УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Волновая функция и её статистический смысл

Сравнение дифракции световых волн и микрочастиц:

Для света: дифракционная картина – ослабление или усиление света в различных точках пространства.
Интенсивность ~ A^2 световой волны.

Для частиц: дифракционная картина объясняется неодинаковым распределением потоков микрочастиц в различных направлениях после рассеяния (отражения), т.е. проявляются вероятностные (статистические) закономерности распространения волн де Бройля.

Но по волновому закону меняется не вероятность обнаружить частицу в точке пространства, а амплитуда вероятности, т.к. вероятность не может меняться по гармоническому закону, поскольку она не может быть отрицательной.

Волновая функция и её статистический смысл

В квантовой механике положение частицы в пространстве в данный момент времени определяется волновой функцией (пси-функцией) $\psi(x, y, z, t)$ – амплитуда вероятности.

Вероятность dW того, что частица находится в элементарном объёме dV, пропорциональна $|\psi|^2$ и dV:

$$dW = |\psi|^2 \, dV = |\psi|^2 \, dxdydz$$

ψ может быть комплексной.

Квадрат модуля волновой функции: $|\psi|^2 = \psi\psi^*$

ψ^* - функция комплексно сопряженная с ψ.

Описание состояния микрообъекта с помощью волновой функции имеет статистический (вероятностный) характер.

Волновое уравнение Шредингера

Т.к. микрообъекты (в соответствии с предположением де Бройля) обладают волновыми свойствами, то уравнение, описывающее их движение в различных силовых полях должно быть волновым уравнением подобно уравнению электромагнитной волны.

В 1926 г. Шредингер постулировал временное уравнение Шредингера для частицы массой *m*, движущейся в поле с потенциальной энергией $U(x, y, z, t)$ со скоростью $\upsilon << c$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(x, y, z, t)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

общее уравнение Шредингера

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$ - оператор Лапласа.

$$i = \sqrt{-1}$$ - мнимая единица.

$$U(x, y, z, t)$$ - потенциальная энергия частицы в силовом поле.

Волновое уравнение Шредингера

Условия, накладываемые на ψ– функцию:

1. ψ– функция регулярная, т.е. конечная, непрерывная, однозначная;

2. $\dfrac{\partial\psi}{\partial x}, \dfrac{\partial\psi}{\partial y}, \dfrac{\partial\psi}{\partial z}$ - непрерывные;

3. $|\psi|^2$ удовлетворяет условию нормировки.

Во многих случаях силовое поле, в котором движется частица, – стационарное, т.е. потенциальная энергия $U(x,y,z)$ не зависит от t.
Для этого случая записывается стационарное уравнение Шредингера (уравнение Шредингера для стационарных состояний).
Решение стационарного уравнения Шредингера можно представить в виде произведения двух функций:

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\cdot\varphi(t)$$

Волновое уравнение Шредингера

Подставим данное решение в уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi\cdot\varphi+U(x,y,z)\psi\cdot\varphi=i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\psi$$

Разделим обе части уравнения на $\psi\varphi$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi\cdot\frac{1}{\psi}+U(x,y,z)=i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{1}{\varphi}\quad \text{или}\quad \frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi\cdot\frac{1}{\psi}-U(x,y,z)=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{1}{\varphi}$$

Данное уравнение выполняется только в том случае, когда обе части уравнения равны постоянной величине:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi\cdot\frac{1}{\psi}-U(x,y,z)=-E\qquad \text{и}\qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{1}{\varphi}=-E$$

Тогда: $\dfrac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+(E-U)\psi=0$ - уравнение Шредингера для стационарных состояний **(стационарное уравнение Шредингера)**

Волновое уравнение Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + (E - U)\psi = 0$$

Решение этого уравнения имеет бесконечное множество решений, но с учётом условий, накладываемых на ψ – функцию (регулярная, непрерывны первые производные, т.е. на ψ – функцию накладываются граничные условия), отбираются только решения, имеющие физический смысл – **собственные функции**.

Собственные функции существуют лишь при определённых значениях полной энергии E, называемых **собственными значениями энергии**. Совокупность собственных значений E образуют **энергетический спектр частицы**.

Волновое уравнение Шредингера

Найдем решение уравнения $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{1}{\varphi}=-E$

$$\frac{d\varphi}{\varphi}=\left(-\frac{i}{\hbar}\right)Edt \qquad \Rightarrow \ln\varphi=\left(-\frac{i}{\hbar}\right)Et+\ln\varphi_0$$

$$\varphi=\varphi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Тогда общее решение уравнения Шредингера имеет вид:

$$\boxed{\psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\cdot\varphi(t)=\psi(x,y,z)\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}$$

E – полная энергия частицы, движущейся в данном поле.

Волновое уравнение Шредингера

Если частица движется в свободном пространстве, ее энергетический **спектр непрерывный**.

Если потенциальная энергия U – монотонная функция и $U \to 0$ на бесконечности, то в области $E < 0$ собственные значения энергии образуют **дискретный спектр**.

Отыскание собственных значений энергии E и собственных ψ–функций составляет основную задачу квантовой механики.

Движение свободной частицы

Частица движется в отсутствие внешних полей, т.е. $U = 0$, $E = E_к$ (полная энергия частицы равна кинетической энергии).

Уравнение Шредингера для одномерного случая движения вдоль оси x:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} E}_{k^2} \psi = 0$$ - дифференциальное уравнение плоской волны.

Свободная частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля.

$$\psi(x, y, z, t) = A \cdot e^{-i\left(\frac{E}{\hbar^2} t - kx\right)} = A \cdot e^{-i(\omega t - kx)}$$

Тогда решение стационарного уравнения примет вид:

$$\psi(x) = A \cdot e^{-ikx}$$ A=const, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - волновое число.

