Глава 3. Термы и орбитали стационарных состояний

3.1 Стационарные состояния

Если состояние системы не изменяется со временем и осуществляется при постоянном значении полной энергии, то такое состояние называют *стационарным*. Тогда, с точки зрения классической физики, производная полной энергии E по времени должна быть равна нулю для такого состояния:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0 . \tag{1}$$

По теореме Эренфеста, полной энергии E соответствует оператор Гамильтона $\hat{H}$. Тогда для гамильтониана в стационарном состоянии должно выполнятся уравнение:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0 . \tag{2}$$

То есть оператор $\hat{H}$ не содержит в явном виде переменную времени t и не действует на нее.

Рассмотрим уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi . \tag{3}$$

Так как левая часть уравнения содержит только производные по времени, а правая, в силу (2), только производные по координатам, тогда для решения уравнения можно применить *метод Коши* (метод разделения переменных). Представим волновую функцию в виде следующего произведения:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(t)\psi(\mathbf{r}), \tag{4}$$

где $\varphi(t)$ – функция только времени, $\psi(\mathbf{r})$ – функция только координат. Подставим (4) в (3) и перенесем все зависящее от времени в одну часть, а все зависящее от координат в другую часть уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial(\varphi\psi)}{\partial t} = \hat{H}(\varphi\psi),$$

$$i\hbar\psi \frac{d\varphi}{dt} = \varphi\hat{H}\psi ,$$

$$\frac{i\hbar}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi} . \tag{5}$$

В левой части (5) стоит функция, зависящая только от времени, в правой части равенства (5) стоит функция только координат. Следовательно и правая и левая часть равны некоторой константе, которую можно обозначить E:

$$\frac{i\hbar}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\hat{H}\psi}{\psi} = E . \tag{6}$$

Тогда имеем систему уравнений для функций ψ и φ:

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{d\varphi}{dt} = E\varphi, \\ \hat{H}\psi = E\psi. \end{cases} \qquad (7)$$

Решим первое уравнение системы (7). Для этого перенесем все содержащее функцию φ в левую часть, а все, содержащее время t, в правую часть:

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = -i\frac{E}{\hbar}dt\,.$$

Возьмем неопределенный интеграл:

$$\ln\varphi = -i\frac{E}{\hbar}t + Const\,.$$

Проэкпоненциируем:

$$\varphi = Const'\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\,.$$

Так как уравнения (7) линейны и Ψ является произведением ψ и φ, тогда константу можно положить равной единице:

$$\varphi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = e^{-i\omega t}\text{, где } E = \hbar\omega\,. \qquad (8)$$

Тогда волновая функция запишется следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\,. \qquad (9)$$

Плотность вероятности обнаружить частицу в какой-либо точке определяется квадратом модуля волновой функции. Для стационарного состояния имеем:

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi = \psi^*\psi\; e^{i\frac{E}{\hbar}t - i\frac{E}{\hbar}t} = |\psi|^2\,. \qquad (10)$$

То есть плотность вероятности для стационарного состояния полностью определяется функцией ψ и не зависит от времени.

Функция ψ подчиняется уравнению:

$$\hat{H}\psi = E\psi\,, \qquad (11)$$

которое называется *стационарным уравнением Шредингера*. Стационарное уравнение Шредингера является уравнением на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии – гамильтониана. Собственные значения оператора полной энергии E_n называются *уровнями энергии* или *термами*. Собственные функции оператора полной энергии ψ_n называются *орбиталями*.

3.2 Стандартные требования к волновой функции

С математической точки зрения, волновая функция Ψ является решением дифференциального уравнения Шредингера (3). С физической точки зрения, квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2$ определяет плотность вероятности обнаружить частицу в какой-либо точке. Отсюда вытекают стандартные требования к волновой функции:

1) Волновая функция Ψ непрерывна по времени *t*.

2) Волновая функция Ψ непрерывна по координатам.

3) Производные от Ψ по координатам также непрерывны по координатам в областях, где потенциальная энергия конечна.

4) Волновая функция Ψ конечна. В своей области определения Ψ не может быть бесконечной.

5) Волновая функция Ψ однозначна. Каждой точке пространства-времени соответствует только одно значение Ψ.

6) Волновая функция Ψ определяется с точностью до постоянного множителя. Его можно выбрать из условия нормировки:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1, \tag{12}$$

которое показывает, что частица существует где-то в пространстве. Условие нормировки является необязательным.

