w stanach o bardzo dużych liczbach kwantowych, tak więc prawdopodobieństwa znalezienia ich w obszarach zabronionych według mechaniki klasycznej są całkowicie do zaniedbania. Jednakże cząsteczki zazwyczaj znajdują się w swoich oscylacyjnych stanach podstawowych i dla nich prawdopodobieństwo to jest bardzo istotne.

Tabela 12.2\* Funkcja błędu

$z$	$\operatorname{erf} z$
0	0
0,01	0,0113
0,05	0,0564
0,10	0,1125
0,50	0,5205
1,00	0,8427
1,50	0,9661
2,0	0,9953

\*Więcej danych zamieszczono w dodatku Dane fizykochemiczne na końcu podręcznika.

## Uzasadnienie 12.2

Według praw mechaniki klasycznej punkty zwrotne  $x_{zw}$  oscylatora odpowiadają zerowej energii kinetycznej. Wtedy energia potencjalna  $\frac{1}{2}kx^2$  jest równa energii całkowitej  $E$ . Równość ta zachodzi, gdy

$$x_{zw}^2 = \frac{2E}{k} \quad x_{zw} = \pm \left(\frac{2E}{k}\right)^{1/2}$$

a energia  $E$  jest dana równaniem (12.31). Prawdopodobieństwo znalezienia oscylatora rozciągniętego poza  $x_{zw}$  jest sumą prawdopodobieństw  $\psi^2 dx$  znalezienia oscylatora w dowolnym przedziale  $dx$  leżącym pomiędzy  $x_{zw}$  a nieskończonością

$$P = \int_{x_{zw}}^{\infty} \psi_v^2 dx$$

Zmienną całkowania wyrażamy za pomocą  $y = x/\alpha$ , gdzie  $\alpha$  zdefiniowano w równaniu (12.34). Wtedy punkty zwrotne występują przy

$$y_{zw} = x_{zw}/\alpha = \left(\frac{2(v + \frac{1}{2})\hbar\omega}{\alpha^2 k}\right)^{1/2} = (2v + 1)^{1/2}$$

Dla stanu o najniższej energii ( $v = 0$ ),  $y_{zw} = 1$ , a prawdopodobieństwo

$$P = \int_{x_{zw}}^{\infty} \psi_0^2 dx = \alpha N_0^2 \int_1^{\infty} e^{-y^2} dy$$

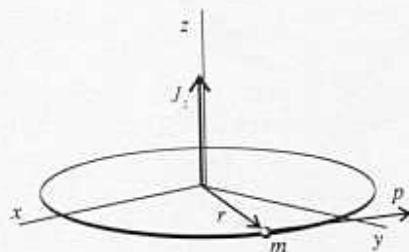
Pojawiająca się tutaj całka stanowi szczególny przypadek **funkcji błędu**,  $\operatorname{erf} z$  zdefiniowanej następująco:

$$\operatorname{erf} z = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy \quad [12.46]$$

Wartości tej funkcji są tablicowane (podobnie jak funkcji sinus i cosinus). W tabeli 12.2 podano kilka jej wartości. W interesującym nas przypadku

$$P = \frac{1}{2}(1 - \operatorname{erf} 1) = \frac{1}{2}(1 - 0,843) = 0,079$$

Otrzymaliśmy więc, że dla dużej liczby obserwacji dowolnego oscylatora w stanie  $v = 0$  7,9 procent z tej liczby znajdziemy w stanie rozciągnięcia poza granicę dozwoloną przez prawa mechaniki klasycznej. Takie samo prawdopodobieństwo otrzymamy dla oscylatora ściśniętego bardziej, niż na to pozwalają prawa mechaniki klasycznej. Całkowite prawdopodobieństwo tunelowania oscylatora do obszarów zabronionych przez prawa mechaniki klasycznej wynosi ok. 16%.



12.21 Moment pędu cząstki o masie  $m$  poruszającej się po okręgu o promieniu  $r$  w płaszczyźnie  $xy$  przedstawiony jako wektor o wartości  $pr$  prostopadły do płaszczyzny

## Ruch rotacyjny

Zagadnienia ruchu rotacyjnego podzielimy na dwie części. Pierwsza część dotyczy będzie ruchu dwuwymiarowego, natomiast część druga dotyczy będzie rotacji w trzech wymiarach. Pomocny może się również okazać opis klasyczny ruchu rotacyjnego podany w uzupełnieniu 4, szczególnie pojęcia momentu bezwładności i momentu pędu.

### 12.6 Rotacja w dwóch wymiarach

Rozważmy cząstkę o masie  $m$ , którą zmuszamy do poruszania się po drodze kołowej (promień  $r$ ) w płaszczyźnie  $xy$  (rys. 12.21). Ponieważ wszędzie  $V = 0$ , całkowita

energia jest równa energii kinetycznej. Mamy więc  $E = p^2/2m$ . Według praw mechaniki klasycznej moment pędu,  $J_z$ , wokół osi  $z$  (prostopadły do płaszczyzny  $xy$ ) wynosi  $J_z = \pm pr$ , stąd energię możemy zapisać jako  $J_z^2/2mr^2$ . Ponieważ  $mr^2$  jest momentem bezwładności  $I$ , otrzymujemy zatem

$$E = \frac{J_z^2}{2I} \quad (12.47)$$

Przekonamy się teraz, że mechanika kwantowa pozwala tylko pewne wartości momentu pędu, dlatego też zarówno moment pędu, jak i energia są kwantowane.

### a) Jakościowe uzasadnienie kwantowania rotacji

Ponieważ  $J_z = \pm pr$ , na podstawie relacji de Broglie'a,  $p = h/\lambda$ , dla momentu pędu wokół osi  $z$  mamy

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$

Przeciwnie znaki odnoszą się do ruchu w przeciwnych kierunkach. Równanie to oznacza, że im mniejsza długość fali cząstki poruszającej się po okręgu, tym większy moment pędu cząstki. Tak więc jeśli wykażemy, dlaczego długości fali są ograniczone do wartości dyskretnej, zrozumiemy, dlaczego kwantowany jest moment pędu.