Движение свободной частицы

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{m\upsilon^2}{2}$$ - собственные значения энергии,

как для обычной нерелятивистской частицы, т.е. энергетический спектр свободной частицы – **непрерывный**.

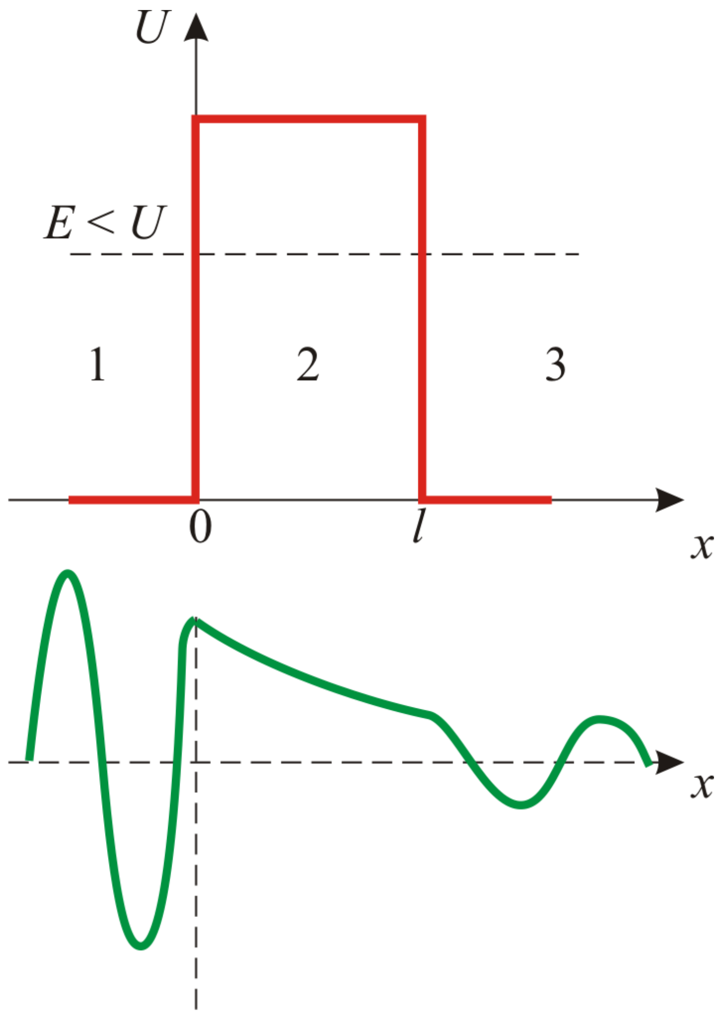
Все положения свободной частицы в пространстве равновероятны, т.к. вероятность обнаружить частицу в любой точке пространства

$$|\psi(x,t)|^2 = \psi(x,t) \cdot \psi^*(x,t) = A^2$$

постоянна во всем пространстве, что можно интерпретировать как движение частицы с постоянной скоростью.

Туннельный эффект

Туннельный эффект – проникновение частицы через потенциальный барьер, высота которого больше полной энергии частицы.



$$U(x)=\begin{cases}0, -\infty < x < 0,\\ U_0, 0 \le x \le l,\\ 0, l < x < \infty.\end{cases}$$

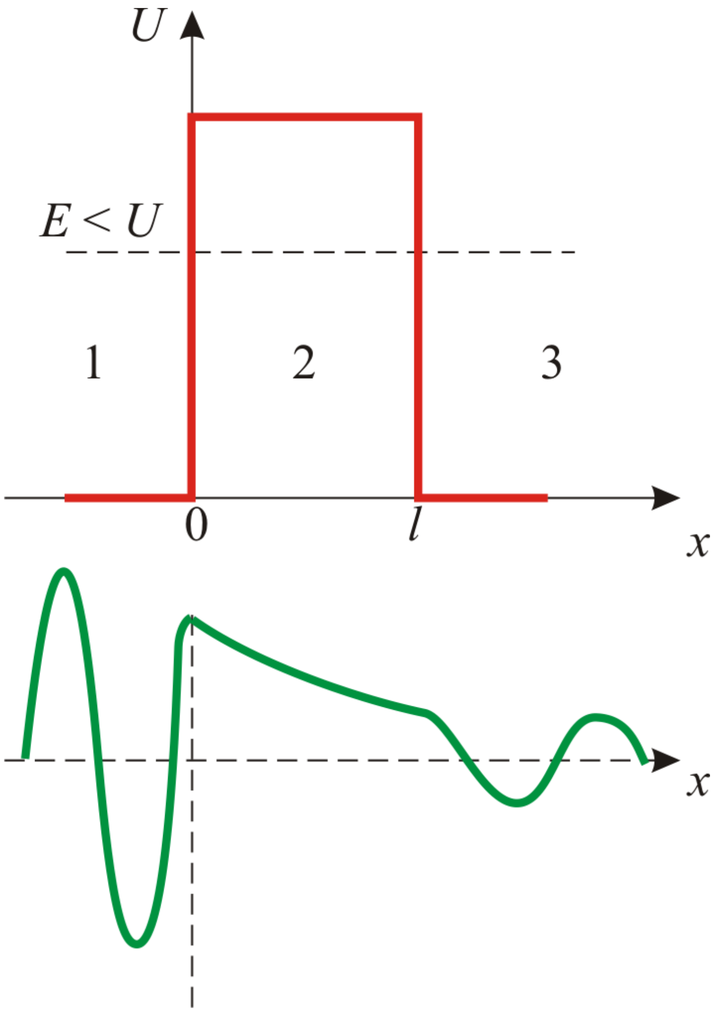
$$E=\frac{m\upsilon^2}{2}<U_0$$

Уравнение Шредингера для различных областей:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0 \qquad (1),(3)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\frac{2m}{\hbar^2}(U_0-E)\psi=0 \qquad (2)$$

