Уравнение Шредингера

Волновая функция и её статистический смысл

Волновая функция и её статистический смысл

Квантовая механика описывает законы движения и взаимодействия микрочастиц с учётом их волновых свойств.

Сравнение дифракции световых волн и микрочастиц

- Для света: дифракционная картина – ослабление или усиление света в различных точках пространства.

Интенсивность ~ A^2 световой волны.

Сравнение дифракции световых волн и микрочастиц

- 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.

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:

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*,$$

ψ^* - функция комплексно сопряженная с ψ.

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

$$|\psi|^2 = \frac{dW}{dV} -$$

плотность вероятности, т.е. определяет вероятность нахождения частицы в момент времени *t* в единичном объёме *dV* в окрестности точки с координатой (*x*,*y*,*z*).

Физический смысл имеет не ψ– функция, а $|\psi|^2 -$ интенсивность волн де Бройля.

Вероятность найти частицу в момент t в конечном объёме V:

$$W = \int_V dW = \int_V |\psi|^2 dV.$$

При интегрировании по бесконечному V вероятность обнаружить частицу равна 1. Из этого следует *условие нормировки*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1.$$

Ограничения на *ψ*– функцию:

1. конечная (т.к. вероятность не может быть > 1),
2. однозначна (вероятность не может быть неоднозначной величиной),
3. непрерывна (вероятность не может изменяться скачком).

Следовательно, *ψ– регулярная*.

ψ– функция удовлетворяет *принципу суперпозиции*: $$\psi = \sum_n C_n \cdot \psi_n -$$

если система может находиться в различных состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1, ψ_2… ψ_n, то она может находиться в состоянии ψ, описываемом линейной комбинацией этих функций.

ψ– функция – *основная характеристика* состояния микрообъекта, позволяет вычислять средние значения физических величин, характеризующих данный микрообъект:

$$\left\langle L \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} L \cdot \left|\psi\right|^2 dV,$$

L – физическая величина, например, энергия или координата.

Временное и стационарное 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 $v << c$:

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

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.

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:

$$\psi(x,y,z,t)=\underbrace{\psi(x,y,z)}_{\substack{функция\\ координат}}\cdot \underbrace{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}_{\substack{функция\\ t}},(2)$$

E = const – полная энергия частицы для стационарного поля.

Уравнение (2) подставляем в (1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\Delta\psi+U\psi e^{-i\frac{E}{\hbar}t}=\underbrace{i\hbar\left(-i\frac{E}{\hbar}\right)}_{-i^2E}\psi e^{-i\frac{E}{\hbar}t},\Rightarrow$$

$$\Delta\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0,(3)-$$

стационарное уравнение Шредингера.

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0, (3) -$$

стационарное уравнение Шредингера.

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.

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:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2}E}_{k^2}\psi = 0 \quad (3) -$$

дифференциальное уравнение плоской волны.

Движение свободной частицы

Решением (методом подстановки) является функция:

$$\left.\begin{aligned}&\psi(x,t)=\psi(x)\cdot\psi(t)=Ae^{ikx}e^{-i\omega t}=Ae^{-i(\omega t-kx)}.\\&\text{Формула Эйлера:}\quad e^{i\alpha}=\cos\alpha+i\sin\alpha.\end{aligned}\right\}$$

$$\psi(x,t)\sim A\cos(\omega t-kx)\quad(4)\ -$$

уравнение плоской волны.

Движение свободной частицы

$$\psi(x,t) = Ae^{-i(\omega t - kx)},$$

$$\left.\begin{aligned} &\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad т.к. \quad E = h\upsilon, \hbar = \frac{h}{2\pi}, \\ &k = \frac{p_x}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}, (5)\, т.к. \quad p = \frac{h}{\lambda}, k = \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}\right\}$$

$$\psi(x,t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (6) -$$

плоская волна де Бройля.

В последнем уравнении экспонента с минусом, но это не играет роль, т.к. физический смысл имеет $|\psi|^2$.

$$\psi(x,t) \sim A\cos(\omega t - kx) (4)$$

Движение свободной частицы

$$\psi(x,t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} (6)$$

Из уравнений (4), (6) следует, что свободная частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля.

