ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Τίτλος Μαθήματος: Μοριακή Κβαντική Χημεία

Ενότητα 10: Ερμηνεία Κυματοσυναρτήσεως

Αριστείδης Μαυρίδης

Τμήμα Χημείας

1. Ερμηνεία Κυματοσυναρτήσεως

Σε προηγούμενο μάθημα αναφερθήκαμε στην πιθανοτική ερμηνεία της $|\Psi|^2$ η οποία συνδέεται με τη σχέση

$$|\alpha,t_0;t\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \Psi_\alpha(\mathbf{x}',t_0;t) \tag{1}$$

ότι δηλαδή οι ποσότητες $\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle$ θεωρούνται συντελεστές αναπτύξεως του $|\alpha,t_0;t\rangle$ ως προς το πλήρες σύνολο $\{|\mathbf{x}'\rangle\}$. Η ποσότης

$$\rho(\mathbf{x}',t) = |\Psi(\mathbf{x}',t)|^2 = |\langle\mathbf{x}'|\alpha,t_0;t\rangle|^2 \tag{2}$$

είναι η <u>πιθανοτική πυκνότητα</u> στην κυματική μηχανική. Η πιθανότητα να καταγράψουμε θετικό αποτέλεσμα (π.χ. παρουσία σωματιδίου) στο διαφορικό όγκο d^3x' τη χρονική στιγμή t, είναι $\rho(\mathbf{x}',t)d^3x'$

Στο υπόλοιπο της παραγράφου αυτής χρησιμοποιούμε $\mathbf{x}$ αντί $\mathbf{x}'$, καθώς δεν εμφανίζεται ο τελεστής θέσεως $\hat{\mathbf{x}}$. Μέσω της χρονικώς εξηρτημένης εξίσωσης Schrödinger αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{J} = 0 \tag{3}$$

Η (3) ονομάζεται εξίσωσις συνεχείας (κλασσική υδροδυναμική), όπου: $\rho(\mathbf{x},t) = |\Psi(\mathbf{x},t)|^2$ και

$$\mathbf{J}(\mathbf{x},t) = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\Psi^*\nabla\Psi - (\nabla\Psi)^*\Psi\right] = \frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}\left(\Psi^*\nabla\Psi\right) \tag{4}$$

Η απόδειξη της (4) βασίζεται στο ότι το $V(\mathbf{x})$ είναι πραγματικό ή ότι $\hat{V}(\mathbf{x})^\dagger = \hat{V}(\mathbf{x})$, άρα έχουμε διατήρηση της πιθανότητας. Μιγαδικά δυναμικά ερμηνεύουν φαινομενολογικώς την εξαφάνιση σωματιδίων στα φαινόμενα σκεδάσεως (πχ νουκλεονίων από πυρήνες)

Η πιθανοτική ροή $\mathbf{J}$ (ως «ροή»), πρέπει να συνδέεται με την ορμή $\hat{\mathbf{p}}$. Όντως εάν ολοκληρώσουμε το $\mathbf{J}$ ως προς όλο τον χώρο, παίρνουμε

$$\int d^3x \mathbf{J}(\mathbf{x},t) = \int d^3x\left(-\frac{i\hbar}{2m}\right)\left[\Psi^*(\mathbf{x},t)\nabla\Psi(\mathbf{x},t) - (\nabla\Psi(\mathbf{x},t))^*\Psi(\mathbf{x},t)\right] =$$

$$= \frac{1}{2m}\int d^3x\left[\Psi^*(\mathbf{x},t)\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\mathbf{x},t) + \left(-\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\mathbf{x},t)\right)^*\Psi(\mathbf{x},t)\right] = \int d^3x\left[\Psi^*(\mathbf{x},t)\frac{1}{m}\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi(\mathbf{x},t)\right]$$

Άρα

$$\int d^3x \mathbf{J}(\mathbf{x},t) = \frac{\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle (t)}{m} \tag{5}$$

Αυτό συμβαίνει διότι ο $-\frac{\hbar}{i}\nabla$ είναι αντι-Ερμιτειανός τελεστής.

Όπως ήδη ελέχθη η (3) είναι η εξίσωση συνεχείας της κλασσικής υδροδυναμικής ρευστού, ελευθέρου πηγών και διαρροών (source free – sink free). Ιστορικώς ο ίδιος ο Schrödinger ήτανε ο πρώτος ο οποίος ερμήνευσε την $|\Psi|^2$ ως πραγματική ολική πυκνότητα (όχι πιθανοτική πυκνότητα), ή το γινόμενο $e|\Psi|^2$ ως την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Εάν δεχτούμε μια τέτοια ερμηνεία οδηγούμεθα σε μη φυσικές συνέπειες.

Ο πρώτος ο οποίος ερμήνευσε το $|\Psi|^2$ ως πιθανοτική πυκνότητα ήτανε ο M. Born.

