16 파동방정식

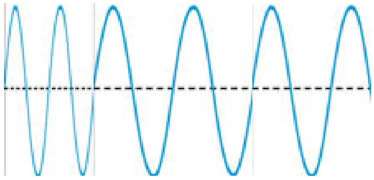
시련이란 우리의 우아하고 현명한 의사가 처방해주는 약이다.
그는 경우에 따라 약의 용량과 빈도를 조절한다.
우리는 그의 능력을 믿고 처방에 감사해야 한다.
- 아이작 뉴턴 -

양자의 시각화

하이젠베르크는 양자의 수식화를 통해 심상을 무시한 행렬역학을 확립했다. 이에 슈뢰딩거는 심상으로 표현하지 못하는 하이젠베르크의 결과를 경멸하며, 양자의 시각화가 가능한 파동역학과 상자속 고양이라는 사고실험을 내놓게 된다. 슈뢰딩거는 보어의 원자모형에 기초하면서 드브로이의 물질파 개념을 확장한 미시계의 운동방정식을 만들고자 하였다.

보어의 원자모델을 준하면서도 원자내 불연속적인 양자도약을 시각화하기 어려워 이를 배제하고자 하였다. 즉, 전자전이시 빛이 발생하는 것은 에너지입자가 아닌 한 진동에서 다른 진동형태로의 연속적인 전달이 발생하기 때문으로 보았다. 전이과정에서 빛을 방출하여 에너지를 잃게 되면 파동의 파장이 길어지게 되는 것으로 보았으

며, 모든 입자를 파동의 중첩으로 설명하고자 하였다. 휘선 스펙트럼이 발생하는 것도 서로 다른 두 양자 상태의 진동수들 사이의 맥놀이 현상이라고 보았다. 따라서 입자는 모든 방향으로 작은 크기만큼 존재하는 파동집단이라고 하였다. 이에 관하여 로렌츠가 지적하기를, 파속은 시간이 지나면 확산되어 줄어들게 되는데 파속의 집단이 줄어들면 입자가 사라지게 되는 결과를 낳는다고 설명하였다.



|전자전이로 인한 파장의 변화|

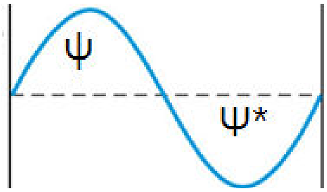
파동방정식

슈뢰딩거가 도입하고자 하였던 전자의 물질파는 파동함수로 표현되는데, 3차원 공간좌표[Φ(x, y, z)]와 1차원 시간좌표[exp(-i2$\pi\nu$t)]로 구성된다. 즉, Ψ(x, y, z, t)로 표현된다. 드브로이는 파동량이 곧 입자 자체의 밀도라고 하였으나, 보른이 해석하기를 파동량의 제곱은 그 지점, 시간에서의 입자를 발견할 확률(확률진폭)이라고 하였다. 슈뢰딩거는 드브로이의 물질파 개념을 보다 확대한 보른의 해석을 바탕으로 자신만의 파동방정식을 유도하고자 하였다. 드브로이 1차원 현위의 정상파 모델에서 보았듯이, 에너지(E_n)은 n^2에 비례하여 $E_n=E_1n^2$이 되고 확률밀도는 $\sin^2(n\pi x)$에 비례하게 된다. 입자를

$$P = \Psi\Psi^* = \Phi e^{-i2\pi\nu t}(\Phi e^{-i2\pi\nu t})^*$$
$$= \Phi\Phi^* e^{-i2\pi\nu t + i2\pi\nu t} = |\Phi|^2 = I$$

|확률밀도와 빛의 세기관계|

발견할 확률은 P(x, t)=$|\Psi(x, t)|^2$으로 이는 바로 $|Q|^2$인 빛의 세기와 같다는 것이 증명된다. 따라서 하이젠베르크와 슈뢰딩거에 의해 양자역학에서 빛의 세기 문제가 해결되게 된다.



|복소수 평면내 파동|

슈뢰딩거 방정식 유도

임의의 파동방정식

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

Where, $k = \dfrac{2\pi}{\lambda},\ \omega = 2\pi\nu,\ \lambda = \dfrac{h}{p},\ \hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ $\quad E = \dfrac{p^2}{2m} + V$

Time derivative → $\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\dfrac{E}{\hbar}\Psi$ → $E\Psi = -\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} = i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t}$

Position derivative → $\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\left(\dfrac{p}{\hbar}\right)^2\Psi = -\dfrac{2m(E-V)}{\hbar^2}\Psi$