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

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^* = |A|^2 = const.$$

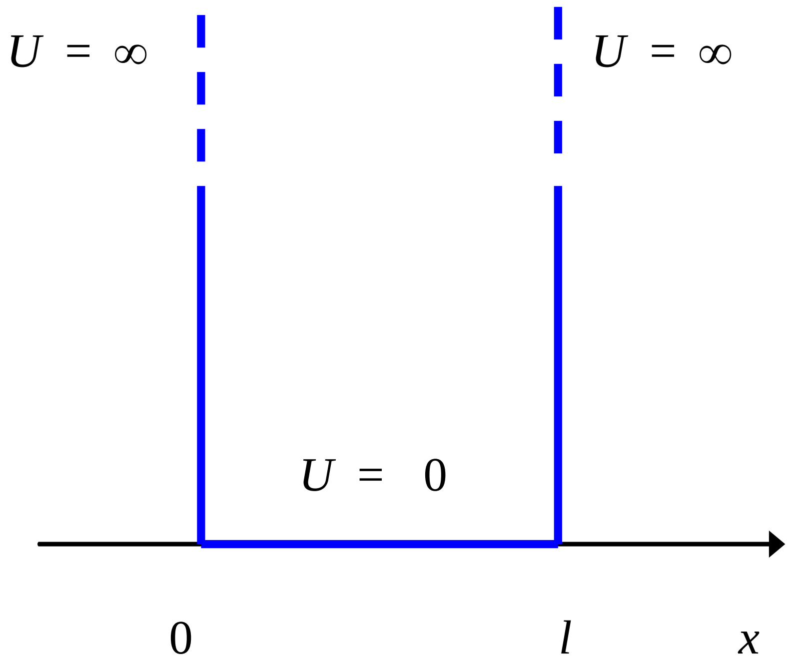
Движение свободной частицы

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \left((5) \Rightarrow p = \hbar k\right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow$$

$k^2 = \dfrac{2m}{\hbar^2} E$ – коэффициент в уравнении (3).

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ – собственные значения энергии, как для обычной нерелятивистской частицы, т.е. энергетический спектр свободной частицы – *непрерывный*.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме (ящике) с бесконечно высокими стенками



l – ширина ямы

Частица движется вдоль оси x.

Энергия отсчитывается от дна ямы.

Яма описывается потенциальной энергией

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

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

Уравнение Шредингера для стационарного состояния в одномерном случае:

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

Из граничных условий следует:

1. бесконечно высокие стенки → частица не проникает за пределы ямы → $\psi_{вне \quad ямы} = 0,$

2. на границе ямы ($x = 0,\ x = l$) непрерывная функция ψ обращается в нуль: $\psi(0) = \psi(l) = 0,$

3. в яме $U = 0$

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

в яме $U = 0$ $\Rightarrow \dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \underbrace{\dfrac{2m}{\hbar^2}}_{k^2} E\psi = 0. \Rightarrow$

Дифференциальное уравнение гармонического осциллятора:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + k^2\psi = 0. \Rightarrow$$

Общее решение диф. уравнения:

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

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

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

$$\left.\begin{aligned}&kl = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{l}, \quad k^2 = \frac{n^2\pi^2}{l^2}.\\ &E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E.\end{aligned}\right\}$$

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

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

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.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

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

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

В одномерном случае: $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2\,dx=1.$

$$A^2\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)dx=1$$

$$A^2\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)dx = 1$$

на концах промежутка интегрирования

$$\sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right) = 0, \quad \left\langle \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)\right\rangle = \frac{1}{2} \Rightarrow$$

$$A^2\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)dx = A^2\frac{1}{2}l = 1 \Rightarrow$$

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

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

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

соответствуют уровни энергии $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}.$

Следовательно, энергетический интервал между двумя соседними уровнями:

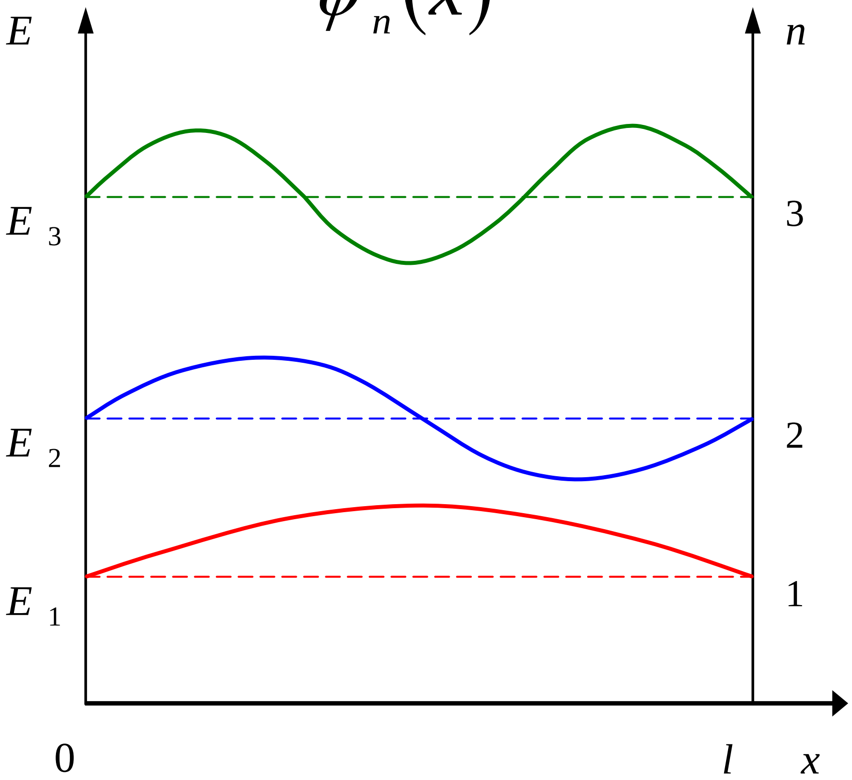
$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \left[(n+1)^2 - n^2 \right] =$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n+1) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} n.$$

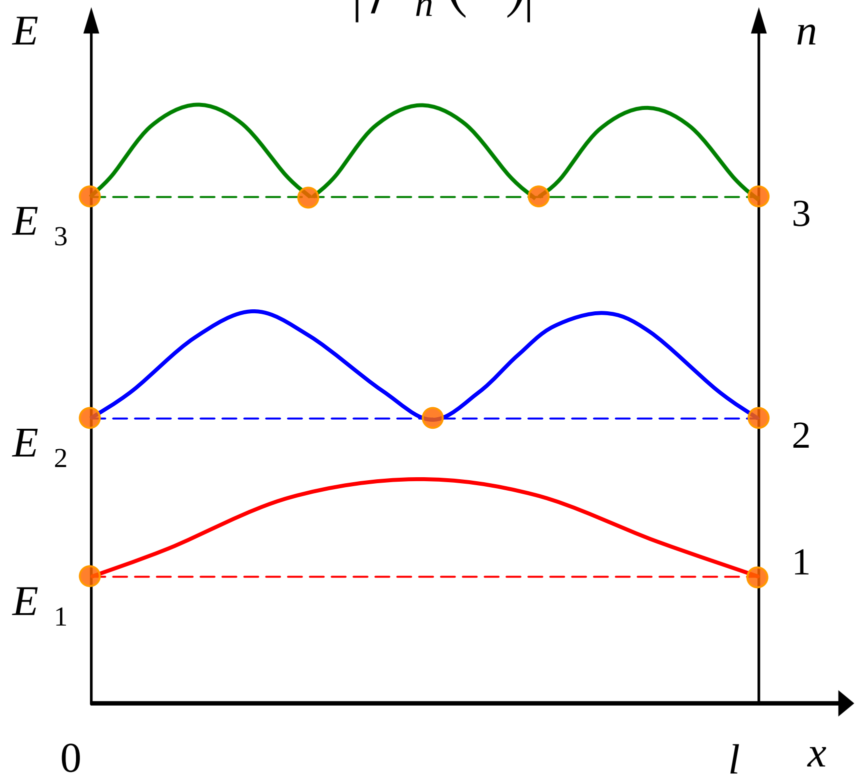
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x$$

Плотность вероятности обнаружить частицу.

$$\psi_n(x)$$



$$\left|\psi_n(x)\right|^2$$



● – в точках частица не может находиться.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

$$\Delta E_n \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} n.$$

- Критерий l.

Свободный электрон в металле, размер ямы

$$l \approx 10^{-1} м \Rightarrow \Delta E_n \approx 10^{-35} n [Дж] \approx 10^{-16} n [эВ],$$

т.е. энергетические уровни расположены так тесно, что спектр можно считать *непрерывным* для *зоны проводимости*.

Размер ямы соизмерим с атомом

$$l \approx 10^{-10} м \Rightarrow \Delta E_n \approx 10^{-17} n [Дж] \approx 10^{2} n [эВ],$$

т.е. дискретные значения энергии, спектр – *линейчатый*.