3.3 Алгоритм Шредингера нахождения спектра физической величины и соответствующих волновых функций

Про проведении многократных измерений физической величины f для квантовой системы (например микрочастицы) в состоянии Ψ будет получаться набор значений $\{f_n\}$. Значения f_n являются собственными значениями оператора $\hat{F}$ физической величины f. Волновую функцию состояния Ψ можно представить как суперпозицию собственных функций Ψ_n оператора $\hat{F}$:

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n \,, \; C_m = \int \Psi_n^* \Psi dV \,, \tag{13}$$

где Ψ_n соответствует собственному числу f_n, а $C_m = \int \Psi_n^* \Psi dV$ – постоянные. Вероятность, с которой при измерении получается f_n, определяется удельным весом Ψ_n в суперпозиции Ψ:

$$P_n = \frac{|C_n|^2}{\sum_k |C_k|^2}. \tag{14}$$

Возникает вопрос, как для известной физической величины f найти ее спектр – совокупность собственных значений $\{f_n\}$, которые получаются при измерении, и соответствующие волновые функции, которые определяют вероятность получения про измерении значения f_n?

На этот вопрос последовательно отвечает *алгоритм Шредингера* нахождения спектра физической величины и соответствующих волновых функций:

1) Выбор системы отсчета.

2) Поиск оператора $\hat{F}$ физической величины f, спектр которой необходимо найти.

3) Запись уравнения на собственные значения и собственные функции оператора физической величины:

$$\hat{F}\Psi_n = f_n \Psi_n . \qquad (15)$$

4) Решение уравнения (15) с учетом стандартных и дополнительных условий, налагаемых на волновую функцию.

3.4 Алгоритм Шредингера определения термов и орбиталей стационарных состояний квантовых систем

Стационарное уравнение Шредингера является уравнением на собственные значения и собственные функции оператора полной энергии – гамильтониана. Следовательно, задача определения термов и орбиталей стационарного состояния – частный случай рассмотренной выше задачи нахождения спектра физической величины и соответствующих волновых функций. Этот общий алгоритм можно конкретизировать, с учетом вида гамильтониана и волновой функции в стационарном состоянии.

Рассмотрим *алгоритм Шредингера определения термов и орбиталей стационарных состояний квантовых систем*:

1) Выбор системы отсчета.

2) Учет взаимодействия и определение явного вида оператора потенциальной энергии $\hat{U}(\mathbf{r},t)$.

3) Определение вида гамильтониана – оператора полной энергии:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{U} . \qquad (16)$$

4) Запись стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n . \qquad (17)$$

5) Интегрирование уравнения Шредингера (17) с учетом стандартных и дополнительных условий, налагаемых на орбитали ψ_n.

6) Определение уровней энергии $\{E_n\}$. Уровни энергии E_{n} являются функциями (термами) квантовых чисел *n*. Определение орбиталей $\{\psi_n\}$, соответствующих уровням энергии $\{E_n\}$. Волновая функция в состоянии, определяемом квантовым числом *n*:

$$\Psi_n(\mathbf{r},t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} . \qquad (18)$$

Здесь *n* обозначает всю совокупность квантовых чисел, определяющих одно собственное состояние.

3.5 Электрон в прямоугольной одномерной потенциальной яме с бесконечными стенками

Рассмотрим одну из простейших систем квантовой механики – электрон, находящийся в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечными стенками. Найдем согласно алгоритму Шредингера термы и орбитали такой системы в стационарном состоянии.

1) Пусть ширина ямы равна *l*. Выберем начало координат на одной из границ потенциальной ямы, и направим ось так, чтобы координата второй границы была положительной (рис. 1).

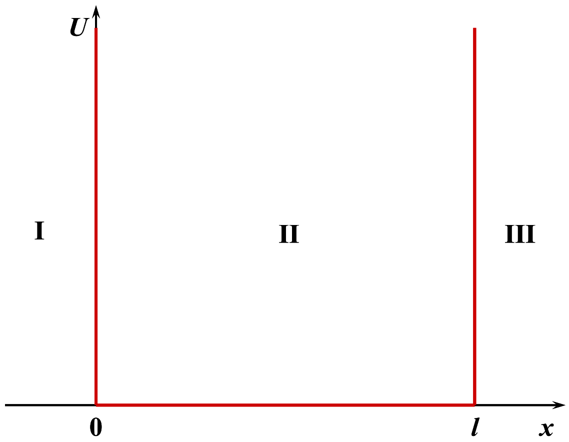

Рис. 1 Профиль потенциальной энергии для одномерной прямоугольной потенциальной ямы с бесконечными стенками. В областях I и III $U = \infty$. В области II $U = 0$

2) Определим вид оператора потенциальной энергии в выбранной системе отсчета:

$$\hat{U} = \begin{cases} 0, & 0 < x < l; \\ \infty, & x \le 0,\ x \ge l. \end{cases} \tag{19}$$

3) Определим вид гамильтониана:

$$\hat{H} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}, & 0 < x < l; \\ \infty, & x \le 0,\ x \ge l. \end{cases} \tag{20}$$

4,5) В областях I и III, то есть вне ямы, стационарное уравнение Шредингера запишется следующим образом:

$$\infty \cdot \psi_{I,III} = E\psi_{I,III}\,, \tag{21}$$

где ψ_I и ψ_{III} – орбитали в областях I и III соответственно. В силу конечности полной энергии $E < \infty$, равенство (21) выполнимо только в случае равенства нулю орбитали:

$$\psi_I = \psi_{III} = 0\,. \tag{22}$$

То есть за пределами ямы электрон не бывает.

