Физика колебаний и волн. Квантовая физика.

Лекция № 13

Основные положения квантовой механики (продол.).

1. Уравнение Шредингера .
2. Стационарные и нестационарные состояния.
3. Уравнение Шредингера свободной частицы в стационарном состоянии .

Уравнение Шредингера

Толкование ***волн де Бройля и соотношение неопределенностей Гейзенберга*** привели к выводу, что **уравнением движения в квантовой механике**, описывающей движение микрочастиц в различных силовых полях, должно быть **уравнение**, из которого бы вытекали наблюдаемые на опыте ***волновые свойства частиц.***

Основное уравнение должно быть уравнением относительно волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$, т.к. именно величина $|\Psi|^2\ dV$, есть вероятность пребывания частицы в момент времени t в объеме dV, т.е. в области с координатами от x до $x+dx$; от y до $y+dy$, от z до $z+dz$.

Т.к. искомое уравнение должно учитывать волновые свойства частиц, то оно должно быть **волновым уравнением**, подобно уравнению, описывающему электромагнитные волны.

Основное уравнение нерелятивистской квантовой механики сформулировано в 1926 г. Э.Шредингером.

Шредингер Эрвин (1887 – 1961) – австрийский физик-теоретик, один из **создателей квантовой механики.** Основные работы в области статистической физики, квантовой теории, квантовой механики, общей теории относительности, биофизики.

Разработал теорию движения микрочастиц – волновую механику, построил квантовую теорию возмущений – приближенный метод в квантовой механике. За создание волновой механики удостоен **Нобелевской премии.**

Уравнение Шредингера не выводится, *а* ***постулируется.***

Правильность этого уравнения подтверждается согласием с опытом получаемых с его помощью результатов, что в свою очередь, придает ему характер ***закона природы***.

Уравнение Шредингера *в общем виде* **(временное нестационарное)** запишется:

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

где $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ - постоянная Планка,

∇^2 – оператор Лапласа $\left(\nabla^2\Psi = \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)$,

i – мнимая единица,

$U(x, y, z, t)$ – потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется,

Ψ – искомая волновая функция.

m – масса частицы.

Уравнение Шредингера *в общем виде можно переписать как:*

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}}$$

, т. к.

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + U = \hat{H}$$

– оператор Гамильтона или Гамильтониан, равный сумме операторов кинетической и потенциальной энергии

Уравнение Шредингера *в отсутствие силовых полей (U = 0), т.е.* ***для свободной частицы:***

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}}$$

Решение этого уравнения - плоская монохроматическая волна де Бройля:

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

Эта волна является специальным волновым образованием, соответствующим свободному равномерному движению частицы в определён ном направлении и с определённым импульсом.

Если силовое поле, в котором движется частица потенциально, то ***функция U не зависит явно от времени*** и имеет смысл **потенциальной энергии.**

В этом случае решение уравнения Шредингера распадается на два сомножителя, один из которых зависит только от координаты, а другой – только от времени.

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi(x,y,z)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

Здесь ***E*** – полная энергия частицы, которая в случае стационарного поля остается постоянной.

Стационарные состояния - это состояния, в которых все наблюдаемые физические параметры не меняются с течением времени. Сама волновая функция **Ψ** не относиться к этим параметрам. Она **принципиально не наблюдаема. Не** должны **меняться** во времени только **физически наблюдаемые величины**, которые могут быть образованы из **Ψ** по правилам квантовой механики. В стационарных состояниях волновая функция распадается **на два сомножителя**, один из которых зависит только от координаты $\Psi(\vec{r})$, а другой – только от времени:

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t} = \Psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

где ω постоянна и равна $\omega = E/\hbar$

Получим уравнение Шредингера для стационарных состояний :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=i\hbar\left(\Psi(\vec{r})\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right)=$$

$$=i\hbar\Psi(\vec{r})\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}}\cdot\left(-i\frac{E}{\hbar}\right)=E\cdot\Psi$$

Получаем:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\cdot\Psi$$, но т.к. $$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi$$ имеем:

$$\boxed{E\Psi=\hat{H}\Psi}$$

- ***уравнение Шредингера для стационарных состояний***

Уравнение Шредингера для стационарных состояний **(с учётом определения Гамильтониана):**

$$\boxed{\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\Psi = 0}$$

E - полная энергия частицы

U - потенциальная энергия

Ψ -волновая функция частицы

$$\Psi = \Psi(x,y,z)$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний **можно записать в виде:**

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

$\Delta = \nabla^2$ – оператор Лапласа

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

Движение свободной частицы

Свободная частица – частица, движущаяся в отсутствие внешних полей.

