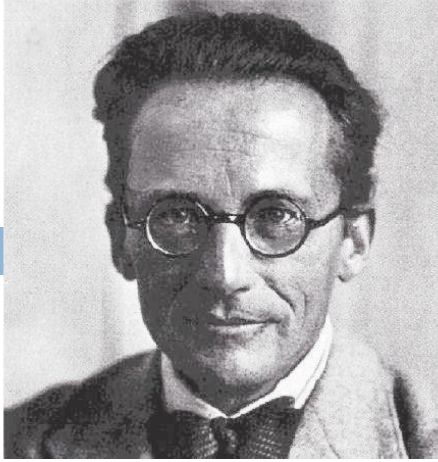
18.파동역학

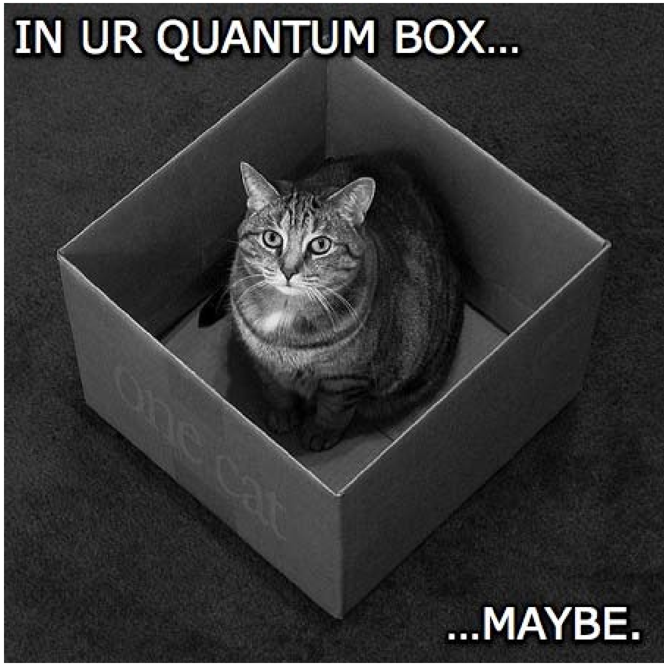
화공과 김영훈 교수

korea1@kw.ac.kr

Erwin Schrödinger



- 하이젠베르그 vs. 슈뢰딩거
  - Heigenberg: 양자의 수식화, 행렬역학
  - Schrodinger: 양자의 시각화, 파동역학, 상자속 고양이
- 영감을 얻는 방법
  - 하이젠베르그: 꽃가루 피해서 등산, 요양
  - 슈뢰딩거: 모텔에서 밀회
  - 디렉: 수도원

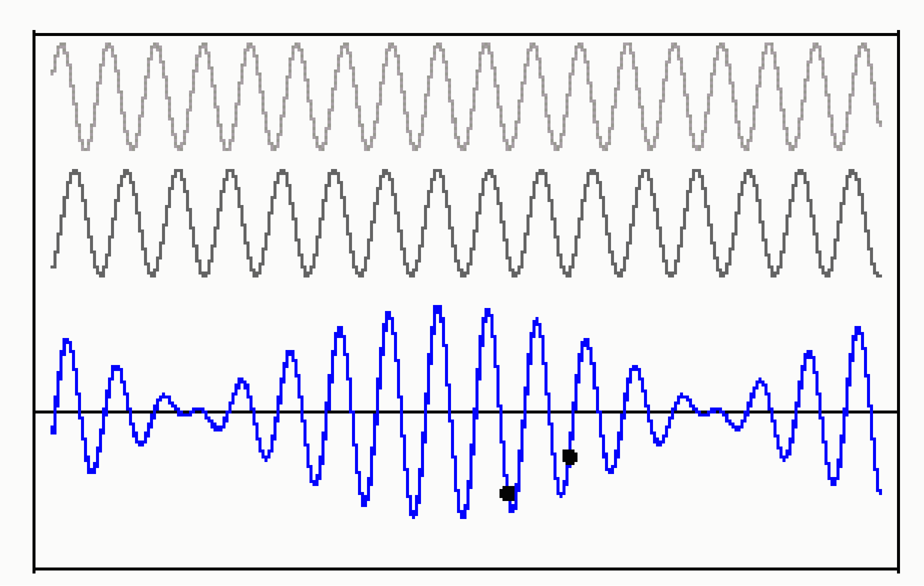


Particles in system

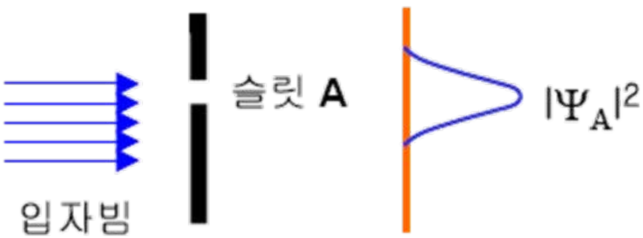
- Macroscopic system
  - 뉴턴 운동법칙 따름
  - 입자 성질
- Microscopic system
  - 뉴턴 운동법칙 따르지 않음
  - 파동 성질 지님: 물질파
  - 슈뢰딩거의 양자역학 도입: 드브로이의 물질파 개념 확장 → 미시계의 운동방정식

