Модуль 2: Квантовый формализм

Лекция – практика 7.

Основные постулаты квантовой механики

Задача: **формализовать описание движения микрочастиц.**

1. Состояние частицы описывается волновой функцией $\Psi(x, y\ z, t)$ пространственных координат и времени

2. Каждой физической величине соответствует определенный оператор этой физической величины. Соотношения между операторами в квантовой механике аналогичны соотношениям между соответствующими физическими величинами в классической механике.

3. В результате измерения физической величины f в любой квантовой системе могут быть получены только такие значения, которые являются собственными значениями оператора $\widehat{\Phi}$, соответствующего этой величине

Свойства волновой функции

1. **Условие нормировки:** если в качестве области пространства взять все пространство $\Re^N$, для которого V → ∞, то обнаружение частицы является достоверным событием

$$\int_{V\to\infty} |\Psi|^2 dV = \int_{V\to\infty} \Psi^*\Psi dV = 1$$

$$\int_V \psi_{p'}^*(\vec{r})\psi_p(\vec{r})dV = \delta(p-p')$$

2. **Условие конечности:** волновая функция не может принимать бесконечных значений, таких, что интегралы станут расходящимися. Волновая функция должна быть квадратично интегрируемой.

3. **Условие однозначности:** волновая функция должна быть однозначной функцией координат и времени

4. **Условие непрерывности:** в любой момент времени волновая функция и ее должна частные производные быть непрерывными функциями пространственных координат.

Задача 1. Удовлетворяет ли функция $f(x) = \sin\frac{\pi x}{l}$, определенная на $x \in (0,l)$, и равная нулю вне интервала, условиям, налагаемым на волновые функции, и каким именно?

Решение: функция $f(x) = \sin\frac{\pi x}{l}$

4. Непрерывна: $\lim\limits_{x\to -0} \sin\frac{\pi x}{l} \to 0 \quad \lim\limits_{x\to +0} \sin\frac{\pi x}{l} \to 0$

$$\lim_{x\to -l} \sin\frac{\pi x}{l} \to 0 \quad \lim_{x\to +l} \sin\frac{\pi x}{l} \to 0$$

3. Однозначная: $x = x_1 = 0,3l$

$$f(x_1) = \sin\frac{\pi\cdot 0{,}3l}{l} = \sin 0{,}3\pi = 0{,}003$$

2. Дифференцируемая: $\frac{d}{dx}\left(\sin\frac{\pi x}{l}\right) = \frac{\pi}{l}\cos\frac{\pi x}{l}$

1. Конечная и квадратично интегрируемая:

$$\int_0^l \sin^2\frac{\pi x}{l}\,dx = \frac{l}{2\pi}\int_0^l \left(1-\cos\frac{\pi x}{l}\right) d\left(\frac{\pi x}{l}\right) = \frac{l}{2\pi}\left(\frac{\pi x}{l} - \sin\frac{\pi x}{l}\right)\Big|_0^l = \frac{l}{2}$$

Задача 2. В начальном состоянии, в момент времени $t = 0$, система описывается функцией $f(x,0) = a$, где a – вещественно, $x \in (0, l)$. Пронормируйте функцию.

Решение. 1) Необходимо провести нормировку волновой функции

$$\int_V f^* f\, dV = \int_0^l a^2 dx = a^2 x\Big|_0^l = la^2$$

$$N = \sqrt{la^2}$$

$$f(x) = \frac{a}{N} = \frac{a}{\sqrt{la^2}} = \frac{1}{\sqrt{l}}$$

Ответ: $f(x) = \frac{1}{\sqrt{l}}$

Принцип суперпозиции

Если частица может находиться в квантовом состоянии, описываемом Ψ_1, и в другом квантовом состоянии, описываемом Ψ_2, то эта частица может находится также в состоянии, описываемом волновой функцией

$$\boxed{\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2}$$

$$\boxed{\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \cdots + C_N\Psi_N = \sum_{n=1}^{N}|C_n|^2}$$

Уравнение Шредингера

Попробуем угадать волновое уравнение, решением которого является плоская волна да Бройля

$$\Psi(x,t) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)} = e^{i(k_x x - \omega t)}$$

Дисперсионное соотношение

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{или} \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Дифференцируем Ψ(*x*, *t*) один раз по времени и дважды – по пространственной координате

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi \qquad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi$$

Сопоставляем с дисперсионным соотношением: искомое уравнение будет уравнением первого порядка по времени и - второго по пространственной координате.