Т.к. на свободную частицу (пусть она движется вдоль оси *x*) силы не действуют, то ***потенциальная энергия частицы U(x)=const*** и ее можно принять равной нулю: ***(U=0)***

Тогда ***полная энергия частицы совпадает с ее кинетической энергией***.

В таком случае ***уравнение Шредингера для стационарных состояний примет вид:***

$$\boxed{\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\Psi=0}$$

В общем виде *уравнение Шредингера для свободной частицы в стационарном состоянии:*

$$\boxed{\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0}$$

Его решение – плоская монохроматическая волна де Бройля:

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

Таким образом, **свободная частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля.**

Этому способствует ***не зависящая от времени плотность вероятности обнаружения частицы в данной точке пространства.***

$$\boxed{|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi = \Psi_o^2}$$

т.е. ***все положения свободной частицы являются равновероятностными.***

В самом простом случае для 1S состояния атома H:

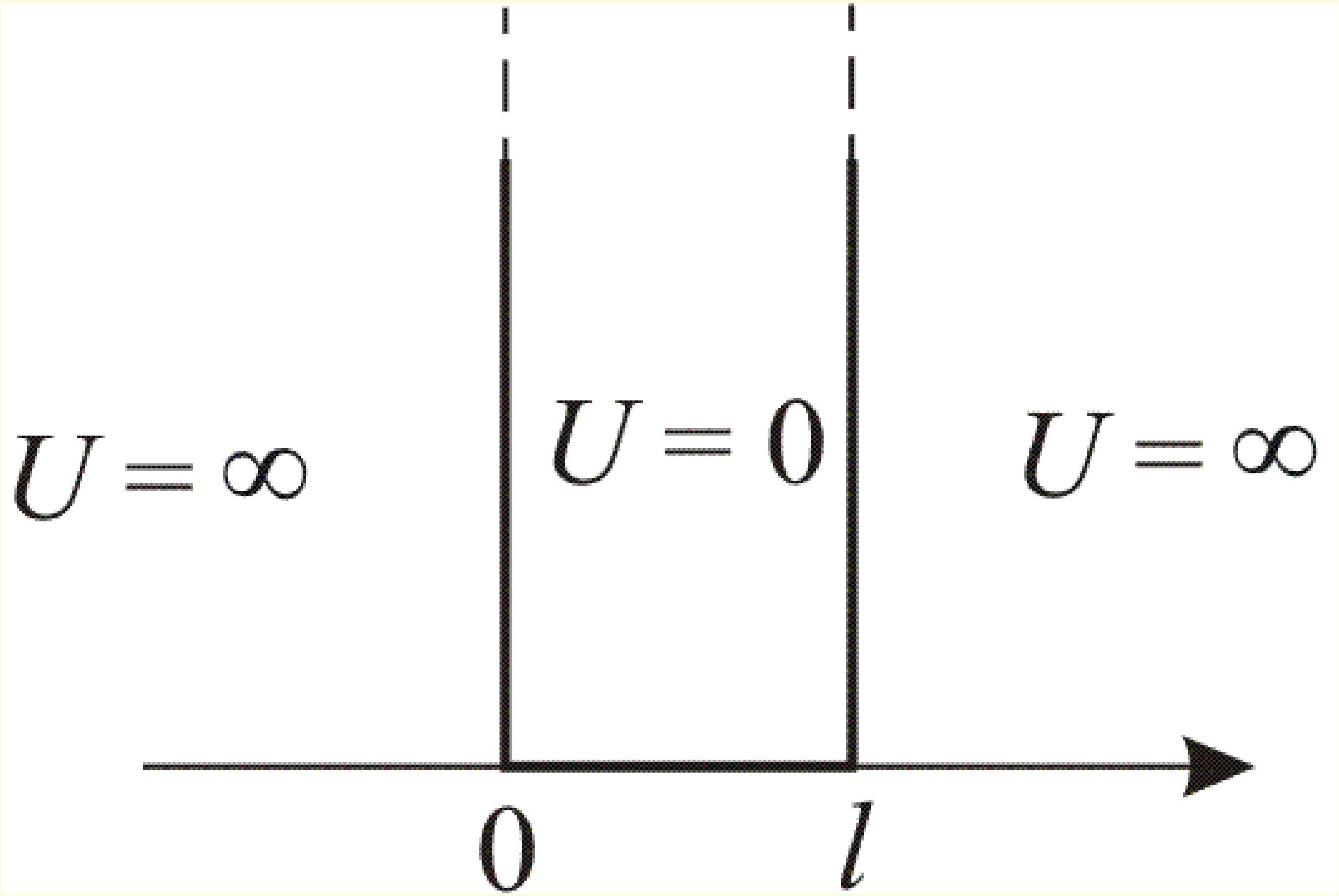
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} \exp\left(-{r}/{r_0}\right)$$