원자내 전자의 물질파 거동

- 물질파
  - 파속(wave packet): 국부적인 영역에서만 존재하는 파
  - 입자의 속도=파속의 집단속도(group velocity)
  - Fourier 분석에 의해, 단일 주파수를 갖는 단순파동의 합으로 표현 가능

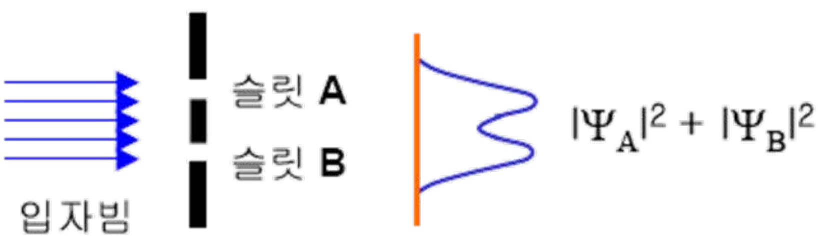


파동함수로 살펴본 이중슬릿 결과

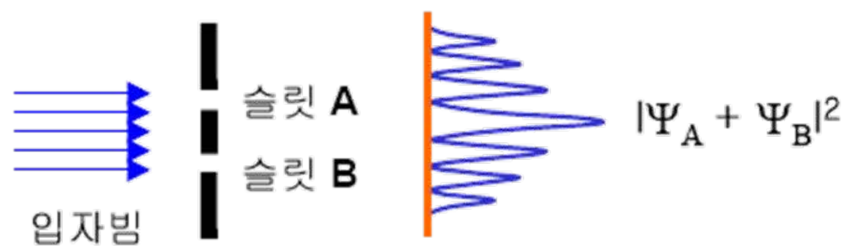


슬릿 A만 열려 있는 경우

슬릿 B만 열려 있는 경우



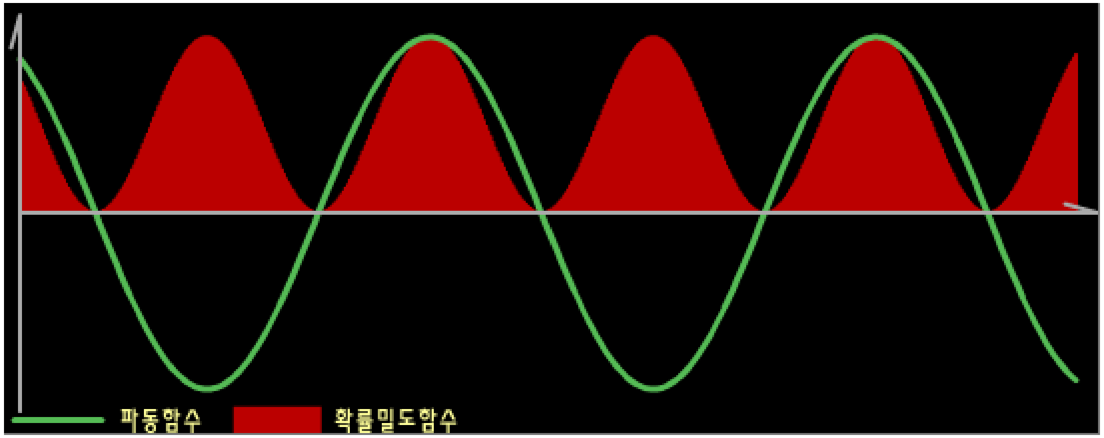
A, B 모두가 열려 있는 경우
(입자로만 생각했을 때)



A, B 모두가 열려 있는 경우 :
(파동으로 생각했을 때)

파동함수

- 물질파는 파동함수로 표현
  - 파동의 상태: 시공간 좌표점에서의 파동량
  - 3차원 공간내 파동량=Ψ(x, y, z, t)
  - (de Brogile 해석) 파동량이 입자 자체의 밀도이다
  - (Born 해석) 파동량의 제곱은 그 지점, 시간에서 입자를 발견할 확률이다 $P(x,t)=|\Psi(x,t)|^2$