Załóżmy na początku, że  $\lambda$  może przyjmować dowolne wartości. Wtedy funkcja falowa zależy od kąta azymutalnego  $\phi$  tak, jak to pokazano na rys. 12.22a. Gdy  $\phi$  rośnie powyżej  $2\pi$ , funkcja falowa zmienia się dalej, lecz gdy długość fali jest dowolna, przyjmuje różne wartości w każdym punkcie, a to jest niedopuszczalne (p. 11.4b). Dopuszczalnymi rozwiązaniami są funkcje odtwarzające się przy kolejnych obiegach kąta pełnego, tak jak na rys. 12.22b. Ponieważ tylko niektóre funkcje falowe mają tę właściwość, więc dopuszczalne są tylko niektóre wartości momentu pędu i dlatego mogą występować tylko pewne energie rotacji. Energia cząstki jest więc kwantowana. Dokładniej biorąc, dozwolonymi długościami fali są

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

gdzie  $m_l$  jest liczbą kwantową przyjmującą wartości całkowite z zerem włącznie<sup>5</sup>. Moment pędu przyjmuje więc wartości

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l \hbar}{2\pi}$$

jeśli dopuścimy, że  $m_l$  przyjmuje wartości dodatnie i ujemne. To znaczy, że

$$J_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (12.48)$$

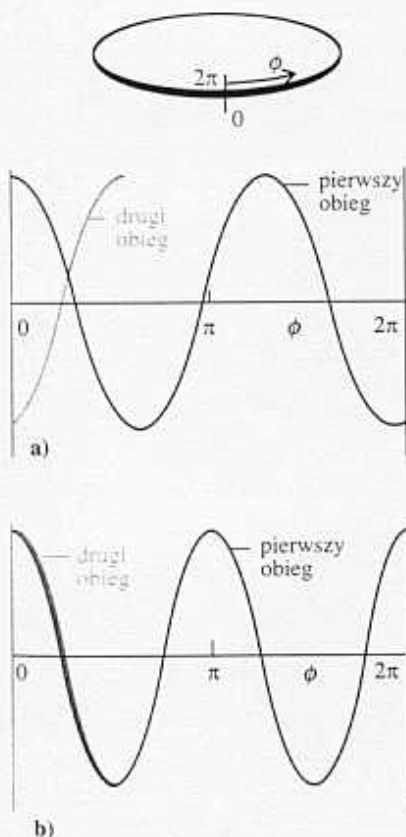
Wartości dodatnie  $m_l$  odpowiadają rotacji zgodnej ze wskazówkami zegara wokół osi  $z$  (gdy patrzymy w kierunku  $z$ , rys. 12.23), a ujemne wartości  $m_l$  odpowiadają rotacji wokół osi  $z$  w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Z kolei na podstawie równania (12.47) otrzymujemy, że energia przyjmuje wartości

$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad (12.49)$$

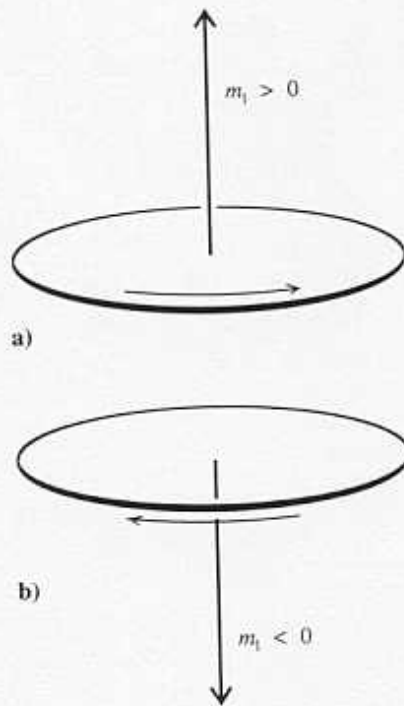
Przekonamy się wkrótce, że energiom tym odpowiadają unormowane funkcje falowe

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \quad (12.50)$$

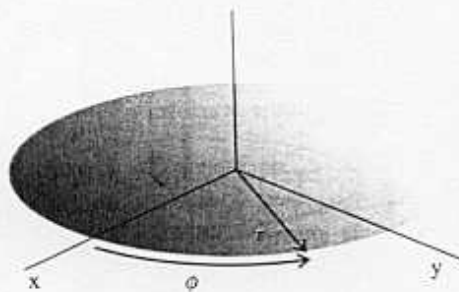
<sup>5</sup>Wartość  $m_l = 0$  odpowiada  $\lambda = \infty$ ; „fala” o nieskończonej długości ma stałą wysokość dla wszystkich wartości  $\phi$ .



12.22 Dwa rozwiązania równania Schrödingera dla cząstki na obwodzie koła. Obwód okręgu jest tutaj przedstawiony jako linia prosta, punkty  $\phi = 0$  i  $2\pi$  są tymi samymi punktami. Rozwiązanie a jest niedopuszczalne, ponieważ nie jest jednowartościowe. W dodatku w drugim obiegu interferuje z sobą destrukcyjnie, nie może się więc utrzymać. Do przyjęcia (akceptowalne) jest rozwiązanie b — jest jednowartościowe i w kolejnych obiegach odtwarza się



12.23 Moment pędu cząstki poruszającej się w płaszczyźnie może być scharakteryzowany wektorem o długości  $|m_l|$  jednostek wzdłuż osi  $z$ , którego zwrot oddaje kierunek ruchu cząstki. Kierunek jest dany przez regułę śruby prawoskrętnej



12.24 Współrzędne cylindryczne  $r$  i  $\phi$  stosowane podczas dyskusji układów o symetrii osiowej (cylindrycznej)

Funkcja falowa dla  $m_l = 0$  ma postać  $\psi_0(\phi) = 1/(2\pi)^{1/2}$ ; ma ona taką samą wartość we wszystkich punktach na okręgu.

Uzyskaliśmy szereg rezultatów dotyczących ruchu rotacyjnego, łącząc razem niektóre wielkości klasyczne i relację de Broglie'a. Postępowanie takie może być użyteczne do uzyskania ogólnego wzoru dla układu kwantowomechanicznego (a w omawianym przypadku dokładnych energii). Jednakże, aby upewnić się, czy otrzymane wzory są poprawne, i nabyć wprawy do bardziej złożonych problemów, gdzie nie wystarcza to mniej formalne podejście, musimy bezpośrednio rozwiązać równanie Schrödingera. Prawidłowe rozwiązanie opisano w uzasadnieniu 12.3.

### Uzasadnienie 12.3

Hamiltonian cząstki o masie  $m$  poruszającej się w płaszczyźnie (z potencjałem  $V = 0$ ) ma taką samą postać jak w równaniu (12.15)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

a równanie Schrödingera postać  $H\psi = E\psi$ , z funkcją falową będącą funkcją kąta  $\phi$ . Zawsze warto skorzystać ze współrzędnych odzwierciedlających pełną symetrię układu, wprowadzimy więc współrzędne  $r$  i  $\phi$  (rys. 12.24), gdzie  $x = r \cos \phi$ , a  $y = r \sin \phi$ . Wykonując standardowe przekształcenia, mamy

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (12.51)$$

Ponieważ promień drogi w naszym problemie jest ustalony, możemy opuścić pochodne względem  $r$  i hamiltonian redukuje się do

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

Automatycznie pojawił się moment bezwładności  $I = mr^2$ , możemy więc zapisać  $H$  w postaci

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \quad (12.52)$$

Równanie Schrödingera ma postać

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi \quad (12.53)$$

Unormowanymi ogólnymi rozwiązaniami równania są

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \quad m_l = \pm \frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar}$$