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hbar\omega\Psi, \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi$$

Стационарное уравнение Шредингера

Сравнивая, получаем уравнение, которое описывает движение частицы в свободном пространстве – уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi$$

Обобщение на трехмерный случай делается элементарно.

$$\psi(\vec{r},t) = e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}\left({k_x}^2 + {k_y}^2 + {k_z}^2\right)$$

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

$$i = \sqrt{-1}$$

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

Нестационарное уравнение Шредингера

Обобщим уравнение на случай движения частицы массой m_0 в потенциальном силовом поле $\vec{F} = -grad\, U(r, t)$, описываемом скалярной потенциальной функцией $U(x, y, z, t)$. Вспомним, что в правой части уравнения фактически стоит кинетическая энергия частицы. При наличии потенциального поля ее следует заменить на полную энергию, т.е. добавить потенциальную энергию

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(\vec{r}, t)\psi}$$

нестационарное уравнение Шредингера, описывающее движение частицы в произвольном потенциальном поле

проведенные рассуждения ни в коей мере не являются «выводом» уравнения Шредингера, которое не может быть получено из каких-либо более общих физических законов. Это лишь некоторый способ «угадать» его

Уравнение непрерывности

Уравнение Шредингера учитывает свойства симметрии пространства и времени. Поэтому из основного уравнения квантовой механики могут быть получены другие общие законы, как, например, закон сохранения заряда.

Запишем уравнение Шредингера

$$\psi^{*}\cdot \qquad i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2}\psi+U(\vec{r},t)\psi$$

Уравнение, комплексно сопряженное ему: $-$

$$\psi\cdot \qquad -i\hbar\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2}\psi^{*}+U(\vec{r},t)\psi^{*}$$

$$-i\hbar\left(\psi^{*}\frac{\partial\psi}{\partial t}+\psi\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}\right)=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\left(\psi^{*}\nabla^{2}\psi+\psi\nabla^{2}\psi^{*}\right)$$

Вектор плотности тока вероятности

или
$$\frac{\partial|\Psi|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi}\nabla(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$$

Вспоминаем, что плотность вероятности $P(\vec{r},t) = |\Psi|^2$

И вводим обозначение

вектор плотности тока вероятности

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)}$$

Уравнение непрерывности: плотность вероятности перетекает из одной пространственной точки в другую подобно заряду в электродинамике, или массе в гидродинамике.

$$\boxed{\frac{\partial P(\vec{r},t)}{\partial t} + div\vec{j} = 0}$$

$$\rho_m = m_0|\Psi|^2, \overrightarrow{j_m} = m_0\vec{j}$$

Если умножить на массу частицы m_0, то получим плотность, поток массы вещества и уравнение непрерывности, или на заряд – объемная плотность заряда и плотность тока, закон сохранения заряда

$$\boxed{\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + div\overrightarrow{j_m} = 0}$$

$$\rho_q = q|\Psi|^2, \overrightarrow{j_q} = q\vec{j}$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho_q}{\partial t} + div\overrightarrow{j_q} = 0}$$

Уравнение Шредингера в центральном поле

Центрально-симметричное поле - потенциальная энергия поля зависит только от модуля разности координат $U(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$ взаимодействующих частиц - проблема системы двух взаимодействующих тел сводится к решению задачи о движении одной частицы в поле центральных сил.

В микромире - задачи об атоме водорода, одноэлектронных ионах He^{+}, Li^{+2},..., о позитронии (система, состоящая из электрона и позитрона) ....

Обычно в такой задаче переходят в систему отсчета, связанную с центром масс двух частиц и разделяют поступательное движение центра масс системы из двух частиц и их относительное движение.

Если масса одного тела значительно больше массы другого $M \gg m_0$, то можно считать, что центр масс находится в центре массивной частицы и рассматривать движение одной частицы m_0 в поле $U(r)$, где r – ее расстояние от второй, более массивной частицы М.

Оператор Лежандра

Рассматриваем стационарное уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})$$

В сферической системе координат оператор Лапласа имеет вид:

$$\widehat{\nabla^2} \equiv \Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\widehat{\Lambda} \equiv \hat{\nabla}_r^{\,2} + \frac{1}{r^2}\widehat{\Lambda}$$

где угловая часть оператора Лапласа, называемая оператором Лежандра, имеет вид:

$$\widehat{\Lambda} = \frac{\partial}{\sin\theta\,\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

оператор Лежандра не зависит от радиуса *r* и конкретного вида потенциала *U*(*r*).