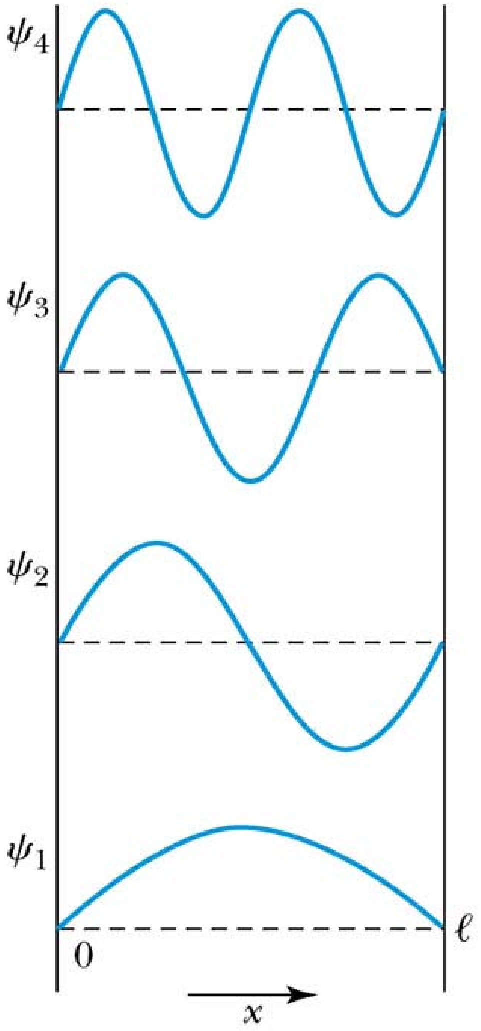
Particle in box

- Particle (wave) of mass m is in a dimensional box of width ℓ

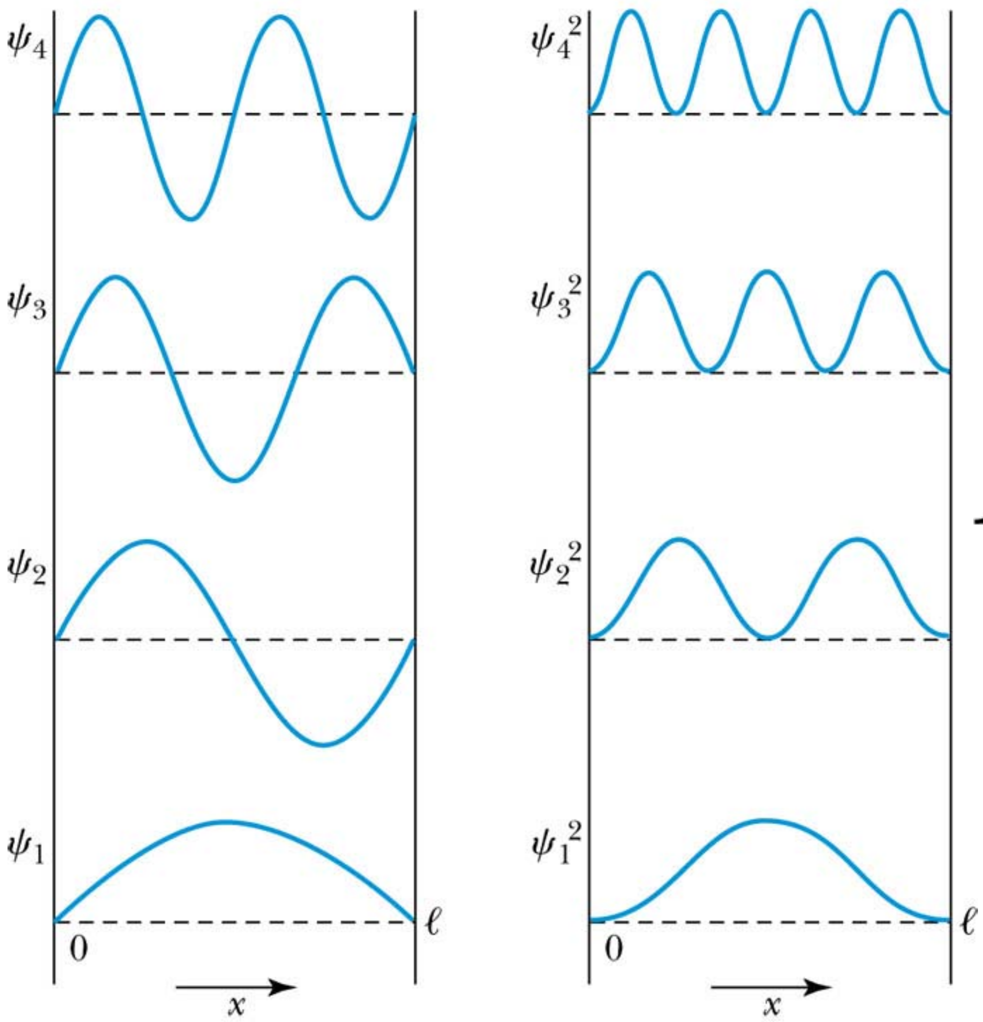
$$\frac{n\lambda}{2} = \ell \quad \text{or} \quad \lambda_n = \frac{2\ell}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

$$E = K.E. = \tfrac{1}{2} m\text{v}^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