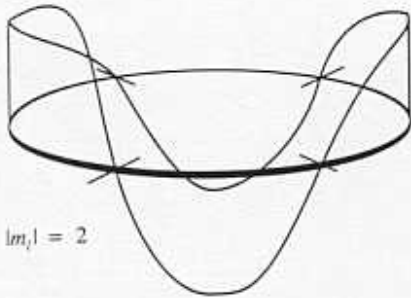
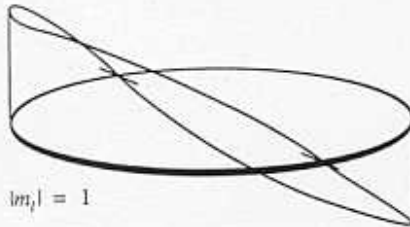
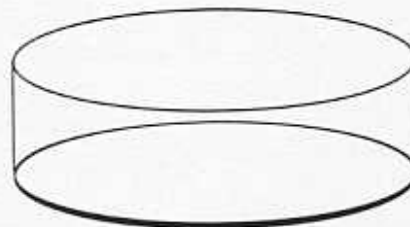
Na tym etapie wielkość  $m_l$  jest liczbą bezwymiarową. Wybieramy teraz rozwiązania dopuszczalne spośród rozwiązań ogólnych, nakładając warunek, aby funkcje falowe były funkcjami jednowartościowymi. Oznacza to, że funkcja falowa  $\psi$  musi spełniać **cykliczne warunki brzegowe** i przyjmować te same wartości w punktach oddalonych o pełny obrót:  $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$ . Podstawiając ogólne rozwiązanie do tego warunku, otrzymujemy

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \frac{e^{im_l(\phi+2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{e^{im_l\phi} e^{2im_l\pi}}{(2\pi)^{1/2}} = \psi(\phi) e^{2im_l\pi}$$

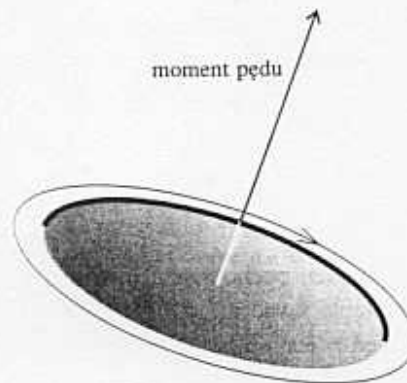
Ponieważ  $e^{i\pi} = -1$ , równanie to jest równoważne

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = (-1)^{2m_l} \psi(\phi) \quad (12.54)$$



 $|m_l| = 2$  $|m_l| = 1$  $m_l = 0$ 

12.25 Część rzeczywista funkcji falowej cząstki na okręgu. W miarę jak przechodzimy do mniejszych długości fali, wartość momentu pędu wokół osi  $z$  wzrasta w porcjach równych  $\hbar$



12.26 Zasady reprezentacji wektorowej momentu pędu: wielkość momentu pędu przedstawiana jest jako długość wektora, a orientacja ruchu w przestrzeni — jako orientacja wektora (na podstawie reguły śruby prawoskrętnej)

Wymagamy więc, aby  $(-1)^{2m_l} = 1$ , stąd  $2m_l$  musi być dodatnią lub ujemną liczbą całkowitą parzystą (z 0 włącznie). Dlatego  $m_l$  musi być liczbą całkowitą:  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

### b) Kwantowanie rotacji

Możemy podsumować dotychczasowe wnioski następująco. Energia jest kwantowana, ograniczona do wartości danych równaniem (12.49) ( $E = m_l^2 \hbar^2 / 2I$ ). Występowanie  $m_l$  w drugiej potęgce oznacza, że energia rotacji jest niezależna od kierunku rotacji (znaku  $m_l$ ), jak tego należało oczekiwać z fizycznego punktu widzenia. Innymi słowy, stany o zadanym  $|m_l|$  są podwójnie zdegenerowane, z wyjątkiem stanu  $m_l = 0$ , który nie jest zdegenerowany. Chociaż te rezultaty otrzymaliśmy dla rotacji punktu materialnego, są one słuszne dla dowolnego ciała o momencie bezwładności  $I$  zmuszonego do rotacji wokół jednej osi.

Przekonaliśmy się, że kwantowany jest moment pędu, a jego wartości są dane równaniem (12.48) ( $J_z = m_l \hbar$ ). Wzrastający moment pędu jest związany z rosnącą liczbą węzłów w częściach rzeczywistej i urojonej funkcji falowej;<sup>6</sup> długość fali maleje krokowo ze wzrostem  $|m_l|$ , tak więc pęd, z jakim cząstka porusza się wokół okręgu, wzrasta (rys. 12.25). Jak przekonamy się w następnym uzasadnieniu, te same wnioski można otrzymać formalnie, korzystając z wartości własnych obserwabli rozważanych w p. 11.5.

### Uzasadnienie 12.4

Dyskutując ruch translacyjny w jednym wymiarze, przekonaliśmy się, że przeciwnie znaki w funkcjach falowych  $e^{ikx}$  i  $e^{-ikx}$  odpowiadają przeciwnym kierunkom poruszania się, a pęd cząstki jest dany jako wartość własna operatora pędu. Podobne wnioski można otrzymać i w omawianym przypadku, ale tu są nam potrzebne wartości własne operatora momentu pędu. W mechanice klasycznej orbitalny moment pędu wokół osi  $z$  definiujemy następująco:<sup>7</sup>

$$l_z = xp_y - yp_x \quad [12.55]$$

gdzie  $p_x$  jest składową momentu pędu równoległą do osi  $x$ , a  $p_y$  składową równoległą do osi  $y$ . Operatory dwóch składowych pędu dane są równaniem (11.32), tak więc operator momentu pędu wokół osi  $z$  oznaczany jako  $\hat{l}_z$  ma postać

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad [12.56]$$

We współrzędnych  $r$  i  $\phi$  równanie upraszcza się do

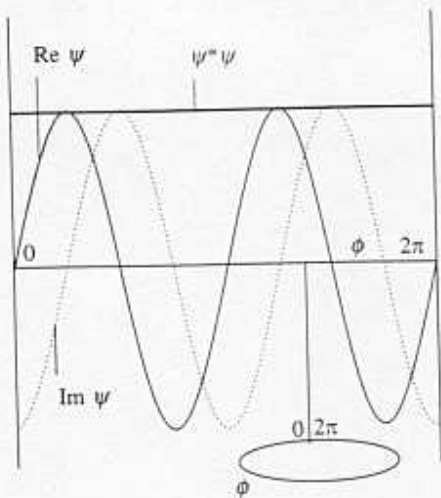
$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (12.57)$$

Mając operator momentu pędu, możemy sprawdzić funkcje falowe dane równaniem (12.50). Pomijając stałą normalizacyjną, otrzymujemy

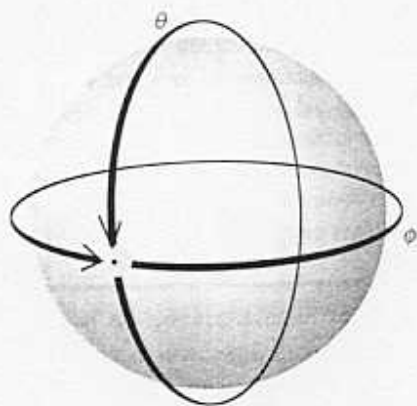
$$\hat{l}_z \psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi_{m_l}}{d\phi} = im_l \frac{\hbar}{i} e^{im_l \phi} = m_l \hbar \psi_{m_l} \quad (12.58)$$

<sup>6</sup>Zespolona funkcja  $e^{im_l \phi}$  nie ma węzłów; może jednak być zapisana jako  $\cos m_l \phi + i \sin m_l \phi$ , a składowe rzeczywista ( $\cos m_l \phi$ ) i urojona ( $\sin m_l \phi$ ) mają węzły.