Запишем стационарное уравнение Шредингера внутри потенциальной ямы (область II):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi\,. \tag{23}$$

Введем следующее обозначение:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}\,. \tag{24}$$

Тогда уравнение (23) можно переписать следующим образом:

$$\psi'' + k^2\psi = 0\,, \tag{25}$$

где $\psi'' \equiv d^2\psi/dx^2$. Уравнение (25) является уравнением гармонических колебаний. Его решениями являются следующие функции:

$$\cos kx,\ \sin kx,\ e^{ikx},\ e^{-ikx}\,. \tag{26}$$

В данном случае удобно представить общее решение виде

$$\psi = A\sin(kx+\alpha), \tag{27}$$

где A, α – постоянные. Наложим на решение (27) стандартные условия для волновой функции. Орбиталь ψ не зависит от времени, следовательно, непрерывна по времени. Рассмотрим непрерывность по координате. В точках 0 и l ψ должна переходить в ψ_I и ψ_{III}, то есть должны выполнятся равенства:

$$\begin{cases} \psi(0) = \psi_I = 0, \\ \psi(l) = \psi_{III} = 0. \end{cases} \tag{28}$$

Подставляя в первое уравнение системы (28) выражение для орбитали (27), получаем уравнение на константы:

$$\psi(0) = A\sin\alpha = 0. \tag{29}$$

Так как $A \neq 0$ (случай $A = 0$ соответствует нулевому решению, то есть отсутствию частицы), тогда можно положить $\alpha = 0$. С учетом этого, второе уравнение системы (28) дает условие для k:

$$\psi(l) = A\sin kl = 0, \tag{30}$$

которые выполнимо, если

$$kl = \pi n, \quad n = 1,2,\ldots. \tag{31}$$

Таким образом, наложение стандартных условий для орбитали приводит к тому, что k может принимать только ограниченный набор значений, определяемых целым числом n:

$$k_n = n\left(\frac{\pi}{l}\right). \tag{32}$$

Число n называется *квантовым числом.* Величина (π/l) – *квантом* физической величины (в данном случае k). Исходя из связи k и энергии E (24) найдем *термы* для рассматриваемой системы:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}\right). \tag{33}$$

Значение квантового числа $n = 1$ соответствует основному состоянию системы, значения $n = 2, 3, \ldots$ – возбужденным состояниям.

Найдем константу A из условия нормировки:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi\, dx = \int_0^l A^2 \sin^2\frac{n\pi x}{l}dx = A^2\int_0^l \frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2n\pi x}{l}\right)dx = \frac{A^2}{2}\left(x - \frac{l}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{l}\right)\Bigg|_0^l = \frac{A^2 l}{2}. \tag{34}$$

Тогда

$$A = \sqrt{2/l}\,. \tag{35}$$

Запишем с учетом (32) и (35) выражение для орбитали, соответствующей квантовому числу n:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\,\pi\,x}{l}\right). \tag{36}$$

На рис. 2 представлены графики для первых трех орбиталей и соответствующей плотности вероятности обнаружить частицу в точке.

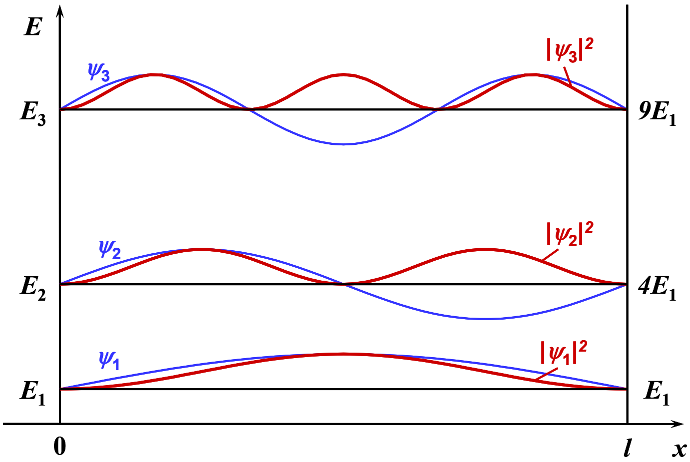

Рис. 2 Графики для первых трех орбиталей $\psi_{1,2,3}$ и соответствующей плотности вероятности $|\psi_{1,2,3}|^2$ обнаружить частицу в точке