Туннельный эффект



$$(1):\quad \psi_1 = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$$

$$(3):\quad \psi_3 = A_3 e^{ik(x-d)} + B_3 e^{-ik(x-d)}$$

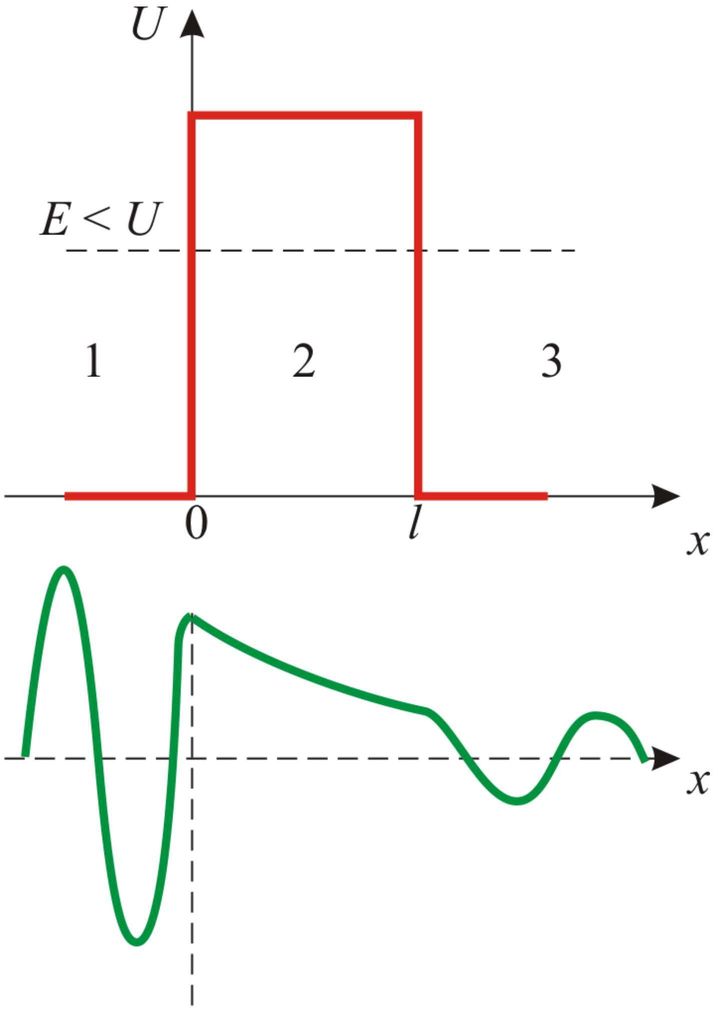
$$(2):\quad \psi_2 = A_2 e^{-\eta x} + B_2 e^{\eta x}$$

$$\eta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)} > 0$$

Постоянные A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3 находят из условия непрерывности волновой функции и ее производной на границах барьера:

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0) \\ \psi_2(l) = \psi_3(l) \\ \psi_2'(l) = \psi_3'(l) \end{cases}$$

Туннельный эффект



A_1=A_0, B_1=0.

$$\psi_1 = A_0 e^{ikx}$$

$$\psi_1(x,t) = A_0 e^{-i(\omega t - kx)}$$

A_2 =A_0, B_2=0

$$\psi_2 = A_0 e^{-\eta x}$$

$$\psi_2(x,t) = A_0 e^{-\eta x} e^{-i(\omega t)}$$

$A_3 = A_0 e^{-\eta d}$, B_3=0

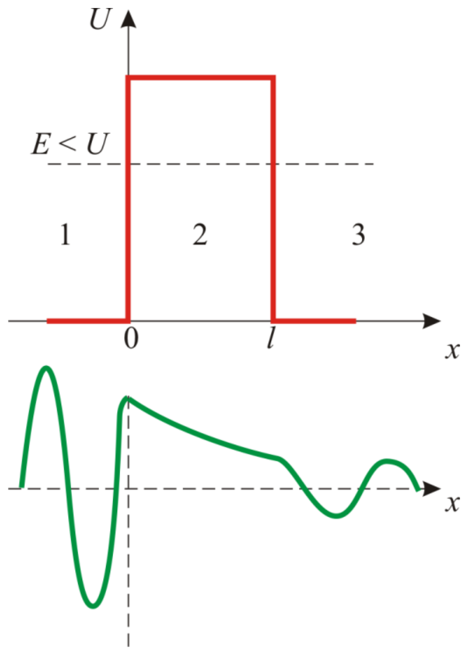
$$\psi_3 = A_3 e^{ik(x-l)}$$

$$\psi_3(x,t) = A_3 e^{-i(\omega t - k(x-l))}$$

Коэффициент прозрачности:

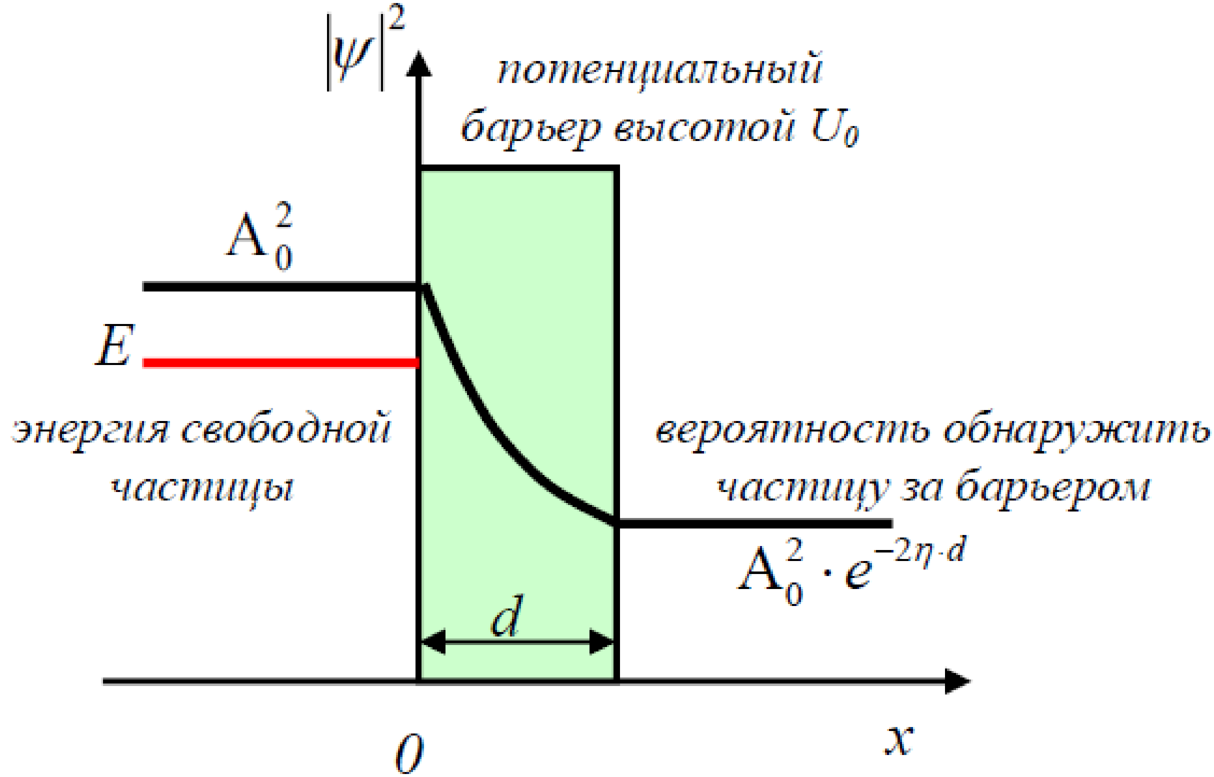
$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_0|^2} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}l}$$

Туннельный эффект



Вероятность обнаружить частицу за барьером шириной l:

$$|\psi(x)|^2 = A_0^2 e^{-2\eta l}$$



Туннельный эффект

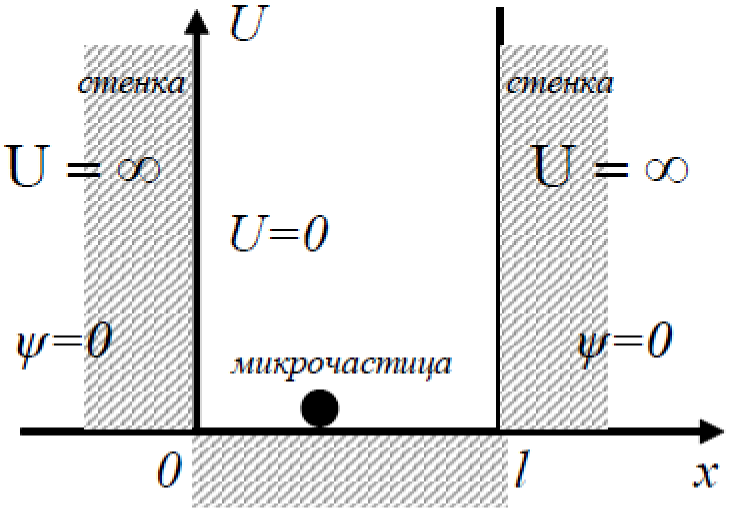
С классической точки зрения прохождение частицы сквозь потенциальный барьер при $E < U_0$ невозможно, так как частица, находясь в области барьера, должна была бы обладать отрицательной кинетической энергией.

Туннельный эффект является **специфическим квантовым эффектом**.

Основы теории туннельных переходов заложены работами советских ученых **Л.И. Мандельштама** и **М.А. Леонтовича** в 1928 г. Туннельное прохождение сквозь потенциальный барьер лежит в основе многих явлений:

- физики твердого тела (например, явления в контактном слое на границе двух полупроводников),
- атомной и ядерной физики (например, α-распад, протекание термоядерных реакций).

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками



Уравнение Шредингера:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - U(x)\right)\psi = 0$$

Граничные условия:

$$\psi(0) = \psi(l) = 0$$

Потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками называется область пространства, в которой потенциальная энергия определена соотношением:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ 0, & 0 \le x \le l, \\ \infty, & x < l. \end{cases}$$

Частица движется вдоль оси *x*. Энергия отсчитывается от дна ямы.

l – ширина ямы.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Из граничных условий следует:

1. Бесконечно высокие стенки => частица не проникает за пределы ямы => $\psi_{\text{вне ямы}}=0$;

2. На границе ямы ($x = 0$, $x = l$) непрерывная функция ψ обращается в нуль;

3. В яме $U = 0$ $\Rightarrow \dfrac{d^2\psi}{dx^2} + \dfrac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0$

Дифференциальное уравнение гармонического осциллятора:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Дифференциальное уравнение гармонического осциллятора:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

Общее решение дифференциального уравнения:

$$\left.\begin{array}{r} \psi(x) = A\sin kx + B\cos kx, \\ \text{условие на границе: } \psi(0) = 0. \end{array}\right\} \Rightarrow B = 0. \Rightarrow$$

$$\left.\begin{array}{r} \psi(x) = A\sin kx, \\ \text{условие на границе: } \psi(l) = 0. \end{array}\right\} \Rightarrow \psi(l) = A\sin kl = 0 \Rightarrow$$

$$\left.\begin{array}{l} kl = n\pi \Rightarrow k = \dfrac{n\pi}{l}, \quad k^2 = \dfrac{n^2\pi^2}{l^2}. \\ E = \dfrac{p^2}{2m} = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \dfrac{2m}{\hbar^2}E. \end{array}\right\} E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}, n = 1, 2, 3 \ldots,$$

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}, n = 1,2,3 \ldots,$$

т.е. уравнение Шредингера удовлетворяется только при собственных значениях $E_n = E_n(n)$.