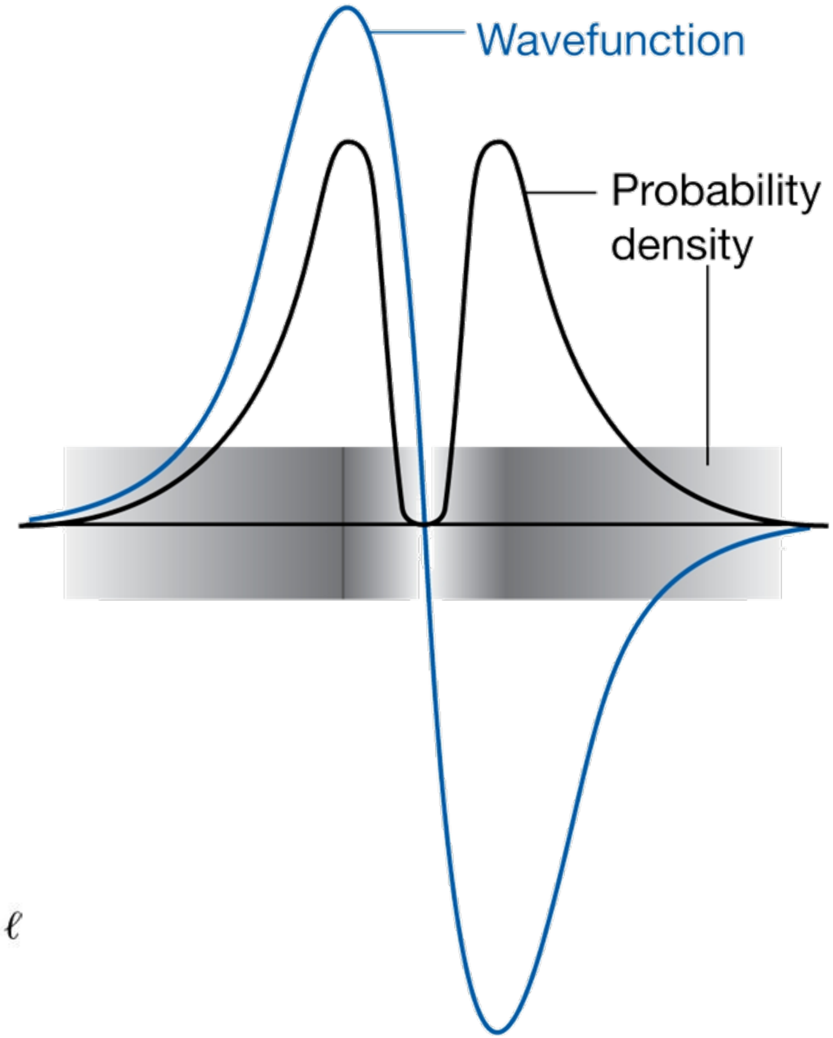
$$E_n = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{n}{2\ell}\right)^2 = n^2 \frac{h^2}{8m\ell^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$



확률밀도와 파동함수



ψ_4
ψ_3
ψ_2
ψ_1
ψ_4^2
ψ_3^2
ψ_2^2
ψ_1^2
0
ℓ
x



Wavefunction
Probability density

슈뢰딩거 방정식 유도

- 일반적인 파동함수 + 물질파

$$\Psi(x,t) = A(x,t)e^{i(kx-\omega t)} = A(x,t)e^{i2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right)} = A(x,t)e^{i\left(\frac{p}{\hbar}x-\frac{E}{\hbar}t\right)}$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\frac{E}{\hbar}\Psi$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\Psi$$

- 1D 슈뢰딩거 방정식: $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$

3차원 슈뢰딩거 방정식

- Laplacean 도입

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi$$

- Probability amplitude: Ψ(x,y,z,t)
  - t 시간에 (x,y,z) 위치에서 입자를 발견할 확률 진폭
- Probability density: Ψ^2

$$P(x,y,z,t) = \Psi(x,y,z,t)\Psi^*(x,y,z,t)$$

- Normalization condition(규격화 조건)

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x,y,z,t)dv = \int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x,y,z,t)\Psi^*(x,y,z,t)dv = 1$$

dv=dxdydz

Operator (연산자)

- Momentum operator

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = (ip/\hbar)\Psi, \qquad p\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi \qquad\qquad p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

- Energy operator

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = (-iE/\hbar)\Psi, \qquad\qquad E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

- Hamiltonian operator

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \qquad\qquad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$$

- Simple Schrodinger equation

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi \qquad\qquad H\Psi = E\Psi$$

시간 독립 슈뢰딩거 방정식

- 변수분리법 이용: t에 무관한 V 가정

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t) \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$$

$$\frac{d\varphi}{dt}=-i(E/\hbar)\varphi \longrightarrow \varphi=Ae^{-i(E/\hbar)t}$$