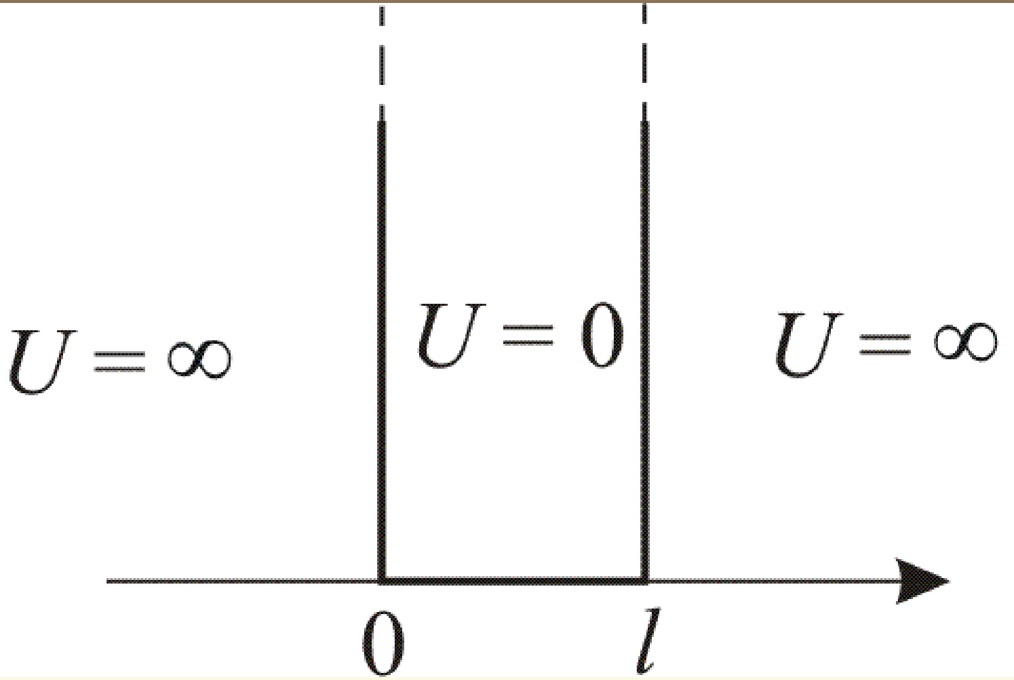
$r_o = 0{,}529\,\overset{o}{A}$ - радиус первой орбиты атома водорода

(Боровский радиус)

Частица в одномерной прямоугольной яме с бесконечными внешними «стенками»

Проведем качественный анализ решений уравнения Шредингера, применительно к частице в яме с бесконечно высокими «стенками».





Такая яма описывается потенциальной энергией вида

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

где l – ширина «ямы», а энергия отсчитывается от ее дна (для простоты принимаем, что частица движется вдоль оси x).

Уравнение Шредингера для стационарных состояний в случае одномерной задачи запишется в виде:

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

По условию задачи (бесконечно высокие «стенки»), ***частица не проникает за пределы «ямы», поэтому вероятность ее обнаружения,*** (а следовательно, и волновая функция) ***за пределами «ямы» равна нулю.***

На границах ямы волновая функция также должна обращаться в нуль. Следовательно, ***граничные условия*** в таком случае имеют вид:

$$\Psi(0) = \Psi(l) = 0$$

В пределах «ямы» ($0 \le x \le l$) уравнение Шредингера сведется к уравнению:

$$\boxed{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k^2 \Psi = 0,}$$ где $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$.

Общее решение уравнения Шредингера:

$$\boxed{\Psi(x) = A \sin kx}$$

Уравнение $\Psi(l) = A \sin kl = 0$ выполняется только при

$$\boxed{k = \frac{n\pi}{l}}$$

Энергия принимает значения:

$$\boxed{E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}}$$

где $n = 1, 2, 3\ldots$

Т.е. стационарное уравнение Шредингера описывающее движение частицы в «потенциальной яме» с бесконечно высокими «стенками», удовлетворяется только при собственных значениях E_n, зависящих от целого числа n.

Следовательно, ***энергия E_n частицы*** **в «потенциальной яме» с бесконечно высокими «стенками»** ***принимает лишь определенные дискретные значения, т.е.*** **квантуется**.