Т.о. E_n принимает **дискретные значения** – квантуется. Квантованные значения E_n называются **уровнями энергии**.

n – **главное квантовое число** определяет энергию уровня.

Состояние микрочастицы с минимальным значением энергии называется **основным**.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

$$\left.\begin{aligned} \psi(x) &= A \sin kx, \\ k &= \frac{n\pi}{l}. \end{aligned}\right\} \psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{l} x,$$

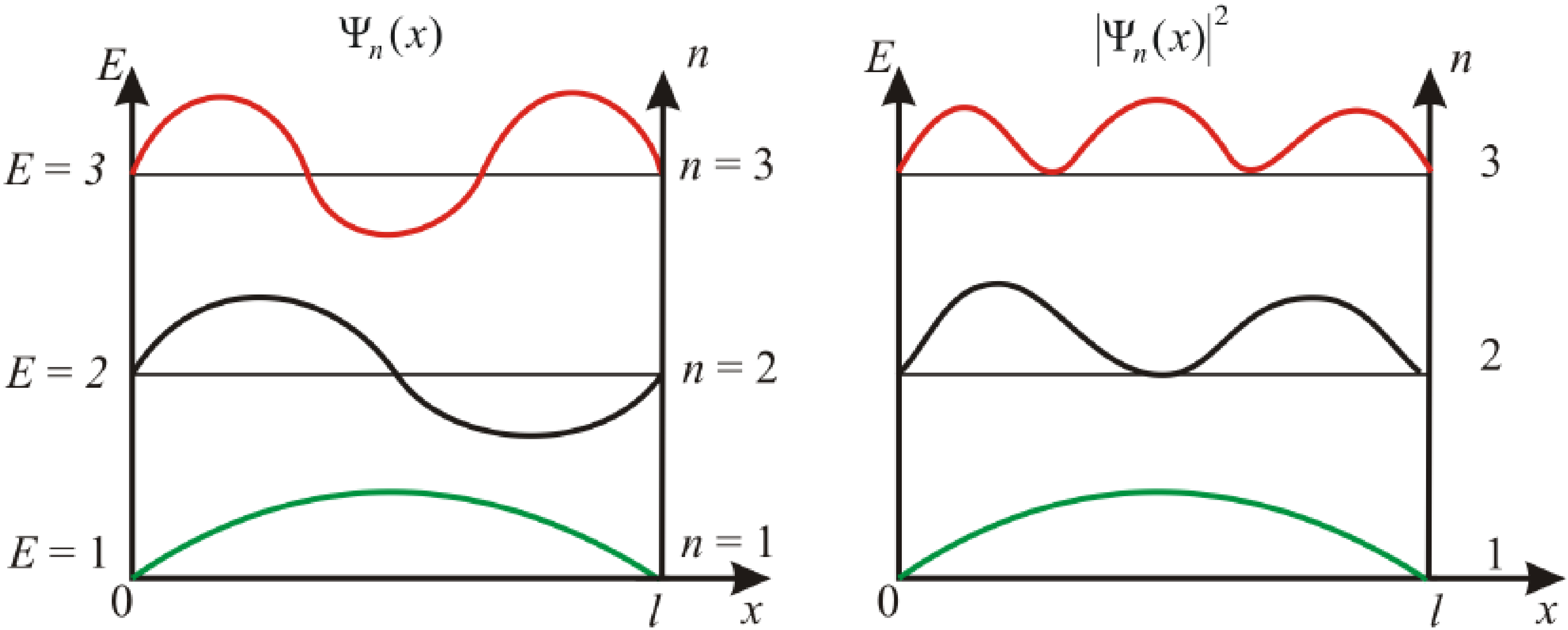
Условие нормировки: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1,$

В одномерном случае: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1.$

$$A^2 \int\limits_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{l}} \Rightarrow$$

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

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками



Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Из выражения
$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$$
следует, что *энергетический интервал между двумя соседними уровнями* равен
$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} n$$

Например, для электрона при размерах ямы l=10^{-10}м (свободные электроны в металле)

$$\Delta E_n \approx 10^{-35}\ n\ \text{Дж} \approx 10^{-16}\ n\ \text{эВ},$$

т.е. энергетические уровни расположены столь тесно, что спектр можно считать практически непрерывным.

Если размеры ямы соизмеримы с размерами стенки ($l \approx 10^{-10}$ м), то для электрона

$$\Delta E_n \approx 10^{-17}\ n\ \text{Дж} \approx 10^{-2}\ n\ \text{эВ},$$

т.е. получаются явно дискретные значения энергии (линейчатый спектр).

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Применение уравнения Шредингера к частице в «потенциальной яме» с бесконечно высокими “стенками” приводит к **квантованным значениям энергии**, в то время как классическая механика на энергию этой частицы лишних ограничений не накладывает.