Ας δούμε αν μπορούμε να καταλάβουμε καλύτερα τη φυσική σημασία της κυματικής συναρτήσεως. Γράφουμε:

$$\Psi(\mathbf{x},t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x},t)} \exp\left(\frac{iS(\mathbf{x},t)}{\hbar}\right) \tag{6}$$

όπου $\rho(\mathbf{x},t) > 0$ και $S(\mathbf{x},t)$ πραγματική συνάρτησις των $\mathbf{x}$ και t. Η γραφή αυτή είναι γενική και ισχύει για κάθε μιγαδική συνάρτηση των $\mathbf{x},t$. Για το $\rho(\mathbf{x},t)$ μιλήσαμε ήδη. Ποια είναι η φυσική σημασία της συναρτήσεως $S(\mathbf{x},t)$; Προφανώς έχει διαστάσεις δράσεως. Έχουμε:

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\mathbf{x},t) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\rho(\mathbf{x},t)}\right)\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x},t)}{\hbar}\right) + \sqrt{\rho(\mathbf{x},t)}\left(i/\hbar\right)\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x},t)}{\hbar}\right)\frac{\partial}{\partial x}S(\mathbf{x},t)$$

Ή

$$\Psi^*(\mathbf{x},t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\mathbf{x},t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x},t)}\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\rho(\mathbf{x},t)} + \rho(\mathbf{x},t)\left(i/\hbar\right)\frac{\partial}{\partial x}S(\mathbf{x},t)$$

Ή σε τρεις διαστάσεις

$$\Psi^*(\mathbf{x},t)\nabla\Psi(\mathbf{x},t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x},t)}\nabla\sqrt{\rho(\mathbf{x},t)} + \rho(\mathbf{x},t)\left(i/\hbar\right)\nabla S(\mathbf{x},t) \tag{7}$$

Ή

$$\Psi(\mathbf{x},t)(\nabla\Psi(\mathbf{x},t))^* = \sqrt{\rho(\mathbf{x},t)}\nabla\sqrt{\rho(\mathbf{x},t)} - \rho(\mathbf{x},t)\left(i/\hbar\right)\nabla S(\mathbf{x},t) \tag{8}$$

Αφαιρώντας τις δυο προηγούμενες σχέσεις κατά μέλη, παίρνουμε

$$\Psi^*(\mathbf{x},t)\nabla\Psi(\mathbf{x},t)-\Psi(\mathbf{x},t)(\nabla\Psi(\mathbf{x},t))^* = +2\rho(\mathbf{x},t)\left(i/\hbar\right)\nabla S(\mathbf{x},t) \tag{9}$$

Άρα και λόγω της (4) έχουμε

$$\mathbf{J}(\mathbf{x},t)=\frac{\rho(\mathbf{x},t)\nabla S(\mathbf{x},t)}{m} \tag{10}$$

Είναι προφανές τώρα ότι οι πληροφορίες οι οποίες απορρέουν από την $|\Psi|^2$ είναι τουλάχιστον ελλιπείς. Η (10) μας λέει ότι η ως προς το χώρο μεταβολή της φάσεως (γωνίας $S/\hbar$) S, ∇S, μας δίνει την πιθανοτική ροή $\mathbf{J}$. Στην απλούστερη περίπτωση ενός επιπέδου κύματος,

$$\Psi(\mathbf{x},t)\propto \exp(i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t))=\exp\left(i\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\cdot\mathbf{x}-\frac{E}{\hbar}t\right)\right)=\exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)\right)=\exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)\right)$$

Συγκρίνοντας την προηγούμενη σχέση με την (6), συμπεραίνουμε ότι

$$S(\mathbf{x},t)=\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et \tag{11}$$

Άρα,

$$\nabla S(\mathbf{x},t)=\mathbf{p} \tag{12}$$

Γενικότερα, και για λόγους διατάσεων, είναι «φυσικό» να γράψουμε

$$\frac{\nabla S(\mathbf{x},t)}{m}=\mathbf{v} \tag{13}$$

όπου $"\mathbf{v}"$ ένα είδος ταχύτητος. Άρα,

$$\mathbf{J}=\rho\frac{\nabla S}{m}=\rho"\mathbf{v}" \tag{14}$$

και

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho"\mathbf{v}"\right)=0 \tag{15}$$

ακριβώς όπως στην (κλασσική) υδροδυναμική.

Φυσικά η ερμηνεία του πιθανοτικού ρεύματος $\mathbf{J}$ ως γινομένου ρ επί $"\mathbf{v}"$ για κάθε σωματίδιο του χώρου δημιουργεί προβλήματα διότι έρχεται σε αντίφαση με την αρχή απροσδιοριστίας: η θέση και η ταχύτητα είναι μη συμβατά μεγέθη.