Квантовые значения энергии E_n ***называется уровнями энергии***, а ***число n, определяющее энергетические уровни - главным квантовым числом.***

Таким образом, ***микрочастица*** в «потенциальной яме» с бесконечно высокими «стенками» ***может находиться только на определенном энергетическом уровне*** E_n, или как говорят, частица ***находится в квантовом состоянии n .***

Найдем собственные функции:

$$\Psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi}{l}x.$$

Постоянную интегрирования A найдем ***из условия нормировки:***

$$A^2\int_0^l \sin^2\frac{\pi n}{l}x\mathrm{d}x = 1$$

В результате интегрирования получим: $A = \sqrt{\frac{2}{l}}$

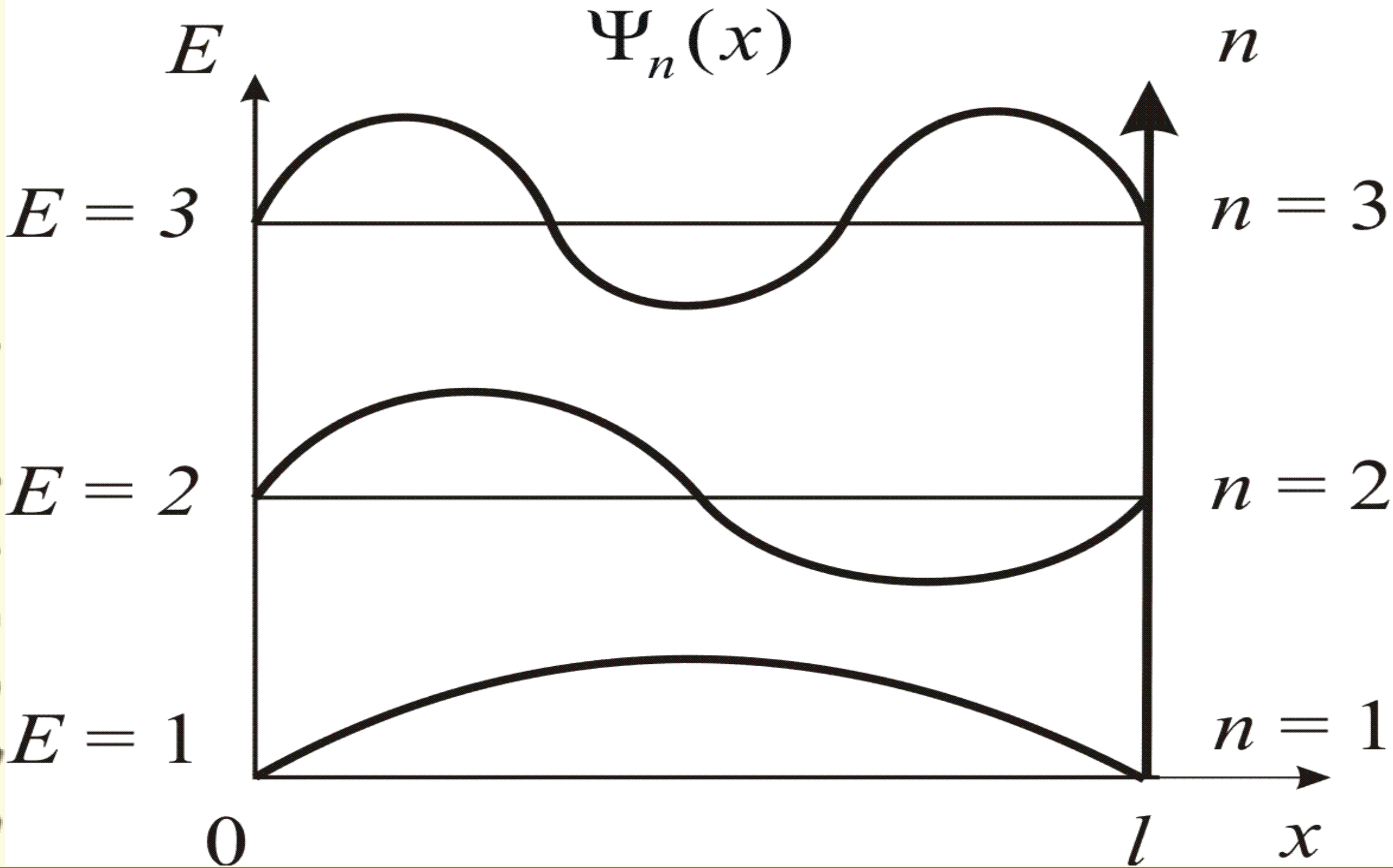
Собственные функции будут иметь вид:

$$\boxed{\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)}$$

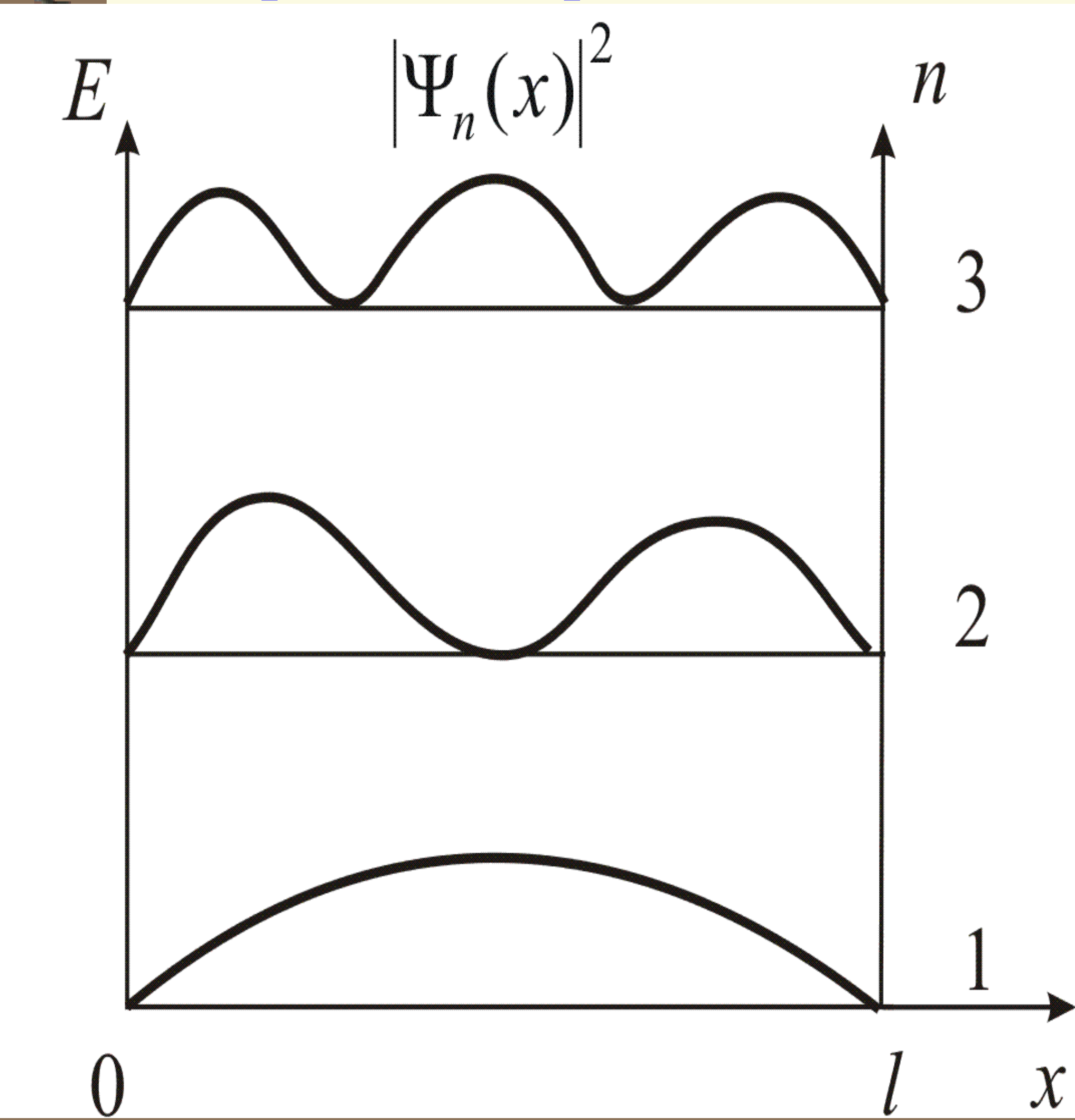
где n = 1, 2, 3…

Графики собственных функций соответствующие уровням энергии при $n = 1, 2, 3\ldots$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$



Плотность вероятности $|\Psi(x)|^2$ *обнаружения частицы на различных расстояниях* от «стенок» ямы для $n = 1, 2, 3$



В квантовом состоянии с n = 2 частица не может находиться в центре ямы, в то время как одинаково может пребывать в ее левой и правой частях.

Такое поведение частицы указывает на то, что представления о траекториях частицы в квантовой механике несостоятельны.

Из выражения $$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}$$

следует, что ***энергетический интервал между двумя соседними уровнями*** равен:

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

Например, для электрона при размерах ямы $l = 10^{-1}$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 же 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).

Т.о., ***применение уравнения Шредингера*** к частице в «потенциальной яме» с бесконечно высокими “стенками” ***приводит к квантовым 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.*** Докажем это.

Неопределенность координаты Δx частицы в яме шириной l равна $\Delta x = l$.