- 특정한 E 값에서만 존재: eigenvalue equation

$$\psi_1,\psi_2,\psi_3,\psi_4,\Lambda$$

$$\updownarrow$$

$$E_1,E_2,E_3,E_4,\Lambda$$

파동함수

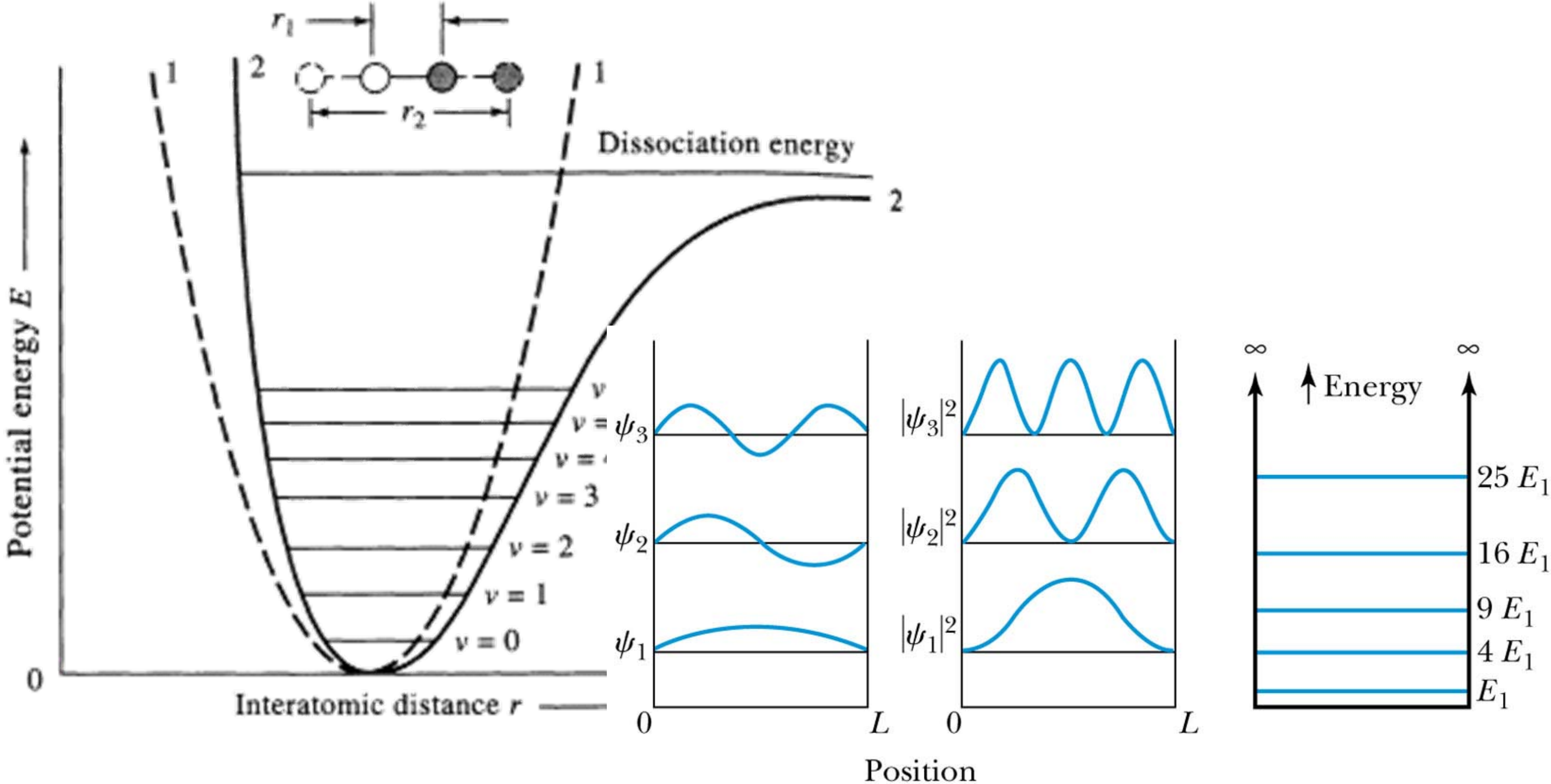
$$\Psi_1=\psi_1 e^{-i(E_1/\hbar)t}, \quad \Psi_2=\psi_2 e^{-i(E_2/\hbar)t} \ldots\ldots\ldots\ldots$$