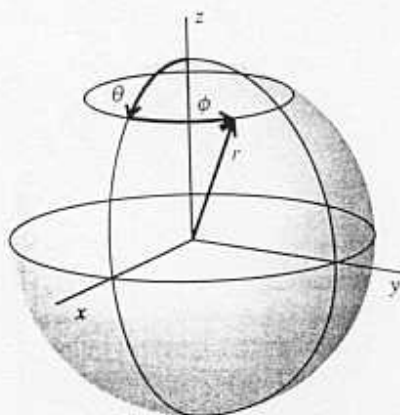
<sup>7</sup>Moment pędu w trzech wymiarach jest zdefiniowany jako  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ; aby otrzymać równanie (12.55), rozwiń iloczyn wektorowy i zidentyfikuj składową  $z$ -ową.



12.27 Gęstość prawdopodobieństwa dla cząstki w ściśle określonym stanie momentu pędu jest jednorodna; prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w dowolnym położeniu na okręgu jest jednakowe



12.28 Funkcja falowa cząstki na powierzchni kuli musi spełnić dwa cykliczne warunki brzegowe; wymaganie to prowadzi do dwóch liczb kwantowych charakteryzujących moment pędu



12.29 Współrzędne sferyczne. Dla cząstki poruszającej się po powierzchni kuli promień  $r$  jest stały,  $V = 0$ . Funkcja falowa jest więc funkcją kąta  $\theta$  i azymutu  $\phi$  (rys. 12.29), zapisujemy ją jako  $\psi(\theta, \phi)$ . Równanie Schrödingera przybiera postać

Otrzymaliśmy, że  $\psi_{m_l}$  jest funkcją własną  $\hat{L}_z$  i odpowiada jej moment pędu  $m_l \hbar$ . Gdy  $m_l$  jest dodatnie, moment pędu jest dodatni (zgodny z ruchem wskazówek zegara, gdy patrzymy od dołu); gdy  $m_l$  jest ujemne, moment pędu jest ujemny (przeciwny do ruchu wskazówek zegara, gdy patrzymy od dołu). Od tych cech wywodzi się **reprezentacja wektorowa** momentu pędu, w której wielkość jest reprezentowana za pomocą długości wektora, a kierunek ruchu za pomocą orientacji (rys. 12.26).

Lokalizację cząstki w stanie określonym funkcją falową w równaniu otrzymamy, obliczając gęstość prawdopodobieństwa

$$\psi_{m_l}^* \psi_{m_l} = \left( \frac{e^{-im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right)^* \left( \frac{e^{im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right) = \left( \frac{e^{-im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right) \left( \frac{e^{im_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}} \right) = \frac{1}{2\pi} \quad (12.59)$$

Ponieważ gęstość prawdopodobieństwa jest niezależna od  $\phi$ , prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek na okręgu jest niezależne od  $\phi$  (rys. 12.27). Dlatego położenie cząstki jest całkowicie nieokreślone, a znajomość dokładnego momentu pędu eliminuje możliwość lokalizacji cząstki. Moment pędu i kąt stanowią parę obserwabli komplementarnych (w sensie określonym w p. 11.5e), a niemożliwość określenia ich jednocześnie z dowolną dokładnością jest innym przykładem zasady nieoznaczoności.

## 12.7 Rotacja w trzech wymiarach

Rozważmy teraz cząstkę o masie  $m$ , poruszającą się po powierzchni kuli o promieniu  $r$ . Będziemy potrzebować wyników tych rozważań, gdy przejdziemy do opisu stanu elektronów w atomach (rozdział 13) i rotacji cząsteczek (rozdział 16). To drugie zastosowanie wynika z możliwości przedstawienia rotacji bryły sztywnej o momencie bezwładności  $I$  za pomocą pojedynczego punktu materialnego o masie  $m$  rotującego z promieniem  $r$  takim, że  $I = mr^2$ . Warunek, że funkcje falowe powinny się pokrywać na drogach przechodzących przez bieguny oprócz drogi wokół równika kuli otaczającej punkt centralny, daje drugi cykliczny warunek brzegowy, a stąd drugą liczbę kwantową (rys. 12.28).

### a) Równanie Schrödingera

Hamiltonian dla ruchu w trzech wymiarach (tab. 11.1) ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (12.60)$$

Symbol  $\nabla^2$ , dający skrócony zapis sumy trzech drugich pochodnych, nosi nazwę **laplasjanu**, a czytany jest jako „del kwadrat” lub „nabla kwadrat”. Dla cząstki poruszającej się swobodnie po powierzchni kuli promień  $r$  jest stały,  $V = 0$ . Funkcja falowa jest więc funkcją kąta  $\theta$  i azymutu  $\phi$  (rys. 12.29), zapisujemy ją jako  $\psi(\theta, \phi)$ . Równanie Schrödingera przybiera postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (12.61)$$

Równanie to, będące równaniem różniczkowym cząstkowym, można uprościć metodą rozdzielania zmiennych, wyrażając funkcję falową (dla stałego  $r$ ) za pomocą

iloczynu

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{12.62}$$

gdzie  $\Theta$  jest funkcją tylko  $\theta$ , a  $\Phi$  jest funkcją tylko  $\phi$ .

**Uzasadnienie 12.5**

Laplasjan we współrzędnych sferycznych ma postać

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \tag{12.63}$$

gdzie legendrian  $\Lambda^2$  jest dany następująco:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{12.64}$$

Ponieważ promień  $r$  jest stały, możemy pominąć tę część laplasjanu, która zawiera operację różniczkowania względem  $r$ , i zapisać równanie Schrödingera następująco:

$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

lub

$$\Lambda^2 \psi = -\varepsilon \psi \quad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

gdzie  $I = mr^2$ . Aby sprawdzić separowalność równania, podstawiamy  $\psi = \Theta\Phi$

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} = -\varepsilon \Theta \Phi$$

Skorzystaliśmy z tego, że  $\Theta$  i  $\Phi$  są funkcjami jednej zmiennej i pochodne cząstkowe są wtedy zwykłymi pochodnymi. Podzielenie równania przez  $\Theta\Phi$  i pomnożenie przez  $\sin^2 \theta$  daje

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} = -\varepsilon \sin^2 \theta$$

Pierwszy człon z lewej strony równania zależy tylko od  $\phi$ , a pozostałe dwa człony tylko od  $\theta$ . Podobną sytuację spotkaliśmy, dyskutując problem cząstki w dwuwymiarowym pudle (uzasadnienie 12.1). Na podstawie takiej samej argumentacji możemy dokonać separacji pełnego równania. Przyrównując pierwszy człon do stałej  $-m_l^2$  (stała wybrana z myślą o dalszych zastosowaniach), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} &= -m_l^2 \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \varepsilon \sin^2 \theta &= m_l^2 \end{aligned}$$

Pierwsze z tych dwóch równań jest takie samo jak w uzasadnieniu 12.3 i ma rozwiązania dane równaniem (12.50). Drugie równanie jest trudniejsze do rozwiązania, a jego rozwiązaniem są stowarzyszone funkcje Legendre'a. Cykliczne warunki brzegowe dotyczące  $\theta$ , wyznaczające dopuszczalne rozwiązania, dają drugą liczbę kwantową  $l$ . Występowanie liczby kwantowej  $m_l$  w drugim równaniu, jak zobaczymy dalej, powoduje ograniczenie przez  $l$  dopuszczalnych wartości  $m_l$ .