1D 파동방정식 : $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi$

3D 파동방정식(슈뢰딩거 파동방정식)

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

파동함수(Ψ)는 그 구성성분인 확률진폭(Φ, probability amplitude)을 지니고 있으며, 이는 t 시간에서 (x, y, z) 위치에서 입자를 발견할 확률 진폭으로 칭한다. 복소수(complex) 좌표에서는 x=a+bi라면 이의 공액복소수 x*=a-bi가 된다. 하이젠베르크의 해석에

서 파동확률은 파동의 제곱형태, 엄밀히는 복소수(Ψ)와 공액복소수(Ψ^*)의 곱으로 정의된다.

가장 간단한 파동인 1차원 파동함수를 이용하여 슈뢰딩거방정식을 유도할 수 있다. 조화 진동(simple harmonic oscillation)하는 물체가 지니는 운동에너지와 내부에너지의 합을 E로 표현하고 이를 다시 p^2 형태로 바꿔준 뒤, 위치량의 2차 편미분항에 대입한다. 또한 시간에 따른 파동함수의 1차 편미분항을 적절히 조절하여 EΨ의 관계식을 찾고, 앞서 구한 2차 편미분항에 대입하면 1차원 파동방정식을 유도할 수 있다. 이를 다시 3차원으로 확대하면 슈뢰딩거의 파동방정식이 도출된다.

파동방정식을 유도하는 과정에서 다양한 연산자(operator)들이 등장한다. 운동량, 에너지, 헤밀토니안 연산자들이 등장하며, 특히 슈뢰딩거 방정식은 헤밀토니안 연산자와 결합하여, HΨ=EΨ 형태로 단순화된다. 여기서 E는 고유값(eigenvalues)로서, 헤밀토니안을 만족시키는 파동함수는 특정값의 에너지만을 갖는다. 즉 특정파장에서만 전자 전이에 따른 에너지 방출이 발생한다는 것이다.

Momentum operator

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

Energy operator

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

Hamiltonian operator

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

Simple Schrodinger equation

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

|다양한 연산자들|

개별 전자궤도에 존재하는 정상파의 파동은 각각 1개씩의 고유값을 갖기 때문에, 전체 파동방정식(일반해)은 그들의 합 형태로 나타낼 수 있다. 따라서 특정 에너지(E_1, E_2 등) 궤도에 제한되어 있는 전자는 슈뢰딩거 식을 만족하면서 존재해야 하며, 이때 양자화 되어 있다고 할 수 있다.

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

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

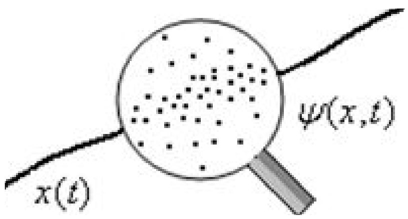
파동함수

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

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

|원자내 정상파의 파동함수 일반해|

이때 존재하는 영역은, 앞서 보았던 불확실성의 원리에 의해 개념적으로 전자구름 모델 형태로 제안되며, 슈뢰딩거의 파동방정식을 통해 존재위치들이 증명된다. 전자구름은 전자들이 움직이는 궤적을 나타내는 것이 아니라, 위치할 수 있는 확률을 나타낸다. 만약 원자내부에 갇혀 있지 않는 자유전자라면 이 또한 파동방정식을 만족시킬 것인가. 우리가 펜을 들고 똑바른 직선을 그었다고 하더라도 그것을 아주 자세히 들여다보면 수많은 지점에서 똑바르지 않은 직선이 나타난다. 더욱 자세히 들여다보면, 각 직선은 사실 연결되어 있지 않은 점들의 결합으로 보일 수 있다. 입자의 궤적도 연속적으로 보이지만, 그 위치에서 존재확률의 흔적이 바로 궤적이 될 뿐이다. 거꾸로 얘기해 보면, 시력이 나쁘면(나쁜 관찰 수단) 저 멀리 보이는 큰 글자의 테두리가 뿌옇게 보이게 된다. 즉 글자가 더 커 보이지만, 실제로 안경을 쓰거

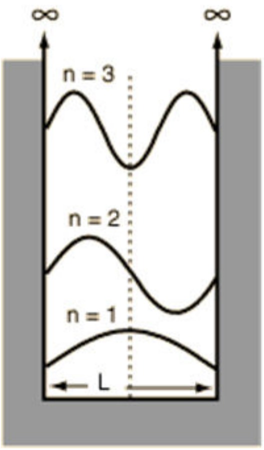


|입자의 궤적과 존재확률|

나 가까이 다가가면(좋은 관찰 수단) 글자의 테두리가 명확히 보이면서 위치가 하나의 형태로 귀결된다.