Частица в одномерной прямоугольной потенциальной яме

- Критерий *n*.

$$n >> 1 \Rightarrow \frac{\Delta E_n}{E_n} \approx \frac{2}{n} << 1 \Rightarrow$$

соседние уровни расположены очень тесно, можно говорить о непрерывных уровнях, т.е. о *энергетической зоне* (квазинепрерывные уровни).

$$n = 1 \Rightarrow E_{\min} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \Rightarrow$$

частица в потенциальной яме и не может иметь энергию меньше E_{min}.

Все остальные уровни n >1 имеют $E > E_{min}$.

Задачи

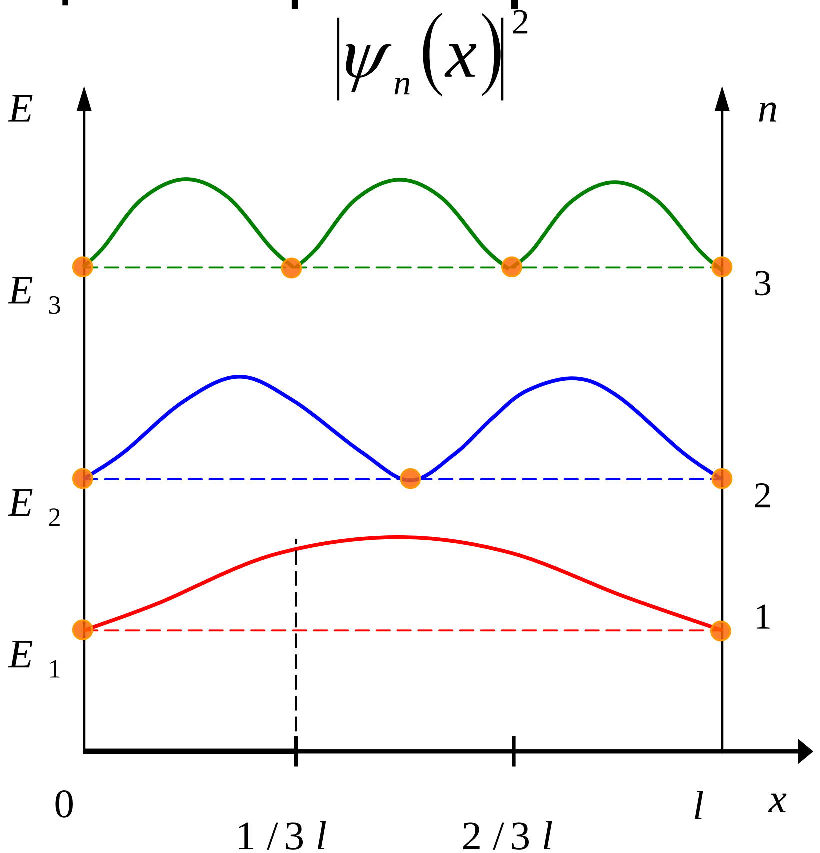
1. Частица находится в основном состоянии в потенциальной яме шириной l с абсолютно непроницаемыми стенками. Найти вероятность нахождения частицы в первой трети ямы.

$$n = 1$$

$$0 < x < l$$

$$0 < x < \frac{1}{3} l$$

W-?



Задача 1

Вероятность нахождения частицы в интервале *dx* связана с плотностью вероятности $|\psi|^2$ соотношением: $dW = |\psi|^2 dx,\ \ \text{где}$

ψ(x)– волновая функция, которая для частицы, находящейся в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме:

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

$$n = 1 \Rightarrow dW = \left|\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{1\cdot\pi}{l}x\right|^2 dx = \frac{2}{l}\sin^2\frac{\pi x}{l}dx.$$

Задача 1

$$W=\int_0^{l/3}\frac{2}{l}\sin^2\frac{\pi x}{l}dx=\left(\sin^2\alpha=\frac{1}{2}(1-\cos 2\alpha)\right)=$$

$$=\frac{2}{l}\cdot\frac{1}{2}\int_0^{l/3}\left(1-\cos\frac{2\pi}{l}x\right)dx=$$

$$=\frac{1}{l}\left(x-\frac{l}{2\pi}\sin\frac{2\pi}{l}x\right)\Bigg|_0^{l/3}=\frac{1}{3}-\frac{1}{2\pi}\sin\frac{2\pi}{3}=$$

$$=\frac{1}{3}-\frac{\sqrt{3}}{4\pi}=0{,}195.$$

Задача 2

ψ – функция некоторой частицы имеет вид $\psi = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{a}}$,