**Tabela 12.3** Sferyczne funkcje harmoniczne  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}$
0	0	$(\frac{1}{4\pi})^{1/2}$
1	0	$(\frac{3}{4\pi})^{1/2} \cos \theta$
	$\pm 1$	$\mp (\frac{3}{8\pi})^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(\frac{5}{16\pi})^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$\mp (\frac{15}{8\pi})^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$(\frac{15}{32\pi})^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$(\frac{7}{16\pi})^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$\mp (\frac{21}{64\pi})^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$(\frac{105}{32\pi})^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
	$\pm 3$	$\mp (\frac{35}{64\pi})^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

\*Normalizacja i ortogonalność:

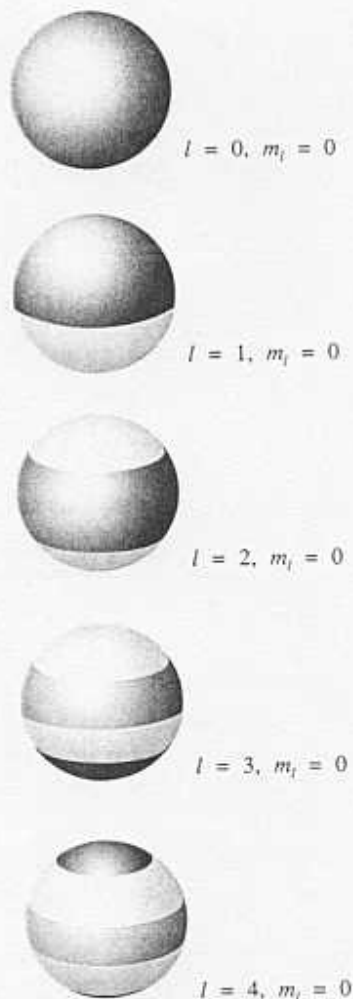
$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l',m_l'}^* Y_{l,m_l} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l',l} \delta_{m_l',m_l}$$

Potrójna całka:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l',m_l'}^* Y_{l',m_l'} Y_{l,m_l} \sin \theta d\theta d\phi = 0$$

chyba że  $m_l' = m_l + m_l'$  i  $l', l', l$  mogą utworzyć trójkąt.

Jak wspomniano w uzasadnieniu, rozwiązanie równania Schrödingera daje fizycznie akceptowalne funkcje falowe scharakteryzowane dwiema liczbami kwantowymi  $l$



12.30 Przedstawienie funkcji falowej cząstki na powierzchni kuli. Zauważmy, że w miarę jak wzrasta  $l$ , rośnie liczba węzłów. Pokazane funkcje odpowiadają  $m_l = 0$ . Nie ma węzłów na obwodzie wokół osi  $z$

i  $m_l$  o wartościach

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m_l = l, l-1, \dots, -l \quad (12.65)$$

Zauważmy, że liczba kwantowa  $l$  jest liczbą nieujemną oraz że dla danej liczby kwantowej  $l$  mamy  $2l+1$  możliwych wartości  $m_l$ . Unormowane funkcje falowe są zwykle oznaczane jako  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  i noszą nazwę **sferycznych funkcji harmonicznych** (sferycznych harmonik). Wybrane funkcje sferyczne podano w tabeli 12.3, ich amplitudy na różnych obszarach powierzchni kuli pokazano na rys. 12.30.

Na podstawie rozwiązania równania Schrödingera otrzymujemy energię cząstki ograniczoną do wartości

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (12.66)$$

Energia jest kwantowana i niezależna od  $m_l$ . Ponieważ mamy  $2l+1$  różnych funkcji falowych (jedna dla każdej wartości  $m_l$ ) należących do tej samej wartości  $l$ , zatem poziom o liczbie kwantowej  $l$  jest  $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowany.

### b) Moment pędu

W mechanice klasycznej energia rotującej cząstki dana jest wyrażeniem  $E = J^2/2I$  (patrz uzupełnienie 4). Porównując ten wzór z równaniem (12.66), otrzymujemy, że wielkości momentu pędu są ograniczone do wartości

$$\text{moment pędu} = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (12.67a)$$

Poprzednio przekonaliśmy się (rozważając rotację w płaszczyźnie), że kwantowany jest moment pędu wokół osi  $z$  i przyjmuje on wartości

$$z\text{-owa składowa momentu pędu} = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l \quad (12.67b)$$

Funkcje falowe  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  (ich części rzeczywiste i urojone) charakteryzują się tym, że ze wzrostem  $l$  rośnie liczba linii węzłowych funkcji falowych (położeń, w których  $\psi$  przechodzi przez 0). Cecha ta odzwierciedla fakt, że większym momentom pędu odpowiadają wyższe energie, a stąd bardziej pofalowana jest funkcja falowa. Możemy się również przekonać, że stany odpowiadające wyższym składowym  $z$ -owym momentu pędu charakteryzują się większą liczbą linii węzłowych, które przecinają równik; większa energia związana jest wtedy z ruchem równoległym do równika, a krzywizna funkcji falowej jest w tym kierunku największa.