에너지 벽 모델

파동의 에너지 우물 모델



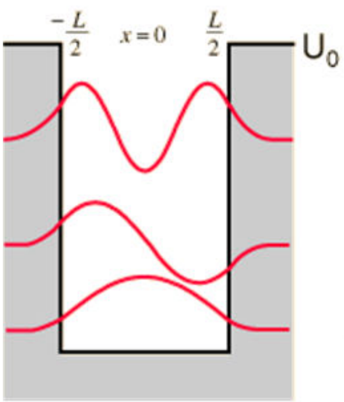
x = 0 at left wall of box.

$$\Psi(x) = A\sin kx, \quad \Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

$$\int \Psi^*\Psi dx = \int_0^L A_n^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1 \qquad k = \frac{n\pi}{L}$$

$$= A_n^2\left[\frac{x}{2} - \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)}{4n\pi / L}\right]_0^L \qquad A_n^2\frac{L}{2} = 1$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x \qquad n = 1,2,3,\ldots$$



$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} = (E - U_0)\Psi(x)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\beta^2 - k^2}$$

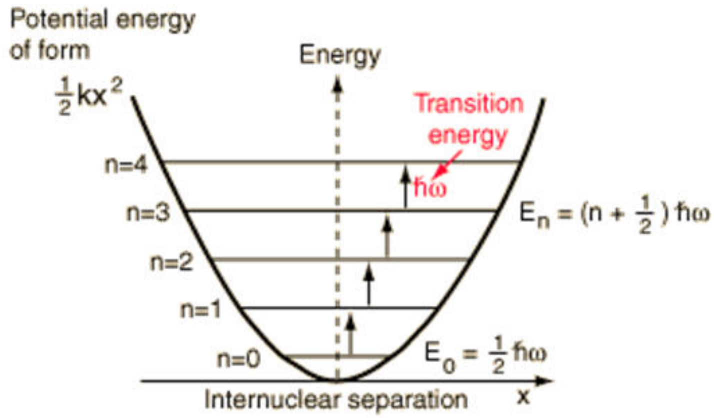
$$\beta = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}} \qquad E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

$$\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} = \alpha^2\Psi(x)$$ with general solution of form:

$$\Psi(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}$$

파동방정식을 이용하여 해당궤도에 갇혀 있는 에너지를 정의하였다. 정상파는 상자안에 갇혀 있는 파동으로 양끝이 고정된 현을 진동시킬 때와 동일하게 모사할 수 있으며, 이때 정상파는 사인파를 갇는다. 또한 벽에서의 파동함수를 0이라고 할 수 있다. 에너지 우물 모델에서는 벽의 높이가 무한대라서 에너지가 벽을 뛰어넘지 못하는 것으로 묘사한다.

조화진동 에너지 우물 모델(2원자)



$$E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2$$

Δx = position uncertainty

Δp = momentum uncertainty

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \qquad E = \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{4m(\Delta x)^3} + m\omega^2\Delta x = 0 \rightarrow \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2 = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

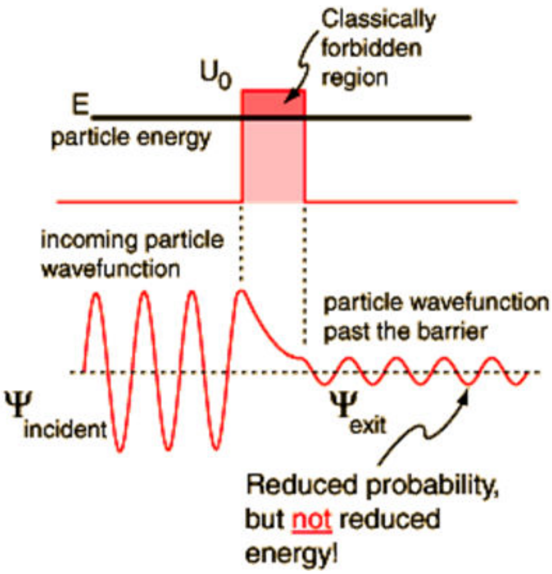
정상파의 복소수곱 적분은 존재확률로서 규격화(normalization)에 의해 이 값은 모든 존재확률의 합이므로 1이 된다. 사인값을 적분하여 정리하면, 상수인 A의 관계식을 찾을 수 있다. 이로서 일반적인 정상파의 파동방정식을 완성할 수 있다. 반면, 유한한 에너지 벽을 지닌 경우 또는 파동입자가 에너지 벽을 넘어서 발견될 경우가 있을 수 있다. 이는 에너지 전이 과정이라고 할 수 있다. 에너지 전이를 반영한 파동방정식은 사인파들의 합으로 표현된다. 따라서 두 에너지 벽 모델에서 에너지 준위별 높이가 상이해 진다.