Кроме того, **квантово-механическое рассмотрение** этой задачи приводит к выводу, что частица в потенциальной яме с бесконечно высокими «стенками» не может иметь энергию, меньшую, чем **минимальная энергия** равная

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$$

Наличие отличной от нуля минимальной энергии не случайно и вытекает из *соотношения неопределенностей*.

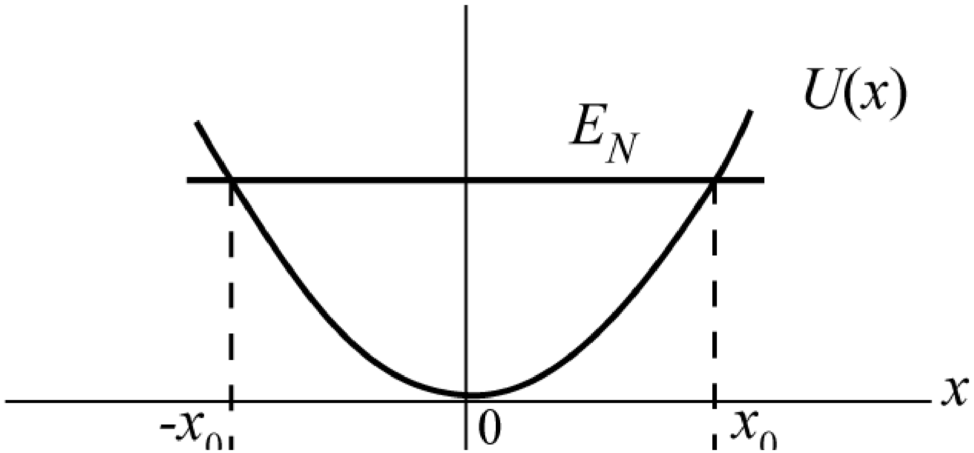
Гармонический осциллятор

Гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую одномерное движение под действием квазиупругой силы $F=kx$.

Потенциальная энергия частицы $$U = \frac{kx^2}{2}$$

или $$U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$$

где $$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



В точках с координатами $-x_0$ и $+x_0$, полная энергия равна потенциальной энергии.

Поэтому с классической точки зрения частица не может выйти за пределы области $-x_0$ и $+x_0$.

Гармонический осциллятор

Гармонический осциллятор в квантовой механике – квантовый осциллятор – описывается уравнением Шредингера:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right)\Psi = 0$$

Значения полной энергии осциллятора

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$$

где n = 0, 1, 2…

Первые три волновых функции гармонического осциллятора $x_0 = h/(4\pi^2 m\upsilon)$.

$$n = 0, \qquad \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}}\exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right),$$

$$n = 1, \qquad \psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}}\frac{2x}{x_0}\exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right),$$

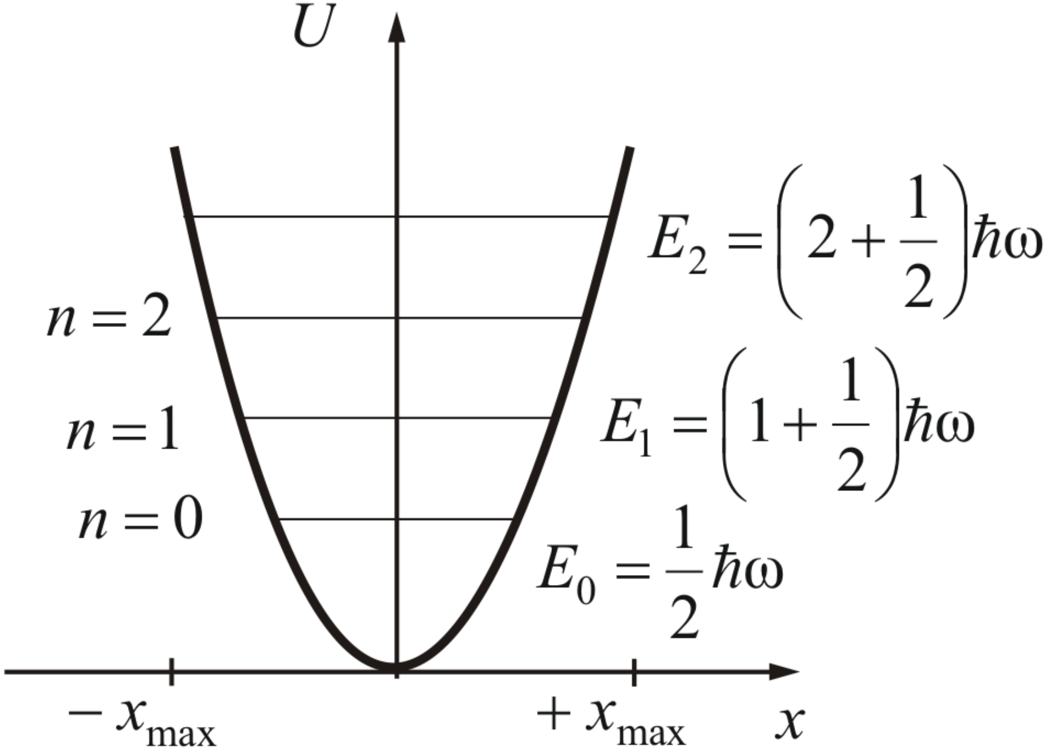
$$n = 2, \qquad \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{8x_0\sqrt{\pi}}}\left(\frac{4x^2}{x_0^2} - 2\right)\exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right).$$

Гармонический осциллятор

$\Delta E_n = \hbar\omega$
и не зависит от n.