일반해

$$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2+c_3\Psi_3+\Lambda$$

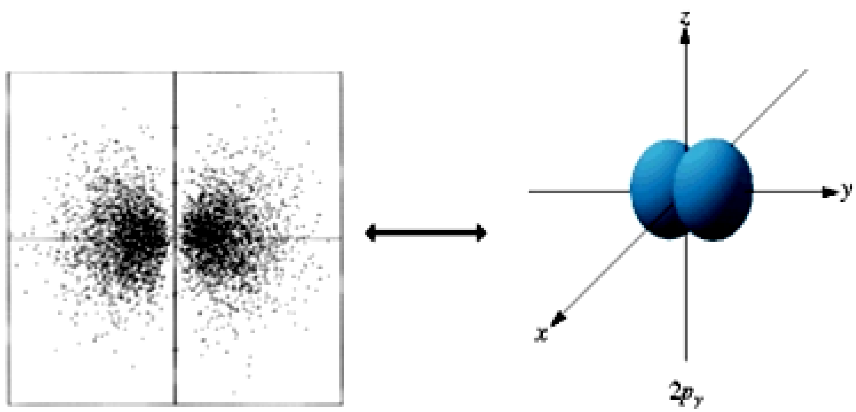
제한되어 있는 입자의 에너지

- Confined particle의 E는 양자화되어 있다



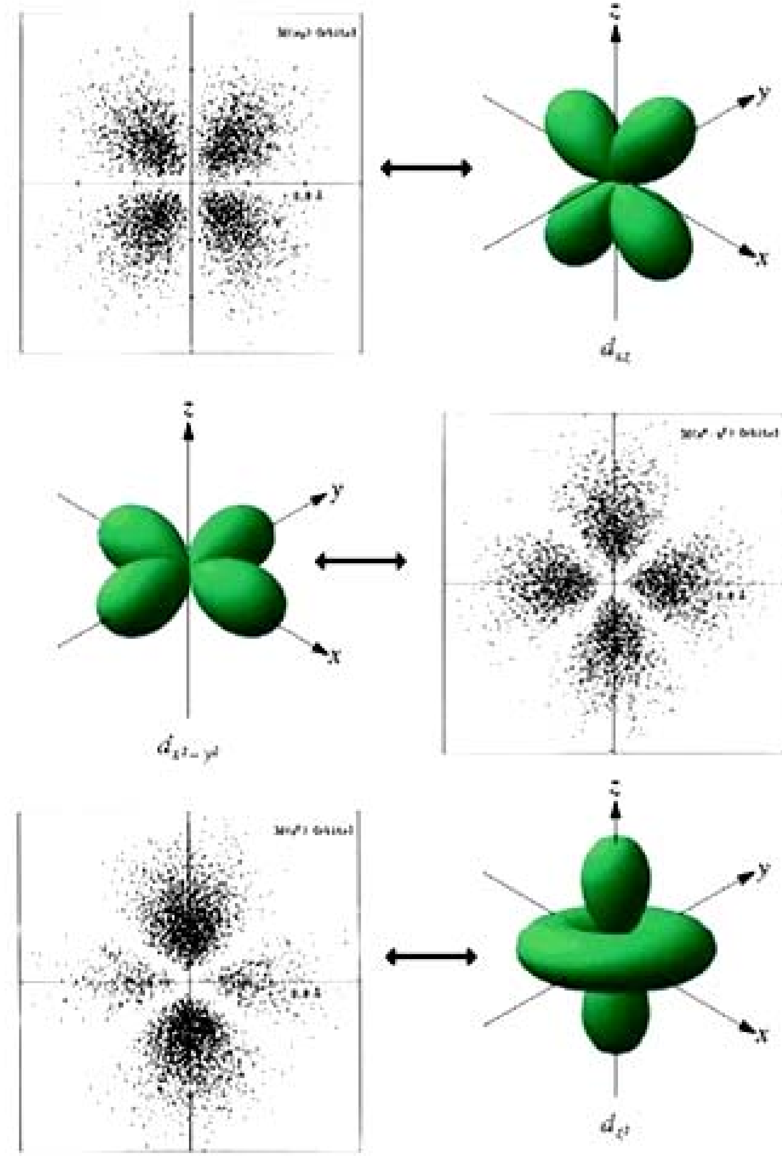
Schrödinger eq.'s solutions

- Orbital visualization
  - Corresponding to different possible orbital
  - Not tell how an electron moves (travel)
  - Tell where it is most likely to be located (probability)