에너지 벽 모델을 조화진동에 대해서도 설명할 수 있다. 바닥상태의 에너지를 구하기 위해 해당 궤도가 지닌 에너지의 위치에 따른 미분값을 최소화했을 때, 위치량에 관한 불확실성 값이 구해지고, 이를 이용하여 E_o값이 $\hbar\omega/2=h\nu/2$임을 구하게 된다. 따라서 조화진동의 경우는 해당 궤도의 파동에너지는 $(n+1/2)\hbar\omega$가 된다.

▌에너지 투과

전이과정에서의 전자 에너지 또는 파동이 에너지 벽을 넘는 것을 투과 효과(tunneling effect)라고 할 수 있다. 고전물리학에 의하면 입자는 벽을 통과할 수 없다. 그러나 전파는 벽을 쉽게 통과하고 멀리까지 정보를 전달할 수 있다. 즉 사방이 막힌 강의실에서도 핸드폰 수신이 가능한 것도 파동의 효과이다. 입자라고 보았던 전자가 에너지 벽을 뚫고 지나갈 수 있는 것도 파동성질을 이용한 것이라고 할 수

있다. 전자가 10 nm의 벽을 넘을 수 있는 확률은 무려 60%나 될 정도로 전자의 입자성은 언제든지 파동성으로 바뀔 수 있다.



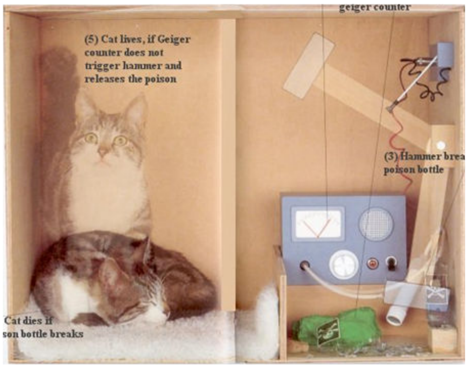
|파동의 투과현상|

▌슈뢰딩거 고양이

거시세계에서 물질파를 관찰할 수 없다는 것도 느린속도 때문으로 인한 무한히 짧은 파장 때문이라고 이해했다. 그러나 미시세계에서 입자였던 전자가 파동이 된다는 것은 이해했다고 하더라도, 해당 개념을 거시세계로 확장할 수 있을 것인지 생각해 봐야 한다. 이에 관한 대표적인 논의가 바로 사고실험인 슈뢰딩거 고양이 이야기이다.

알파입자 가속기에서 1/2 확률로 발생된 알파입자가 상자내에 장착된 망치를 동작시켜 청산가리 병을 깰 수 있도록 모사해 두었다. 이 상자에 고양이를 함께 넣어두었다고 하자. 시간이 지난 뒤 고양이의 생사는 어떻게 얘기할 수 있을 것인가가 문제이다. 실재론자들은 시간이 지난 뒤 확인(관찰)에 무관하게 고양이는 죽었거나 안 죽었을 것이라고 얘기한다. 즉 0과 1의 둘 중의 한가지 상태로만 존재해야 한다는 것이다. 그러나 양자역학적 해석에서는 생사는 동시에 존재하고, 관찰시에만 의미 있는 결과를 얻는다고 보았다. 즉 관찰하

기 전까지는 0과 1상태가 아닌 두 상태가 중첩되어 있다가 관찰하는 순간 0이나 1로 귀결된다는 것이다.



|슈뢰딩거 고양이 실험|

슈뢰딩거의 해석은 거시세계의 고양이를 미시세계로 확장하여 파악하고자 한 사고실험이다. 거시세계에서는 중첩이 안되는 이유는 다음과 같이 설명한다. 파동이 어느정도 구분 가능한 미시세계는 중첩이 자연스럽게 발생할 수 있으나, 고양이와 같은 실제 거시세계에서는 고양이가 지닌 파장이 너무 짧아서 고전물리학에 의거 중첩되지 않고 둘 중 하나의 상태를 갖게 된다. 이는 파동의 확률해석을 강조한 결과가 된다.