Минимальная энергия

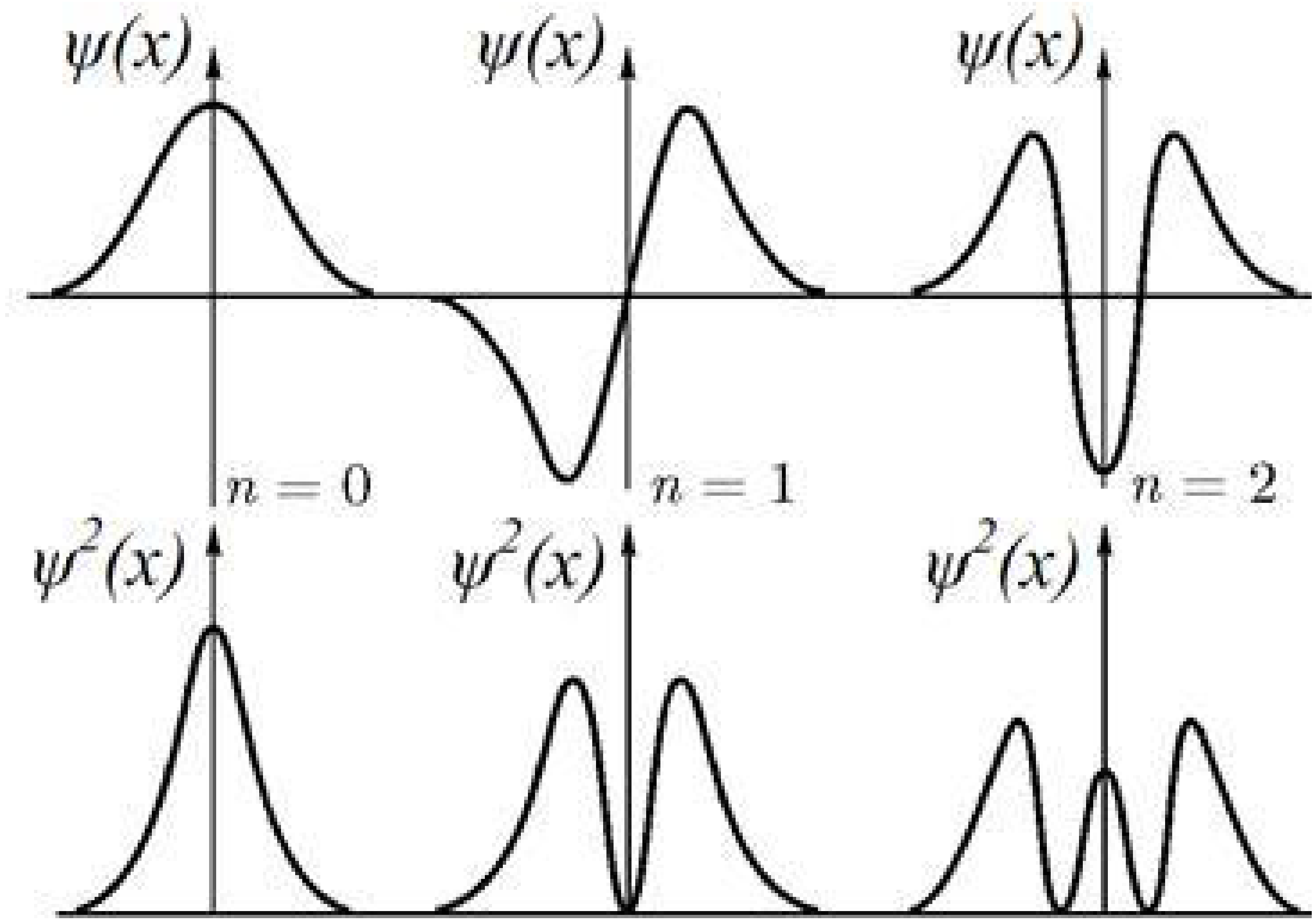
$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$



называется **нулевой энергией**, т.е. при $T = 0$ К колебания атомов в кристаллической решетке не прекращаются.

Это означает что частица не может находиться на дне потенциальной ямы.

Гармонический осциллятор



Гармонический осциллятор

В квантовой механике вычисляется вероятность различных переходов квантовой системы из одного состояния в другое. Для гармонического осциллятора возможны лишь переходы между соседними уровнями.

Условия, накладываемые на изменения квантовых чисел при переходах системы из одного состояния в другое, называются правилами отбора:

$$\Delta n = \pm 1$$

Таким образом, энергия гармонического осциллятора изменяется только порциями, т.е. квантуется

$$E_n = n\hbar\omega$$

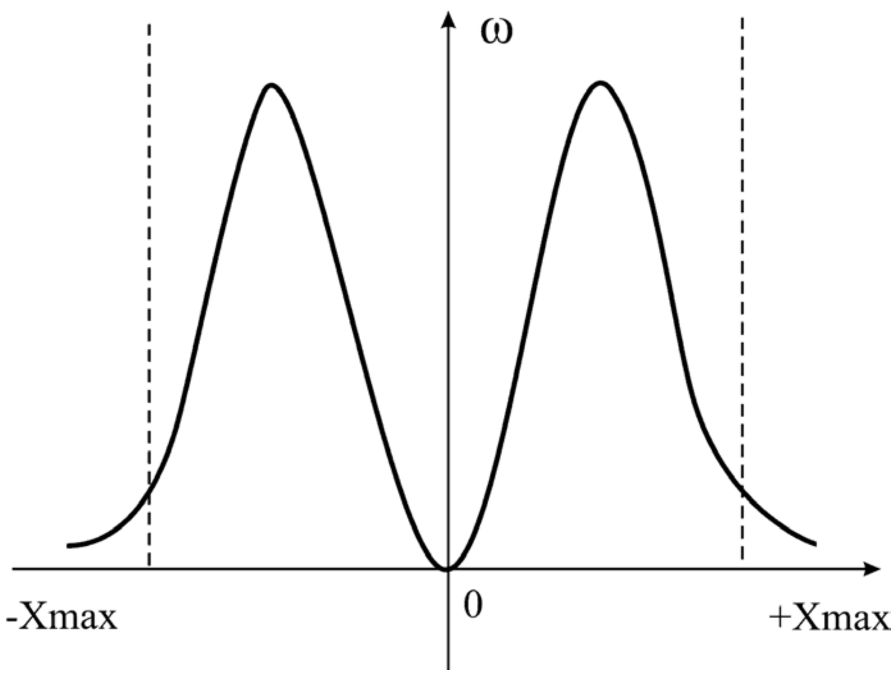
Причем минимальная порция энергии (тепловое излучение - энергия излучается квантами).