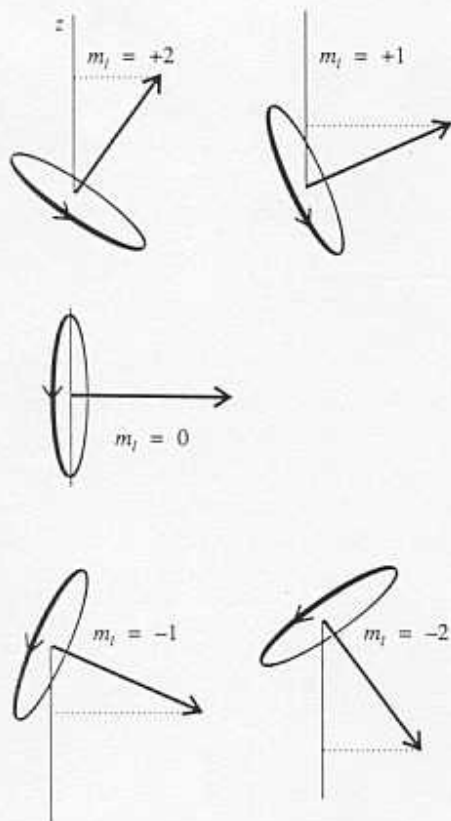
### Przykład objaśniający

Moment bezwładności cząsteczki  $\text{H}_2$  wynosi  $4,603 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ . Otrzymujemy stąd

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{2 \cdot (4,603 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2)} = 1,208 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

czyli 1,208 zJ (gdzie z jest użytecznym skrótem dla zepto oznaczającym  $10^{-21}$ ). Energia ta jest równoważna  $0,727 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Kilka najniższych poziomów rotacyjnych ma więc energie 0 ( $l = 0$ ), 2,416 zJ ( $l = 1$ ), 7,248 zJ ( $l = 2$ ) i 14,496 zJ ( $l = 3$ ). Degeneracje tych poziomów wynoszą odpowiednio 1, 3, 5 i 7 ( $2l+1$ ), a wartości momentu pędu cząsteczki wynoszą 0,  $2^{1/2}\hbar$ ,  $6^{1/2}\hbar$  i  $(12)^{1/2}\hbar$  (na podstawie wzoru (12.67a)).





12.31 Dozwolone orientacje momentu pędu dla  $l = 2$ . Przekonamy się wkrótce, że reprezentacja ta jest zbyt szczegółowa, ponieważ nie może być określona azymutalna orientacja wektora (kąt wokół osi  $z$ )

**Zadanie 12.7** Powtórz obliczenia dla cząsteczki deuteru (ta sama długość wiązania w przybliżeniu dwukrotnie większa masa).

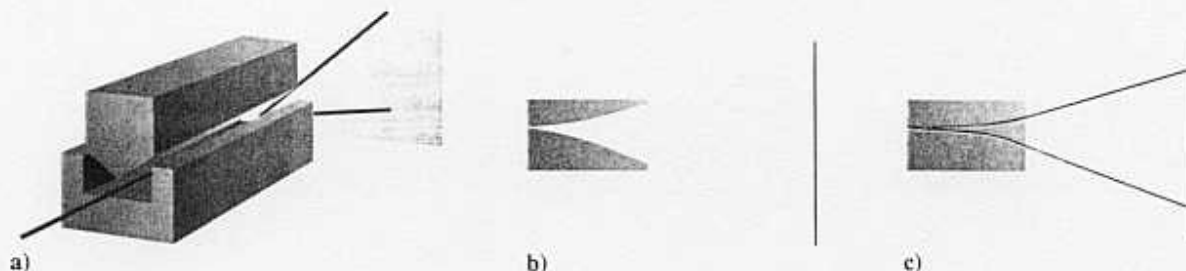
[Energie dwukrotnie mniejsze, te same wartości momentu pędu i taka sama liczba składowych]

### c) Kwantowanie przestrzenne

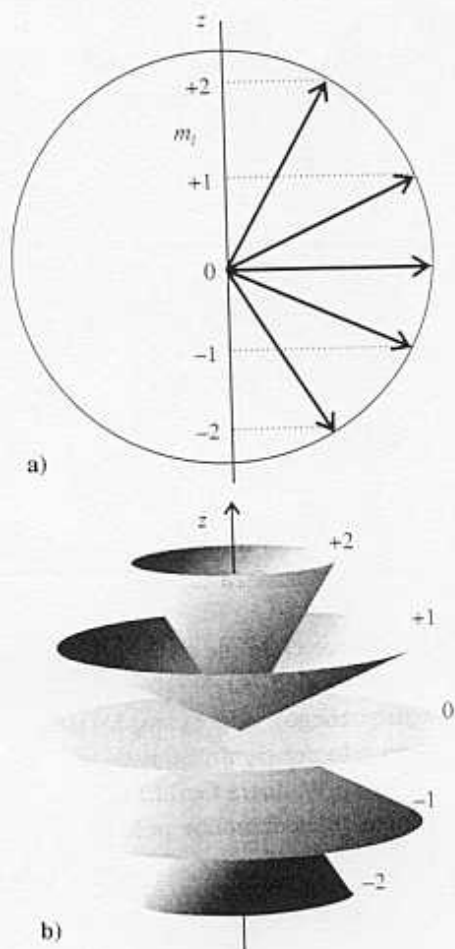
Ograniczenie  $m_l$  do wartości  $l, l - 1, \dots, -l$  dla zadanej wartości  $l$  oznacza, że składowa momentu pędu wokół osi  $z$  może przyjmować  $2l + 1$  wartości. Jeśli przedstawimy moment pędu jako wektor o długości proporcjonalnej do jego wartości (długość  $\{l(l+1)\}^{1/2}$  jednostek), to dla prawidłowego przedstawienia składowej momentu pędu wektor musi być zorientowany w ten sposób, aby jego rzut na oś  $z$  wynosił  $m_l$  jednostek. W ujęciu klasycznym oznacza to, że płaszczyzna, w której rotuje cząstka, może przyjmować tylko dyskretny zbiór orientacji (rys. 12.31). Oznacza to, że orientacja rotującego ciała jest kwantowana.

Kwantowomechaniczny wynik stwierdzający, że rotujące ciało nie może przyjmować dowolnej orientacji względem wybranej osi (na przykład osi określonej przez kierunek przyłożonego pola elektrycznego lub magnetycznego), nosi nazwę **kwantowania przestrzennego**. Kwantowanie przestrzenne zostało potwierdzone w doświadczeniach wykonanych po raz pierwszy przez Otto Sterna i Walthera Gerlacha w roku 1921, na wiązkach atomów srebra przechodzących przez niejednorodne pole magnetyczne (rys. 12.32). Pomysł doświadczenia polegał na tym, że wirujące obdarzone ładunkiem ciało zachowuje się jak magnes i oddziałuje z przyłożonym polem. Według praw mechaniki klasycznej orientacja momentu pędu może być dowolna, a odpowiadający mu magnes może mieć dowolny kierunek. Ponieważ kierunek, w którym magnes jest unoszony w niejednorodnym polu magnetycznym, zależy od orientacji magnesu, można oczekiwać, że atomy po przejściu przez obszar, gdzie działa pole magnetyczne, pojawią się w postaci szerokiego pasma. Natomiast według praw mechaniki kwantowej, ze względu na kwantowanie momentu pędu, odpowiadające mu magnesy przyjmują dyskretny zbiór orientacji, należy zatem oczekiwać kilku ostrych pasm.

Na podstawie pierwszych doświadczeń Sterna i Gerlacha wydawało się, że potwierdzone zostało przewidywanie klasyczne. Utrudnieniem w doświadczeniach były zderzenia atomów w wiązkę, prowadzące do rozmycia pasm. W powtórzonych doświadczeniach z wiązkami o bardzo małym natężeniu (wtedy zdarzenia zachodzą rzadziej) Stern i Gerlach zaobserwowali dyskretnie plamki potwierdzające przewidywania kwantowe.