Разделение переменных

Независимость оператора Лежандра от расстояния между частицами и конкретного вида потенциального взаимодействия позволяет разделить уравнение Шредингера на две части: одна зависит только от радиуса *r*, другая – от угловых переменных θ и φ. Убедимся в этом, если представим волновую функцию в виде произведения двух функций:

$$\psi(\vec{r}, \theta, \varphi) = R(\vec{r})\Upsilon(\theta, \varphi)$$

Такой вид волновой функции приводит к разделению переменных в уравнении Шредингера. Представим его в более удобном виде:

$$\left(\hat{\nabla}_r^{\,2} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\right)\psi + k^2(\vec{r})\psi = 0$$

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E - U(\vec{r})\right)$$

где k^2 -квадрат волнового числа в классической механике - зависит только от радиуса *r*.

Разделение уравнения Шредингера

Независимость оператора Лежандра от расстояния между частицами и конкретного вида потенциального взаимодействия позволяет разделить уравнение Шредингера на две части: одна зависит только от радиуса *r*, другая – от угловых переменных θ и φ. Убедимся в этом, если представим волновую функцию в виде произведения двух функций:

$$\boxed{\psi(\vec{r},\theta,\varphi) = R(\vec{r})\Upsilon(\theta,\varphi)}$$

Такой вид волновой функции приводит к разделению переменных в уравнении Шредингера. Представим его в виде:

$$\left(\hat{\nabla}_r^{\,2} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\right)\psi + k^2(\vec{r})\psi = 0$$

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E - U(\vec{r})\right)$$

где k^2 -квадрат волнового числа в классической физике - зависит только от радиуса *r*.

Умножим это уравнение на

$$\frac{r^2}{\psi} = \frac{r^2}{R\cdot Y}$$

$$\underbrace{\frac{r^2}{R(r)}\hat{\nabla}_r^{\,2}R(r) + r^2k^2(\vec{r})}_{\text{Формализм квантовой механики}} = \underbrace{-\frac{1}{\Upsilon(\theta,\varphi)}\hat{\Lambda}\Upsilon(\theta,\varphi)}_{\text{Зависит только от } \theta \text{ и} \varphi} = \lambda$$

Уравнение для радиальной части

Рассмотрим уравнение для радиальной части:

$$\boxed{\hat{\nabla}_r^{\,2}\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) + k^2(\vec{r})\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) = \frac{\lambda}{\boldsymbol{r}^2}\hat{\nabla}_r^{\,2}\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r})}$$

Или, подставляя оператор Лапласа в сферической системе координат и k^2, получаем:

$$\widehat{\nabla^2} \equiv \Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}$$

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E - U(\vec{r})\right)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E - U(\vec{r})\right) - \frac{\lambda}{\boldsymbol{r}^2}\right]\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) = 0$$

Производя дифференцирование и вводя $\boldsymbol{k}^2$, получаем **уравнение для радиальной части волновой функции**:

$$\boxed{R'' + \frac{2}{r}R' + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right)R = 0}$$

Уравнение для радиальной части волновой функции зависит от потенциала $U(r)$. Обычно делается замена:

$$\boxed{\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\boldsymbol{r}}\chi(\boldsymbol{r})}$$

$$R' = \frac{\chi'}{r} - \frac{\chi}{r^2}$$

$$R'' = \frac{\chi''}{r} - \frac{2\chi'}{r^2} + \frac{2\chi}{r^3}$$

$$\boxed{\chi'' + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right)\chi = 0}$$

Уравнение для угловой части

Угловая часть волновой функции :

$$-\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\hat{\Lambda}Y(\theta,\varphi)=\lambda$$
$$\hat{\Lambda}Y(\theta,\varphi)+\lambda Y(\theta,\varphi)=0$$

Записывая явный вид оператора Лежандра , имеем:

$$\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y(\theta,\varphi)+\frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y(\theta,\varphi)+\lambda Y(\theta,\varphi)=0$$

$$\boxed{Y_\theta{}''+ctg\theta Y_\theta{}'+\frac{1}{sin^2\theta}Y_\varphi{}''+\lambda Y=0}$$

Получили уравнение для угловой части волновой функции $Y(\theta,\varphi)$ частицы в центрально- симметричном поле. Уравнение для угловой части не зависит от конкретного вида потенциала U(r) и для всех центральных полей имеет одно и то же решение. Поэтому имеет смысл рассмотреть его решение в общем виде.