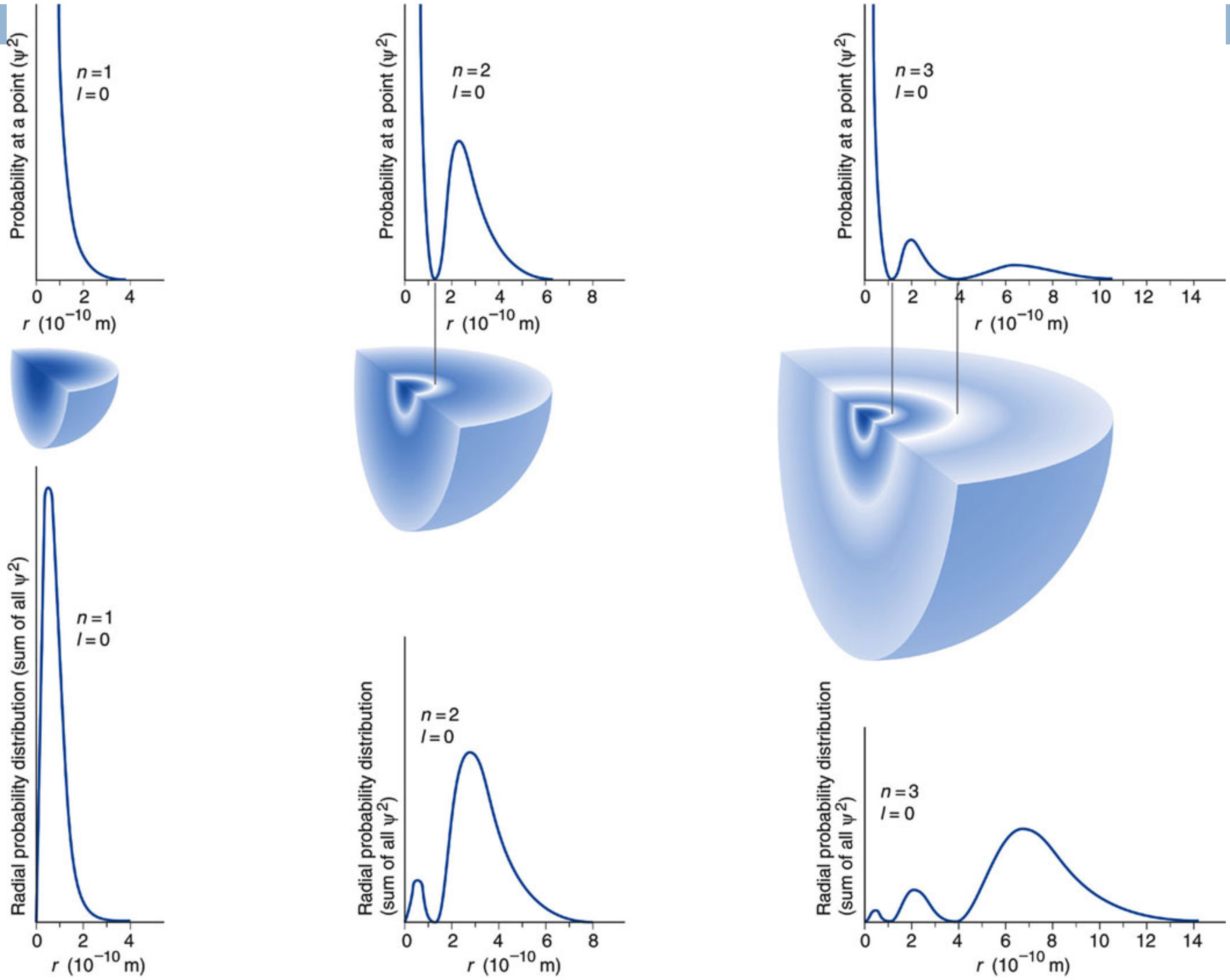


Electron Probability Distribution

Boundary Surface Representation

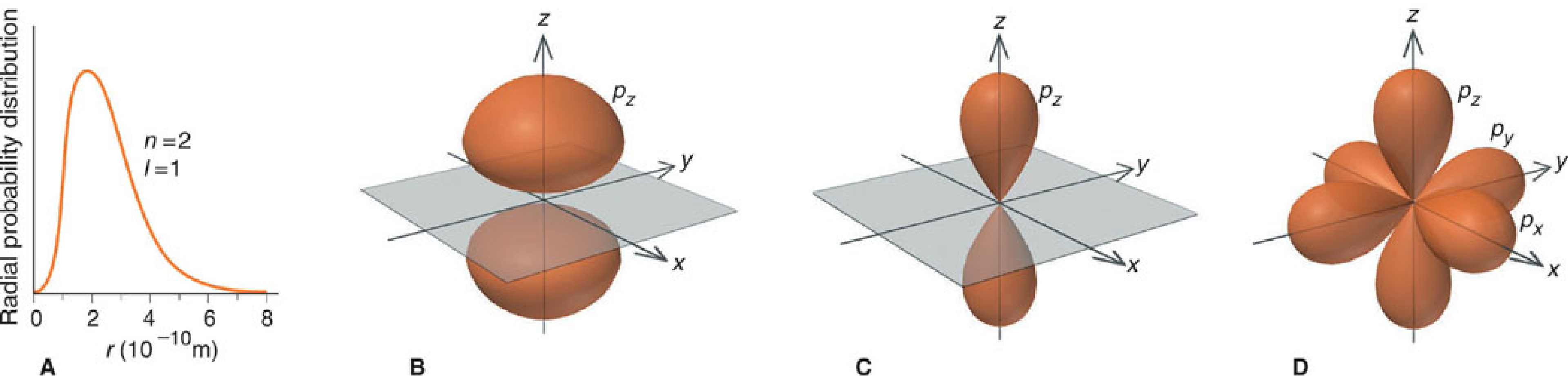


Shape of s orbital

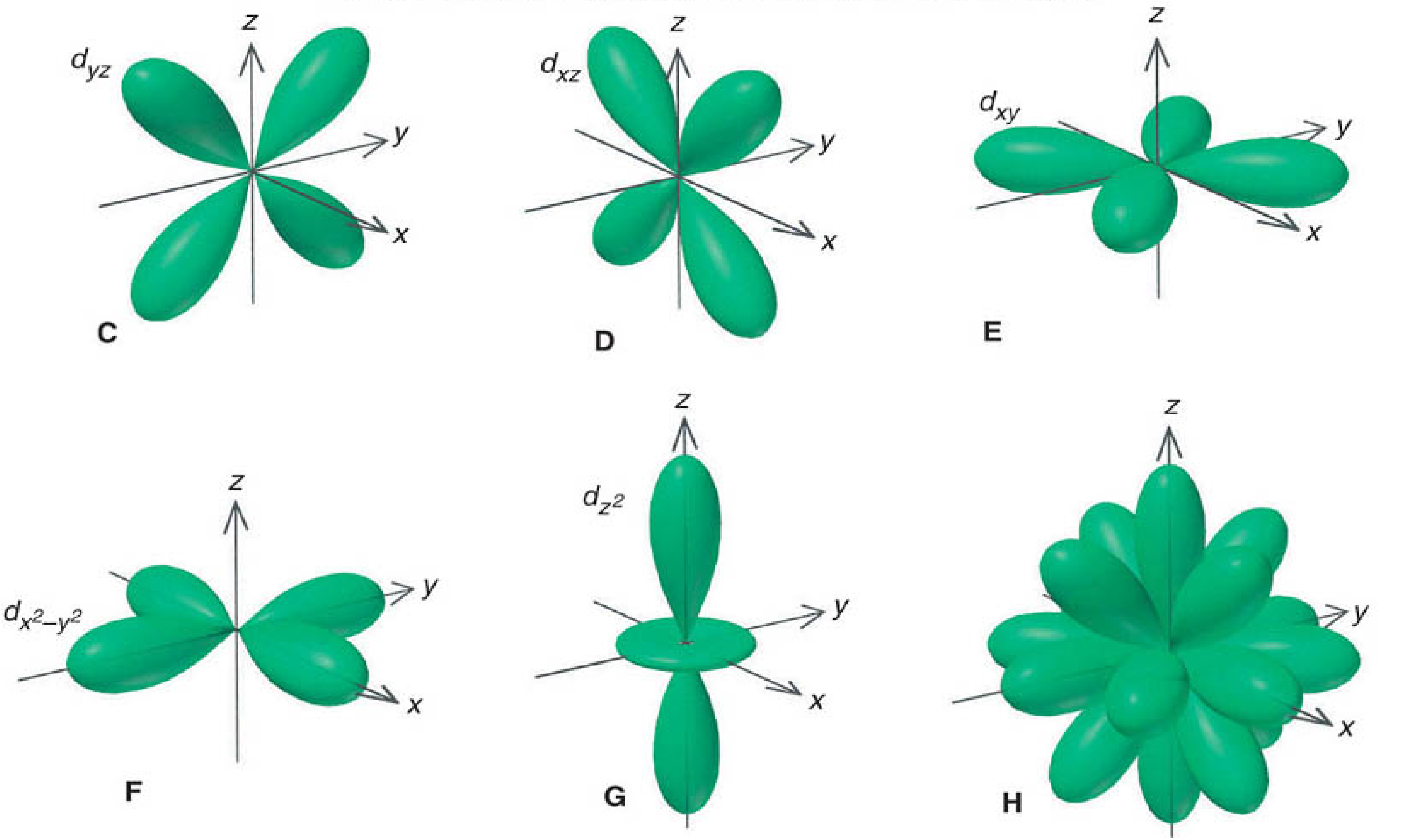