12.32 Doświadczenie Sterna-Gerlacha. a) Magnes wytwarza pole niejednorodne. b) Wynik oczekiwany na podstawie praw mechaniki klasycznej. c) Wynik otrzymany dla atomów srebra



12.33 a) Podsumowanie sytuacji przedstawionej na rys. 12.31. Ponieważ nieokreślony jest kąt azymutalny wektora (wokół osi  $z$ ), lepiej można zobrazować sytuację, posługując się przedstawieniem b, gdzie każdy wektor leży na poboczniczy stożka, z nieokreślonym kątem azymutalnym na tym stożku

#### d) Model wektorowy

W prowadzonej dotąd dyskusji zajmowaliśmy się składową  $z$ -ową momentu pędu (rzut na dowolnie wybraną oś, którą zwyczajowo oznaczamy jako oś  $z$ ), a nie mówiliśmy nic o składowych  $x$  i  $y$  (składowe w kierunkach dwóch osi prostopadłych do  $z$ ). Powód pominięcia polega na tym, że operatory trzech składowych wzajemnie nie komutują (p. 11.5e), a zasada nieoznaczoności nie pozwala na jednoczesne dokładne podanie więcej niż jednej składowej (chyba że  $l = 0$ ). Dlatego, jeśli znamy  $l_z$ , to nie możemy przypisać wartości pozostałym dwóm składowym. Stąd też ilustracje, takie jak na rys. 12.31 lub rys. 12.33a, dają fałszywe wyobrażenie stanu układu, ponieważ sugerują określone wartości składowych  $x$  i  $y$ . Prawidłowy rysunek musi odzwierciedlać niemożność podania  $l_x$  i  $l_y$ , gdy znana jest składowa  $l_z$ .

Model wektorowy momentu pędu korzysta z podstawienia takiego, jak na rys. 12.33b. Wykreślone są stożki o bokach o długości  $\{l(l+1)\}^{1/2}$  jednostek reprezentującej wartość momentu pędu. Każdy stożek ma określony rzut na oś  $z$  ( $m_l$  jednostek) przedstawiający dokładną wartość  $l_z$  dla układu. Natomiast rzuty  $l_x$  i  $l_y$  są nieokreślone. Wektor reprezentujący stan momentu pędu znajduje się zatem na poboczniczy stożka. Na tym etapie nie powinniśmy przyjmować, że wektor przemieszcza się wokół stożka; ten aspekt modelu dodamy później.

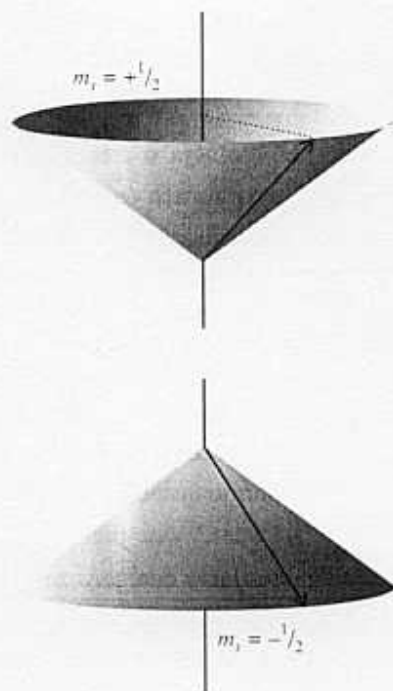
### 12.8 Spin

Stern i Gerlach zaobserwowali w swoim doświadczeniu dwa pasma dla atomów srebra. Obserwacja ta wydaje się sprzeczna z przewidywaniami mechaniki kwantowej, ponieważ moment pędu o liczbie kwantowej  $l$  ma  $2l+1$  orientacji. Może on być równy 2 tylko wtedy, gdy  $l = 1/2$ , a to nie zgadza się z wnioskiem, że  $l$  musi być liczbą całkowitą. W doświadczeniu tym nie jest obserwowany moment pędu pochodzenia orbitalnego (związany z ruchem elektronu wokół jądra atomowego), lecz moment pędu związany z ruchem elektronu wokół własnej osi. Ten wewnętrzny moment pędu elektronu nosi nazwę **spinu**.

Spin elektronu nie musi spełniać tych samych warunków brzegowych, jak dla cząstki krążącej wokół punktu centralnego. Liczba kwantowa spinowego momentu pędu wynika z innych ograniczeń. Aby odróżnić spinowy moment pędu od orbitalnego momentu pędu, używamy liczby kwantowej  $s$  (zamiast  $l$ ; podobnie jak  $l$ ,  $s$  jest liczbą nieujemną) oraz  $m_s$  dla jego rzutu na kierunek osi  $z$ . Wielkość spinowego momentu pędu jest równa  $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$ , a składowa  $m_s\hbar$  przyjmować może  $2s+1$  wartości

$$m_s = s, s-1, \dots, -s \quad (12.68)$$

Szczegółowa analiza spinu cząstki jest bardzo złożona (wymaga rozważań relatywistycznych) i pokazuje, że właściwość ta nie powinna być wiązana z rzeczywistym ruchem obrotowym cząstki. Jednakże wyobrażenie takie może być użyteczne, jeśli korzysta się z niego rozsądnie. Okazuje się, że dla elektronu dopuszczalna jest tylko jedna wartość  $s$ , mianowicie  $s = 1/2$ , a odpowiadająca jej wartość momentu pędu wynosi  $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}\hbar = 0,866\hbar$ . Ten spinowy moment pędu jest wewnętrzną właściwością elektronu, tak jak jego masa spoczynkowa i ładunek, a każdy elektron ma dokładnie taki sam spin; nie można zmienić wielkości spinowego momentu pędu elektronu. Spin może przyjmować  $2s+1 = 2$  różne orientacje (rys. 12.34). Jedna orientacja odpowiada  $m_s = +1/2$  (ten stan często oznaczamy jako  $\alpha$  lub  $\uparrow$ ), a druga orientacja odpowiada  $m_s = -1/2$  (ten stan oznaczamy jako  $\beta$  lub  $\downarrow$ ).



12.34 Spin elektronu ( $s = \frac{1}{2}$ ) może przyjmować tylko dwie orientacje względem wybranej osi. Elektron  $\alpha$  (u góry) odpowiada  $m_s = +\frac{1}{2}$ , a elektron  $\beta$  (u dołu) jest elektronem z  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Wektor reprezentujący wielkość spinowego momentu pędu tworzy z osią z kąt  $55^\circ$  (dokładniej kąt  $\arccos(1/3^{1/2})$ )

Wynik doświadczenia Sterna–Gerlacha można uzasadnić, przyjmując, że każdy atom Ag ma moment pędu pochodzący od spinu pojedynczego elektronu, dwa zgrupowania atomów odpowiadają dwu orientacjom spinu. Dlaczego atomy zachowują się w ten sposób, wyjaśnimy w rozdziale 13.<sup>8</sup>

Podobnie jak elektron, inne cząstki elementarne mają charakterystyczny, stały spinowy moment pędu. Na przykład protony i neutrony są cząstkami o spinie  $\frac{1}{2}$  (tzn.  $s = \frac{1}{2}$ ) i związanym z nim momentem pędu  $(\frac{3}{4})^{1/2}\hbar$ . Ponieważ masy protonu i neutronu są znacznie większe od masy elektronu, a wszystkie mają ten sam spinowy moment pędu, w ujęciu klasycznym dwie cięższe cząstki wirowałyby wolniej niż elektron. Niektóre cząstki elementarne mają moment pędu o wartości  $2^{1/2}\hbar$  ( $s = 1$ ). Cząstkami o spinie 1 są niektóre mezony (oraz niektóre jądra atomowe), lecz w naszych dalszych rozważaniach najważniejszą cząstką o spinie 1 będzie foton.<sup>9</sup> O ważności spinu fotonu przekonamy się w następnym rozdziale.