Тогда согласно соотношению неопределенностей, ***импульс не может иметь точное***, в данном случае, ***нулевое***, значение. ***Неопределенность импульса:*** $\Delta p \approx \frac{\hbar}{l}.$

Такому разбросу значений импульса соответствует ***минимальная кинетическая энергия:***

$$\boxed{E_{\min} \approx \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}}$$

Все остальные уровни имеют энергию, превышающую это значение.

При больших квантовых числах **n>>1**

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

т.е. ***соседние уровни расположены тесно: тем теснее, чем больше n***.

Если ***n*** очень ***велико***, то можно говорить о практически ***непрерывной последовательности уровней*** и характерная особенность квантовых процессов – ***дискретность – сглаживается.***

Этот результат является частным случаем ***принципа соответствия Бора*** (1923 г.) согласно которому ***законы квантовой механики*** должны **при больших значениях квантовых чисел** ***переходить в законы классической физики***.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией Ψ, удовлетворяющей стационарному ***уравнению Шредингера***:

$$\boxed{\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\right)\Psi = 0}$$

E – полная энергия электрона в атоме.

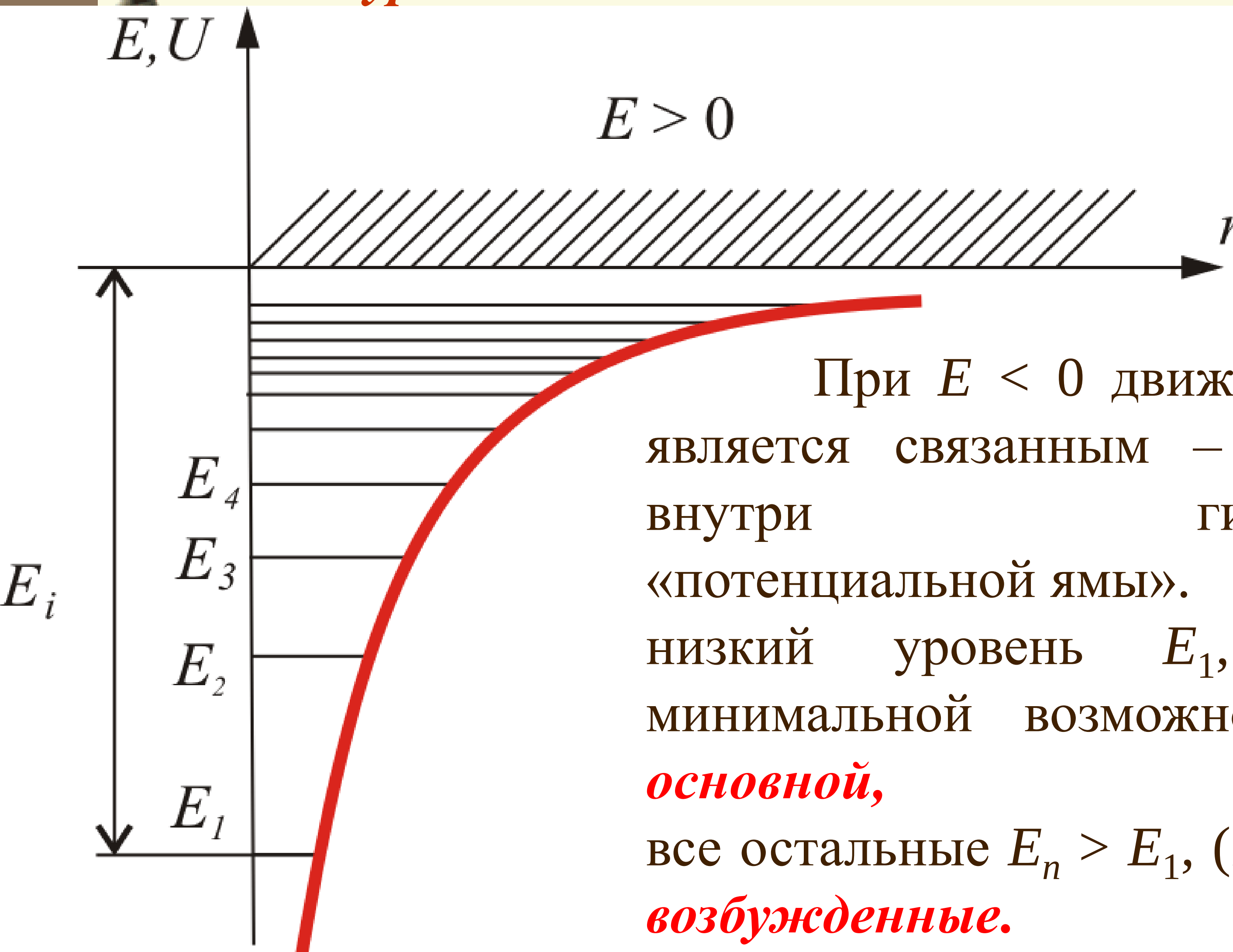
$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$ - потенциальная энергия.