A 1*s* orbital **B** 2*s* orbital **C** 3*s* orbital

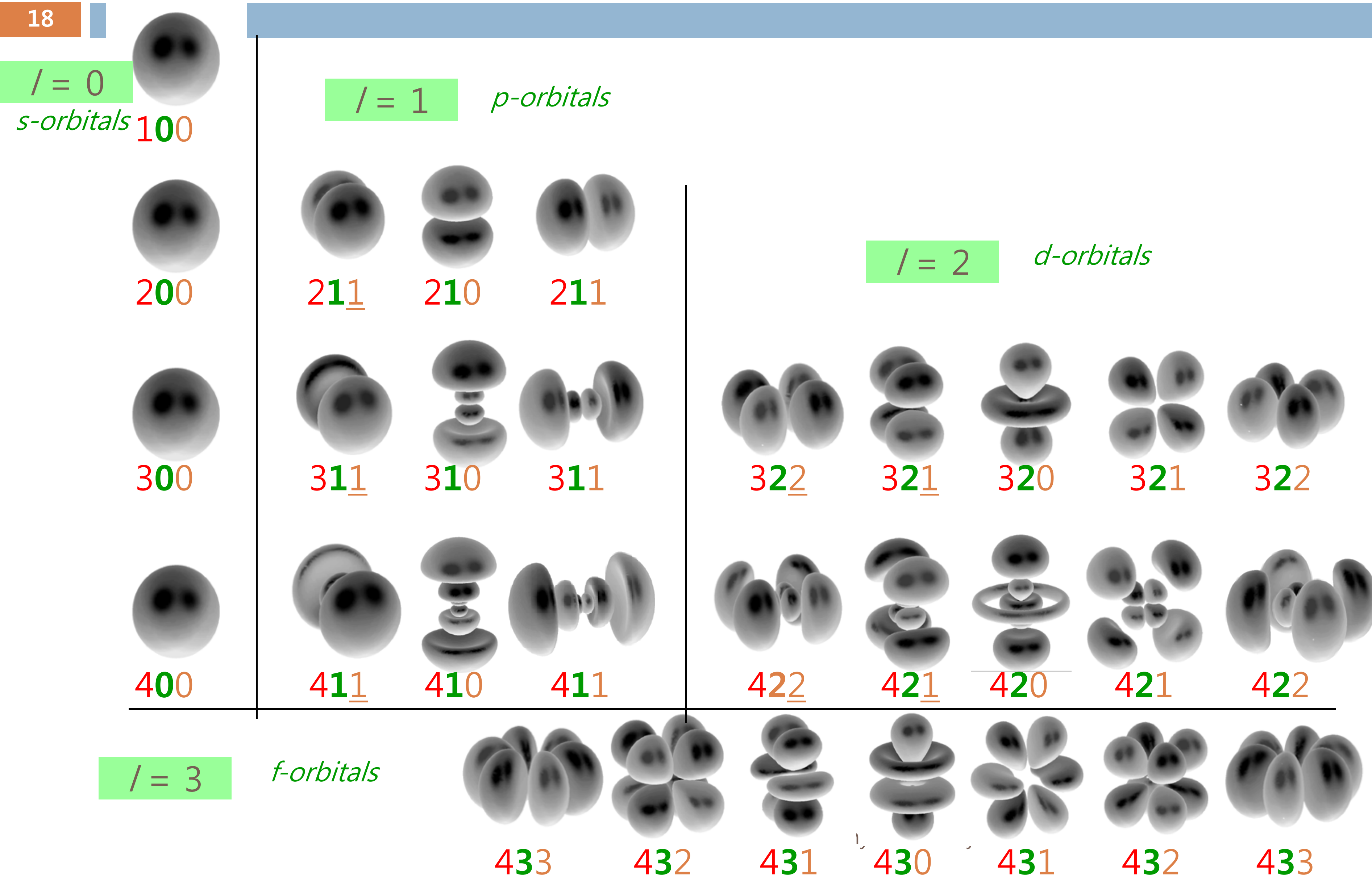
Shape of 2p orbital



Shape of 3d orbital



양자수(nlm) 별 확률 모양



Radial probability distribution