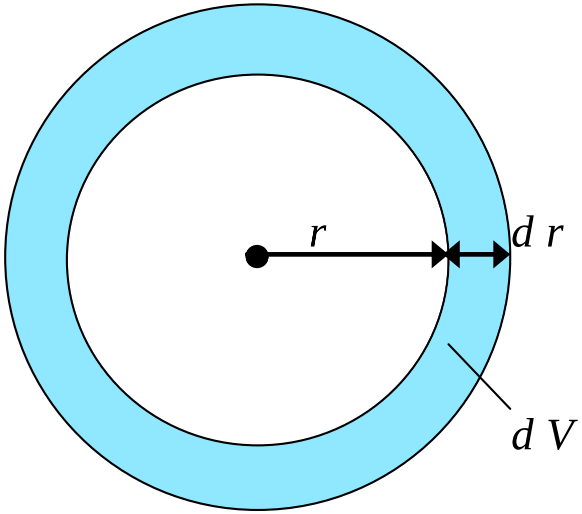
где r – расстояние этой частицы до силового центра, a – некоторая константа. Используя условие нормировки вероятности, определить нормировочный коэффициент A.

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = 1.$$

$$a = const$$

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$



A-?

Задача 2

$$\int_0^\infty \frac{A^2}{r^2} e^{-\frac{2r}{a}} \cdot 4\pi r^2 dr = 1.$$

$$4\pi A^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a}} dr = -\frac{4\pi A^2 a}{2} e^{-\frac{2r}{a}} \Big|_0^\infty = 2\pi A^2 a = 1 \Rightarrow$$

$$A = \sqrt{\frac{1}{2\pi a}}.$$

Задача 3

Волновая функция, описывающая некоторую частицу, имеет вид

$$\psi = Ae^{-\frac{r^2}{2a^2}},$$

где r – расстояние этой частицы до силового центра, a – некоторая константа. Определить среднее расстояние частицы до силового центра.

$$\psi = Ae^{-\frac{r^2}{2a^2}}$$

$$a = const$$

$$\bar{r} = \langle r \rangle - ?$$

Из условия нормировки ищется нормировочный коэффициент A:

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi^{3/2} a^3}}.$$

Задача 3

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty r\cdot|\psi|^2 dV = \int_0^\infty rA^2 e^{-\frac{r^2}{a^2}}\cdot 4\pi r^2 dr =$$

$$= \int_0^\infty 4\pi r^3 \frac{1}{\pi^{3/2}a^3} e^{-\frac{r^2}{a^2}} dr = \frac{4}{\sqrt{\pi}a^3}\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{r^2}{a^2}} dr.$$

$$\int x^3 e^{-cx^2} = \frac{1}{2}c^{-2};\quad c = \frac{1}{a^2}.$$

$$\langle r\rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}a^3}\cdot\frac{1}{2}\left(a^{-2}\right)^{-2} = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}.$$

Задача 4

Волновая функция, описывающая основное состояние электрона в атоме водорода, имеет вид $\psi = Ae^{-\frac{r}{a}}$,

где r – расстояние электрона от ядра,

a – первый Боровский радиус. Определить наиболее вероятное расстояние электрона до ядра.

$$\psi = Ae^{-\frac{r}{a}}$$

$$dW = |\psi|^2 dV, \quad dV = 4\pi r^2 dr.$$

$$a = const$$

$r_{вер}$ - ?

$$dW = 4\pi A^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a}} dr.$$

Задача 4

Вероятность обнаружить частицу на dr:

$$\omega = \frac{dW}{dr} = 4\pi A^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a}}.$$

Наиболее вероятное расстояние:

$$\frac{d\omega}{dr} = 8\pi A^2 r e^{-\frac{2r}{a}} + 4\pi A^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a}}\left(-\frac{2}{a}\right),$$

$$\frac{d\omega}{dr} = 0 \rightarrow extr.$$

Задача 4

$$8\pi A^2 r e^{-\frac{2r}{a}} \cdot \left(1 - \frac{r}{a}\right) = 0 \Rightarrow$$

$$1 - \frac{r_{вер}}{a} = 0 \Rightarrow r_{вер} = a.$$