Это уравнение ***имеют решение, удовлетворяющее однозначности, конечности и непрерывности волновой функции Ψ, только при собственных значениях энергии:***

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2 me^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2}}$$

где n = 1, 2, 3,…, т.е. дискретного набора отрицательных значений энергии.

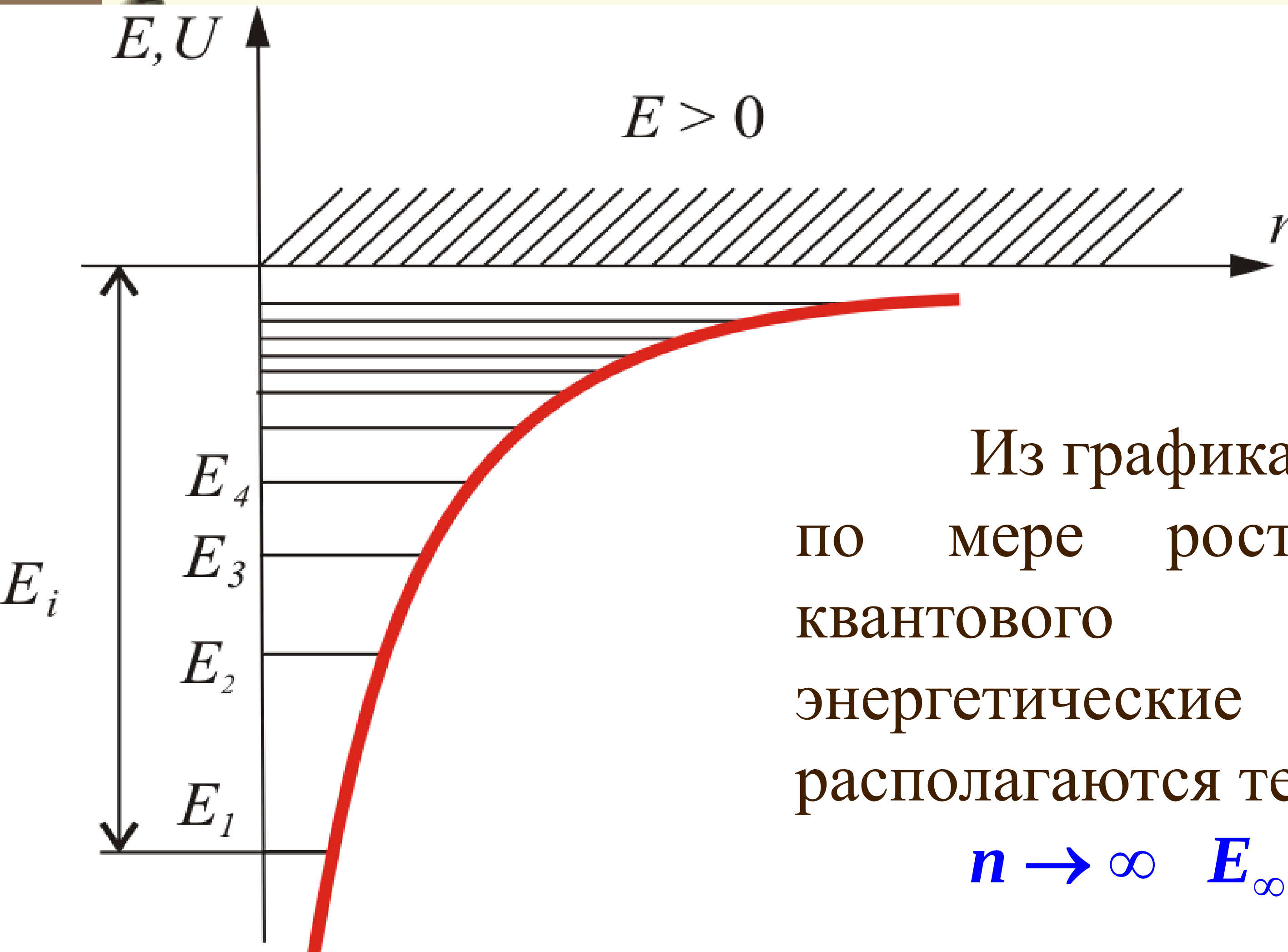
Как и в случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими стенками, ***решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней:***



При $E < 0$ движение электрона является связанным – он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Самый низкий уровень E_1, отвечающий минимальной возможной энергии – ***основной,***

все остальные $E_n > E_1$, (n = 2, 3, 4,…) – ***возбужденные.***

При ***E > 0 движение электрона становится свободным;*** область ***E > 0*** соответствует ***ионизированному атому***.