Cząstki o połówkowym spinie są **fermionami**, a cząstki o całkowitym spinie (z zerem włącznie) są **bozonami**. Tak więc elektrony i protony są fermionami, a fotony są bozonami. Fundamentalną cechą przyrody jest to, że wszystkie cząstki odpowiedzialne za siły, które wiążą wzajemnie fermiony, są bozonami. (Na przykład fotony przenoszą oddziaływania elektromagnetyczne, które wiążą cząstki naładowane elektrycznie). Materia jest zbiorowiskiem fermionów utrzymywanych razem przez siły przenoszone przez bozony.

Tabela 12.4 Moment pędu

Liczby kwantowe:

orbitalna liczba kwantowa  $l = 0, 1, 2, \dots$

orbitalna magnetyczna liczba kwantowa  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

spinowa liczba kwantowa  $s = 1/2$

spinowa magnetyczna liczba kwantowa  $m_s = \pm 1/2$

Ogólnie:

liczba kwantowa momentu pędu  $j$

magnetyczna liczba kwantowa momentu pędu  $m_j$

Wartość momentu pędu równa jest  $\{j(j+1)\}^{1/2}\hbar$ , a jego składowej z-owej wynosi  $m_j\hbar$ , przy czym jest  $2j+1$  wartości  $j, j-1, \dots, -j$ .

Całkowity moment pędu układu złożonego omówiony jest w p. 13.8.

Otrzymane przez nas właściwości momentu pędu zostały zestawione w tabeli 12.4. Jak zaznaczono w tabeli, używamy liczb kwantowych  $l$  i  $m_l$  w odniesieniu do orbitalnego momentu pędu (krążenie po orbicie przestrzennej); używamy  $s$  i  $m_s$  w odniesieniu do spinowego momentu pędu (wewnętrzny moment pędu); używamy  $j$  i  $m_j$  dla każdego z nich (lub, w pewnych okolicznościach, które zostaną opisane w rozdziale 13, kombinacji momentów pędu orbitalnego i spinowego).

<sup>8</sup>Jak wiadomo z kursu podstaw chemii, konfiguracja stanu podstawowego atomu srebra to  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ , z jednym niesparowanym elektronem poza zamkniętą powłoką.

<sup>9</sup>Foton ma zerową masę spoczynkową, zerowy ładunek, energię  $h\nu$ , pęd  $h/\lambda$  lub  $h\nu/c$ , wewnętrzny moment pędu  $2^{1/2}\hbar$  i porusza się z prędkością  $c$ .

## Lista pojęć kluczowych

### Ruch translacyjny

#### 12.1 Cząstka w pudle

- cząstka w pudle
- nieskończona prostokątna studnia
- warunki brzegowe
- liczba kwantowa
- energia punktu zerowego (12.9)
- zasada korespondencji
- ortogonalność (12.12a)
- notacja Diraca, braket (12.12b, 12.39)
- delta Kroneckera
- poziomy energetyczne (12.7)
- funkcje falowe (12.7)

### 12.2 Ruch w dwóch wymiarach

- metoda separacji zmiennych
- degeneracja

### 12.3 Tunelowanie

- tunelowanie
- prawdopodobieństwo transmisji

### Ruch oscylacyjny

- ruch harmoniczny
- stała siłowa
- potencjał paraboliczny

### 12.4 Poziomy energetyczne

- poziomy energetyczne (12.31)
- funkcje falowe (12.34)

### 12.5 Funkcja falowa

- element macierzowy
- funkcja Gaussa
- wielomian Hermite'a
- twierdzenie wirialne (12.45)
- funkcja błędu (12.46)

### Ruch rotacyjny

#### 12.6 Rotacja w dwóch wymiarach

- cykliczne warunki brzegowe
- reprezentacja wektorowa
- poziomy energetyczne (12.48)
- funkcje falowe (12.50)

### 12.7 Rotacja w trzech wymiarach

- laplasjan (12.60)
- wysokość
- azymut
- stowarzyszone funkcje Legendre'a
- sferyczne funkcje harmoniczne
- kwantowanie przestrzenne
- poziomy energetyczne (12.66)

### 12.8 Spin

- spin
- fermion
- bozon

## Literatura uzupełniająca

### Bibliografia ogólna

- G.L. Breneman, The two-dimensional particle in a box, *J. Chem. Educ.*, **67**, 866 (1990).
- H.F. Blanck, Introduction to a quantum mechanical harmonic oscillator using a modified particle-in-a-box problem, *J. Chem. Educ.*, **69**, 98 (1992).
- K. Volkamer, M.W. Lerom, More about the particle-in-a-box system: the confinement of matter and the wave-particle duality, *J. Chem. Educ.*, **69**, 100 (1992).
- C.A. Hollingsworth, Accidental degeneracies of the particle in a box, *J. Chem. Educ.*, **67**, 999 (1990).
- W.-K. Li, S.M. Blinder, Particle in an equilateral triangle: exact solution of a nonseparable problem, *J. Chem. Educ.*, **64**, 130 (1987).
- T. McDermott, G. Henderson, Spherical harmonics in a cartesian frame, *J. Chem. Educ.*, **67**, 915 (1990).
- K.V. Mikkelsen, M.A. Ratner, Electron tunneling in solid-state electron-transfer reactions, *Chem. Rev.*, **87**, 113 (1987).
- Y.Q. Liang, H. Zhang, Y.X. Dardenne, Momentum distributions for a particle in a box, *J. Chem. Educ.*, **72**, 148 (1995).

G.I. Gellene, Resonant states of a one-dimensional piecewise constant potential, *J. Chem. Educ.*, **72**, 1015 (1995).

### Bibliografia szczegółowa i źródła danych

- 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.
- P.J.E. Peebles, *Quantum mechanics*, Princeton University Press, Princeton 1992.
- G.C. Schatz, M.A. Ratner, *Quantum mechanics in chemistry*, Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead 1993.
- J.P. Lowe, *Quantum chemistry*, Academic Press, San Diego 1993.
- R.E. Christofferson, *Basic principles and techniques of molecular quantum mechanics*, Springer, New York 1989.
- D.A. McQuarrie, *Quantum chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1983.
- L. Pauling, E.B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York 1935.