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Гармонический осциллятор

Кроме того например, при $n = 2$ в середине сосуда частицы быть не может. Это совершенно непонятно с классической точки зрения. **Квантуется не только энергия, но и координата частицы!**

Квантово – механический расчет показывает, что частицу можно обнаружить и за пределами ямы, т.е. в области с координатами $-x_0$ и $+x_0$, в то время как с классической точки зрения она не может выйти за пределы этой ямы.



Элементы квантовой статистики

Квантовая статистика – раздел статистической физики, исследующий системы, которые состоят из огромного числа частиц, подчиняющихся законам квантовой механики.

Система их N частиц. Многомерное пространство всех координат и импульсов частиц системы ($6N$-мерное) называется **фазовым пространством**.
Каждому микросостоянию системы отвечает точка в $6N$-мерном фазовом пространстве.

Вероятность данного состояния системы можно представить с помощью функции распределения:

$$dW = f(q, p)\,dq\,dp$$

Каноническое распределение Гиббса:

$$f(E_n) = Ae^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Квантовая статистика Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака

Распределение Бозе-Эйнштейна:
$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}} - 1}$$

$\langle N_i \rangle$ - среднее число бозонов в квантовом состоянии с энергией E_i,
k – постоянная Больцмана,
T – термодинамическая температура,
μ – химический потенциал.

Распределение Ферми-Дирака:
$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}} + 1}$$

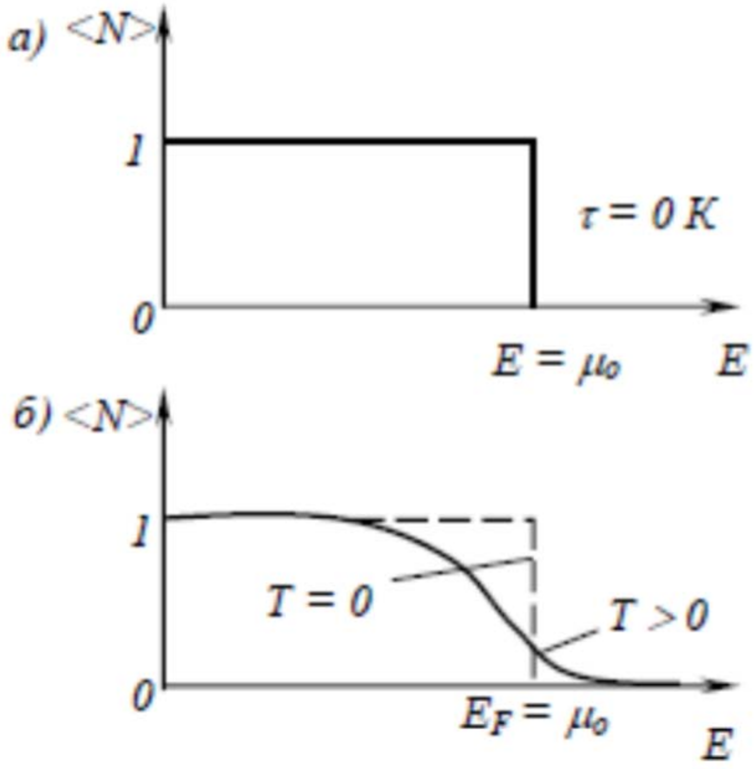
$\langle N_i \rangle$ - среднее число фермионов в квантовом состоянии с энергией E_i,
μ – химический потенциал.

$$e^{\frac{(E_i-\mu)}{kT}} >> 1 \Rightarrow$$

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака переходят в классическое распределение Максвелла.

Вырожденный электронный газ в металлах

$$\langle N(E)\rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu_o}{kT}}+1}$$



$E_F = \mu$

Если $(E\text{-}E_F) >> kT$, то распределение Ферми-Дирака переходит в классическое распределение Максвелла.

Понятие о квантовой теории теплоемкости. Фононы.

Тепловое возбуждение твердого тела можно описать в виде упругих волн, распространяющихся в кристалле. Согласно корпускулярно-волновому дуализму свойств вещества, упругим волнам в кристалле сопоставляют **фононы**, обладающие энергией $E=\hbar\omega$.

Фонон есть квант энергии звуковой волны.

Выводы квантовой теории электропроводности металлов

$$\gamma = \frac{ne^2\langle l_F \rangle}{m\langle u_F \rangle}$$

Удельная электрическая проводимость металла

$$\gamma = \frac{ne^2\langle l \rangle}{m\langle u \rangle}$$

n – концентрация электронов проводимости в металле, $<l_F>$– средняя длина свободного пробега электрона, имеющего энергию Ферми, $<u_F>$ – средняя скорость теплового движения такого электрона.

Сверхтекучесть – состояние квантовой жидкости, при котором она без трения проникает через узкие щели и капилляры.

Сверхпроводимость – свойство многих проводников полностью терять сопротивление электрическому току при $T<T_K$.
Сверхпроводимость – это сверхтекучесть электронной жидкости.