2. Το κλασσικό όριο

Ας εξετάσουμε τώρα το κλασσικό όριο ($\hbar \to 0$) της κυματομηχανικής. Αντικαθιστούμε την (6) στην χρονικώς εξηρτημένη εξίσωση Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2\Psi(\mathbf{x}',t)+\hat{V}(\mathbf{x}')\Psi(\mathbf{x}',t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{x}',t) \tag{16}$$

Η έκφραση που προκύπτει είναι «τερατώδης» αλλά προκύπτει από απλή άλγεβρα (έχουμε 4 όρους στο αριστερό μέλος από λόγω του ∇^2 και 2 στο δεξί μέλος λόγω του $\frac{\partial}{\partial t}$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla^2\sqrt{\rho}+\frac{2i}{\hbar}(\rho\nabla\rho)\cdot(\nabla S)-\frac{1}{\hbar^2}\sqrt{\rho}|\nabla S|^2+\frac{i}{\hbar}\sqrt{\rho}\nabla^2 S\right]+\sqrt{\rho}V=i\hbar\left[\frac{\partial\sqrt{\rho}}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}\sqrt{\rho}\frac{\partial S}{\partial t}\right] \tag{17}$$

Η τελευταία είναι η χρονικώς εξηρτημένη εξίσωση Schrödinger συναρτήσεις της πυκνότητας $\rho(\mathbf{x},t)=|\Psi(\mathbf{x},t)|^2$ και της συναρτήσεως $S(\mathbf{x},t)$. Προφανώς δεν έχει γίνει καμία προσέγγιση. Υποθέτουμε τώρα ότι $\hbar \to 0$ (κλασσικό όριο), δηλαδή ισχύουν σχέσεις του τύπου:

$$\hbar\left|\nabla^2 S\right| << \left|\nabla^2 S\right| \text{ κτλ}$$

Επειδή $\hbar \to 0$ όλοι οι όροι της (17) οι οποίοι εμπεριέχουν αναλυτικώς το $\hbar$ στον αριθμητή είναι σχετικώς μικροί και άρα μπορούν να παραληφθούν. Άρα, η εξίσωση Schrödinger ως προς ρ και S γράφεται προσεγγιστικώς,

$$\frac{1}{2m}\sqrt{\rho}|\nabla S|^2+\sqrt{\rho}V=-\sqrt{\rho}\frac{\partial S}{\partial t} \tag{18}$$

Ή

$$\frac{1}{2m}|\nabla S(\mathbf{x},t)|^2+V(\mathbf{x})+\frac{\partial}{\partial t}S(\mathbf{x},t)=0 \tag{19}$$

Αναγνωρίζουμε την (19) ως την εξίσωση Hamilton – Jacobi της κλασσικής μηχανικής (1836), όπου η $S(\mathbf{x},t)$ είναι η συνάρτηση κεντρικής τιμής Hamilton (“Hamilton’s principal function”). Αυτό σημαίνει ότι η κλασσική μηχανική εμπεριέχεται στην εξίσωση Schrödinger (του $\hbar \to 0$). Μπορούμε να δώσουμε μια ημι-κλασσική ερμηνεία της φάσεως της κυματοσυναρτήσεως: «Εάν το $\hbar \to 0$ (δηλαδή πολύ μικρό εν σχέσει με τα κλασσικά μεγέθη), τότε $\hbar \times \varphi\acute{\alpha}\sigma\eta$ (κατά κάποιο τρόπο $\hbar \times \frac{S(\mathbf{x},t)}{\hbar}$) είναι ίση με τη συνάρτηση κεντρικής τιμής του Hamilton.

Ας εξετάσουμε τώρα μία στάσιμο κατάσταση όπου η χρονική της εξάρτηση είναι $\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$. Η χρονική εξάρτηση αυτού του τύπου μπορεί να παραληφθεί εάν σκεφτούμε ότι για σταθερή Χαμιλτωνειανή (κλασσική), η συνάρτηση κεντρικής τιμής Hamilton, $S(\mathbf{x},t)$, είναι διαχωρίσιμη (πάντα είναι για $H=\sigma\tau\alpha\theta.$). Άρα,

$$S(x,t)=W(x)-Et \tag{20}$$

όπου $W(x)$ είναι η <u>χαρακτηριστική συνάρτηση Hamilton</u>. Κλασσικώς η ορμή δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{p}_{\kappa\lambda\alpha\sigma}=\nabla S=\nabla W \tag{21}$$

Η (21) είναι συνεπής με την προηγούμενη σχέση μας, όπου δείξαμε ότι $\nabla S/m$ είναι ένα είδος ταχύτητας, $\nabla S/m=$"$\mathbf{v}$".

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού ΕκδόσεωνΈργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

Σημείωμα Αναφοράς

Σημείωμα Αδειοδότησης

Διατήρηση Σημειωμάτων

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης