Глава 12. Уравнение Шрёдингера

12.1. Уравнение Шрёдингера

УШ – постулируется в кв. мех. также как 2й ЗН в кл. мех.

Тем не менее попробуем угадать его вид.

Рассм. волн. ф-я свободной частицы – волну де Бройля.

$$\Psi = \tilde{A} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} = \tilde{A} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}.$$

Возьмём произв. по t: $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \tilde{A} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} =$

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

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

С др. стороны, если E (полн. эн.) в сост. Ψ измерима точно, то $\hat{H}\Psi = E\Psi$, где $\hat{H}$ — оператор полной энергии (из 3-го постулата)

По т. Эренфеста, в кл. физ. $E = T + U$

$\Rightarrow \underline{\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}}$.

$T = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$;

Оператор имп. $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla \Rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

Т.о. $\underline{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{U}}$

Для св. част. $U = 0 \Rightarrow \underline{\hat{U} = 0}$.

Т.о. с одн. ст. $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$

с др. ст. $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \underset{=\hat{U}}{U}\right)\Psi = E\Psi$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{U}\right)\Psi \qquad \text{УШ}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \; ; \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{U}$$

12.2. Стационарные состояния

Если сост. не изм. со временем и знач. полн. энергии — постоянно, то это сост. — стационарное.

$\Rightarrow$ В кл. мех

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0$$

По Т. Эренфеста в кв. мех:

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$$

Т.е. в стац. сост. гам-н не содержит в явном виде t и произв. по t.

Рассм. УШ: $\underline{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi}$; $\Psi = \underline{\Psi(\vec{r}, t)}$

Левая часть ур-е содержит произв. по t

правая — произв. по коорд. $\Rightarrow$

Метод Коши разделения переменных.

$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(t)\psi(\vec{r}) \Rightarrow$ в ур-е:

$$i\hbar \frac{\partial(\varphi\psi)}{\partial t} = \hat{H}(\varphi\psi) \Rightarrow i\hbar\cdot\psi\frac{d\varphi}{dt} = \varphi\hat{H}\psi$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{i\hbar}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}}_{\text{ф-я } t} = \underbrace{\frac{\hat{H}\psi}{\psi}}_{\text{ф-я } \vec{r}}$$

Чтобы это равенство выполнялось $\forall\, t, \vec{r}$ необх. чтобы левая и пр. часть были равны const.

Обозн. const разделения E.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{i\hbar}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = E; \qquad \frac{\hat{H}\psi}{\psi} = E}$$

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

$$\Rightarrow \ln\varphi = -\frac{iE}{\hbar}t + Const$$

$$\Rightarrow \varphi = \varphi_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \varphi_0 e^{-i\omega t}; \quad \underline{E = \hbar\omega}$$

Т.о.

$\hat{H}\psi = E\psi$	Стационарное уравнение Шредингера
$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$	

Стац. УШ: $\underline{\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n}$ – ур. соб. зн. и соб. ф-ии опер. полн. эн.

n – индекс (номер) соб. знач. (ф-ии)

E_n – терм (уровень энергии)

ψ_n – орбиталь (зависящая от коорд. часть волн. ф-ии)

12.3. Стандартные требования к волн. ф-и

математика: Ψ – реш-е УШ

физика: $|\Psi|^2 = \frac{dP}{dV}$.

$\Rightarrow$ Требования к Ψ

1) Ψ непр. по времени t

2) Ψ непр. по коорд

3) Произв. Ψ по коорд. непр. в областях, где пот. эн. конечна.

4) Ψ конечна.

5) Ψ – однозначна. $\forall$ т. пр-ва-времени –

– однозн. Ψ.

6) Ψ опр-на с точн. до пост. множителя.

Если Ψ – нормируема, то этот множитель можно опр. из усл. нормировки:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1.$$

12.4. Алгоритм Шредингера опр-е соб. знач. и соб. ф-й оператора физ. вел.

$\hat{F}\Psi_n = f_n \Psi_n$; $\{f_n\}$ — спектр оператора $\hat{F}$.

Алгоритм:

1) Выбор СО
2) Поиск/запись оператора $\hat{F}$
3) Запись ур-е $\hat{F}\Psi_n = f_n \Psi_n$
4) Реш-е этого ур-е с учетом всех требований на волн. ф-ю.

13.5. Алгоритм Шредингера опр-е термов и орбиталей стац. сост.

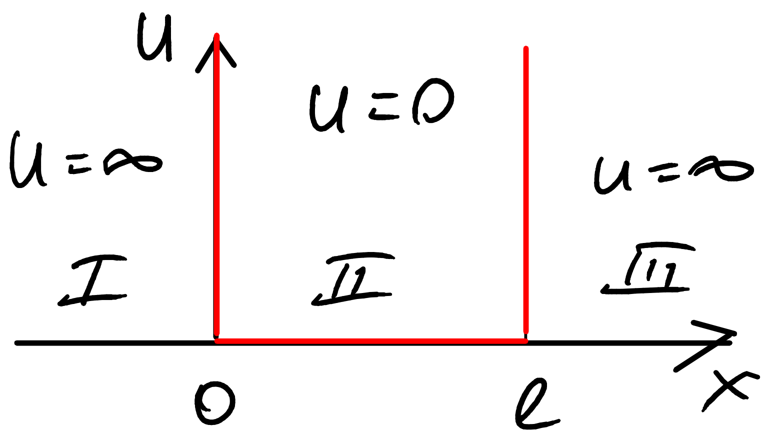
1) Выбор СО
2) Учет вз-я и опр-е явного вида $\hat{U}(\vec{r},t)$
3) Опр-е вида гам-на: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{U}$
4) Запись стац. УШ: $\hat{H}\psi = E\psi$
5) Решение стац УШ с учетом всех требований на вол. ф-ю
6) Опр-е термов $\{E_n\}$ и орбиталей $\{\psi_n\}$

$$\Psi_n(\bar{r},t) = \psi_n(\bar{r})\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

12.6. Электрон в прямоугольной одномерной потенциальной яме с бесконечными стенками

1) Пусть l – ширина ямы. $OX \perp$ яме.

$x=0$; $x=l$ – коорд. стенок.



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

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

4,5) I, III. $\hat{H} = \infty$; и уш: $\underline{\infty \psi_{I,III} = E \cdot \psi_{I,III}}$

$\underline{|E| < \infty} \Rightarrow \underline{\psi_{I,III} = 0}$.

II. $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \Rightarrow \underline{\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0}$

Обозн. $\boxed{k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow \underline{\psi'' + k^2\psi = 0}$

хар. ур-е: $\lambda^2 + k^2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm ik$

$\underline{\psi_{II} = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}}$

Налагаем станд. усл.:

непр-сть по коорд.: $\psi_{II}(0) = \psi_{I}(0) = 0$

$\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l) = 0$

т.о. $\begin{cases} C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 e^{ikl} + C_2 e^{-ikl} = 0 \end{cases} \Rightarrow$ $C_2 = -C_1$

$C_1 \left(\underline{e^{ikl} - e^{-ikl}} \right) = 0$

$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$

$C_1 \big(\cancel{\cos kl} + i\sin kl -$

$- \cancel{\cos(-kl)} - i\sin(-kl) \big) = 0$

$$\Rightarrow 2C_1 \sin kl = 0 \Rightarrow kl = \pi n;\ n \in \mathbb{Z}$$

$n = 0$ соотв. $k = 0 \Rightarrow E = 0$

$n < 0 \Rightarrow$ заменой $C_1' = -C_1$ сводится к $n > 0$

$$\Rightarrow n = 1, 2, 3, \ldots$$

Т.о. $k_n = \frac{\pi}{l} \cdot n \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}\right) n^2$ | термы

$\left.\begin{array}{l} \psi_n = 2C_1 \sin k_n x \\ 2C_1 = A \end{array}\right| \Rightarrow \psi_n = A_n \sin \frac{\pi n x}{l}$ | орбиталь

Найдем A_n из усл. нормировки:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1; \qquad \Psi = \psi e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* \psi e^{i\frac{E}{\hbar}t} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = $$

$$= |\psi|^2 \quad (\text{В п. } 12.2)$$

$$\int |\psi_n|^2 dV = \int_0^l |A_n|^2 \sin^2 \frac{\pi n x}{l} dx =$$

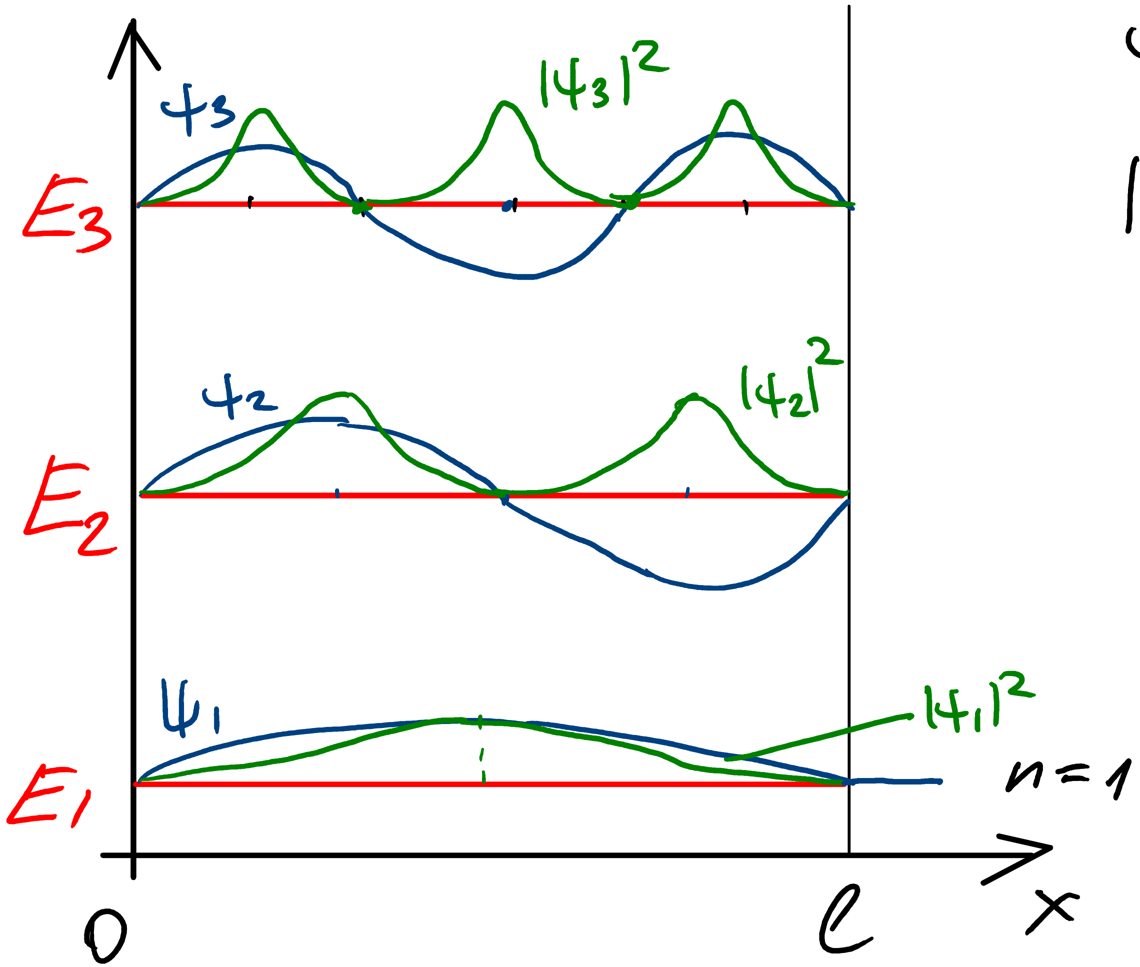
$$= |A_n|^2 \int_0^l \frac{1}{2}\left(1 - \cos\frac{2\pi n x}{l}\right) dx =$$

$$= \frac{1}{2}(A_n)^2 \left(\ell - \frac{\ell}{2\pi n} \cancel{\sin \frac{2\pi n x}{\ell}}^{0} \Big|_0^\ell \right) =$$

$$= \frac{1}{2}(A_n)^2 \ell = 1$$

$$\Rightarrow \quad A_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}}$$

$$\boxed{\psi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{\pi n x}{\ell}; \quad \Psi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \sin \frac{\pi n x}{\ell}}$$



$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin k_n x = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi n x}{l}$$

$$|\psi_n|^2 = \frac{2}{l} \sin^2 k_n x$$