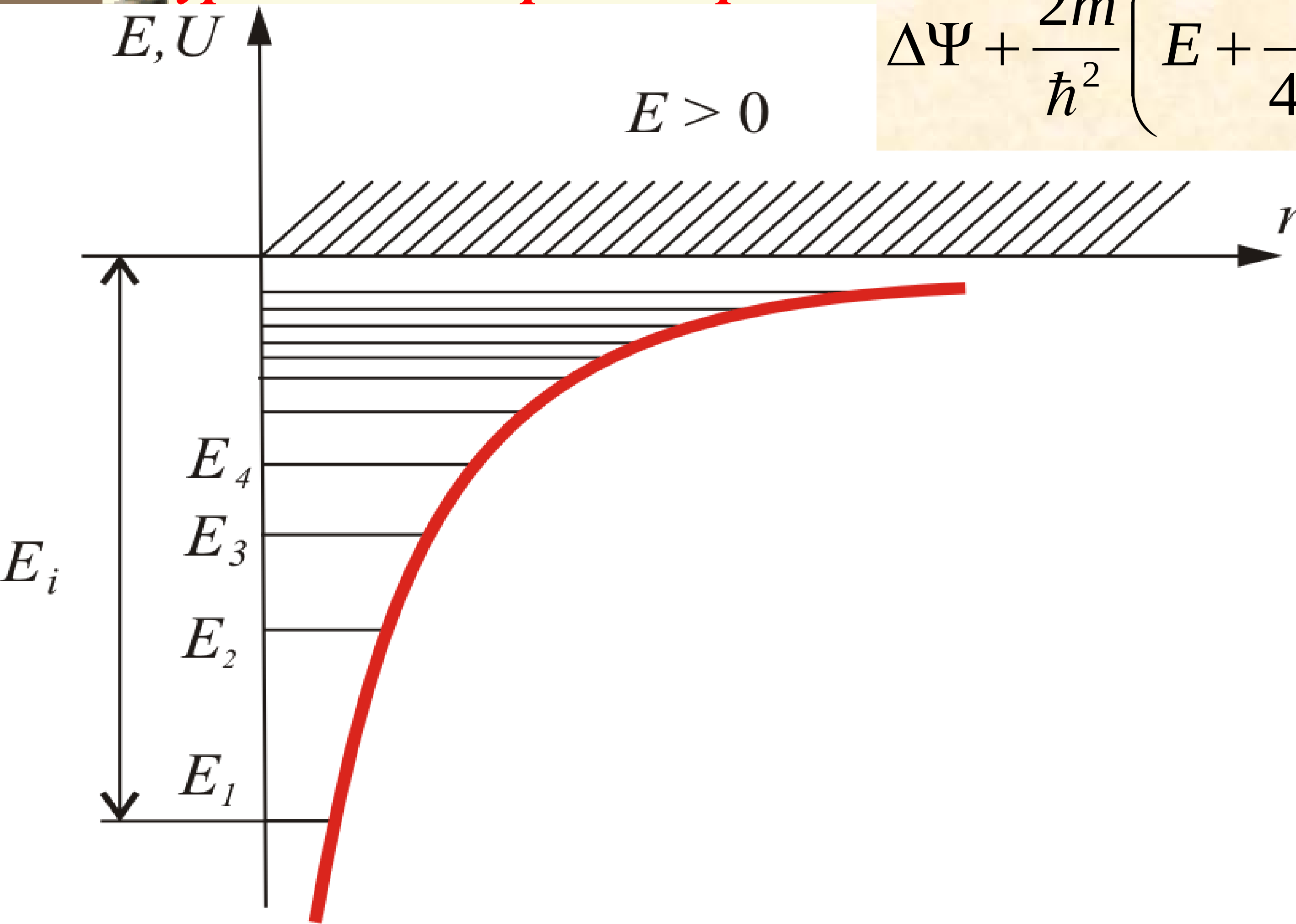


Из графика следует, что по мере роста главного квантового числа n энергетические уровни располагаются теснее и при

$$\boldsymbol{n \to \infty \quad E_{\infty} \to 0}.$$

Итак, если Бору пришлось вводить дополнительные гипотезы (постулаты), то в ***квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера:***

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\right)\Psi = 0$$



ЛЕКЦИЯ ЗАКОНЧЕНА!