

Лекция 7

Уравнение Шредингера

§§ Волновая функция (ВФ)

Состояние частицы описывается волной

$$\Psi(x, t) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$$
$$= A \exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)\right] +$$

A – амплитуда волны

ω – частота

λ – длина волны

x – координата (не координата частицы)

§§ Уравнение Шредингера

Для частицы: $\omega = \frac{E}{\hbar}$, $\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{P}{\hbar}$

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (Px - Et) \right]$$

Связь энергии и импульса

$$P^2 = 2mE \Rightarrow E = \frac{P^2}{2m}$$

Найдем E и P^2 из волновой функции

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{P^2}{\hbar^2} \Psi \quad \Rightarrow \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = P^2 \Psi$$

т.к. $E = \frac{P^2}{2m}$, то $\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E \Psi \quad (2)$

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

одномерное уравнение Шредингера

для свободной частицы

Пусть

$$\Psi(x, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \cdot A \exp\left(\frac{i}{\hbar} Px\right)$$

$\psi(x)$

Тогда получаем УШ для стационарных состояний свободной частицы

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

§§ Частица в силовом поле

Пусть $U(x)$ – потенциальная энергия частицы в стационарном СП, тогда

$$E_{\text{полн}} = E + U(x) \Rightarrow E = U(x) - E_{\text{полн}}$$

Получаем

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + [E_{\text{полн}} - U(x)] \psi(x) = 0$$

– УШ для стационарных состояний

Поскольку $\psi\psi^* = |\psi|^2$ (интенсивность) – величина, пропорциональная вероятности обнаружить частицу, то необходимо ввести **нормировку**.

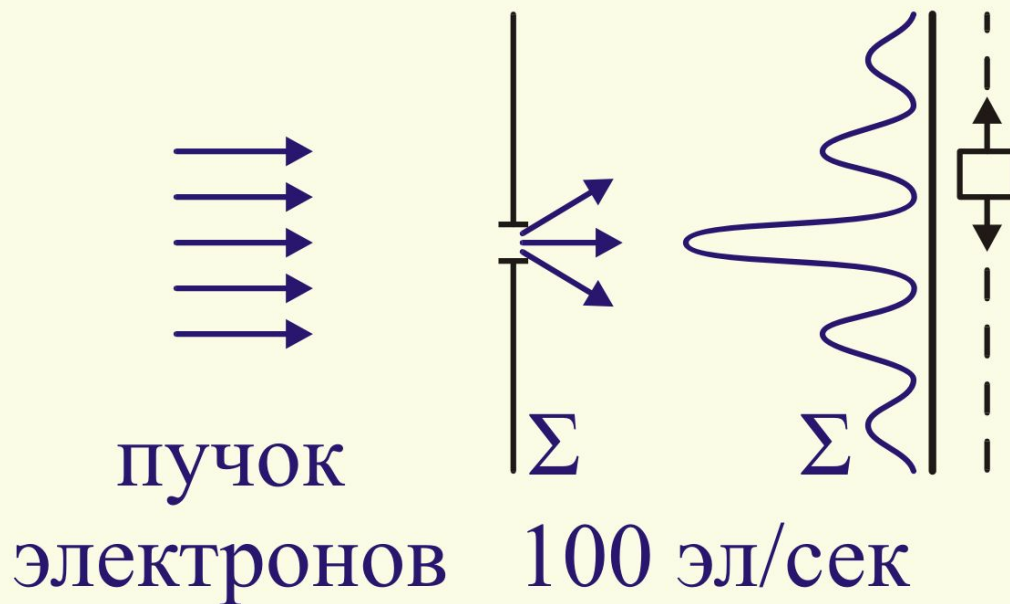
$$dp = \psi(x)\psi^*(x)dx$$

– вероятность обнаружения частицы в интервале $[x, x+dx]$.

Во всем пространстве

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

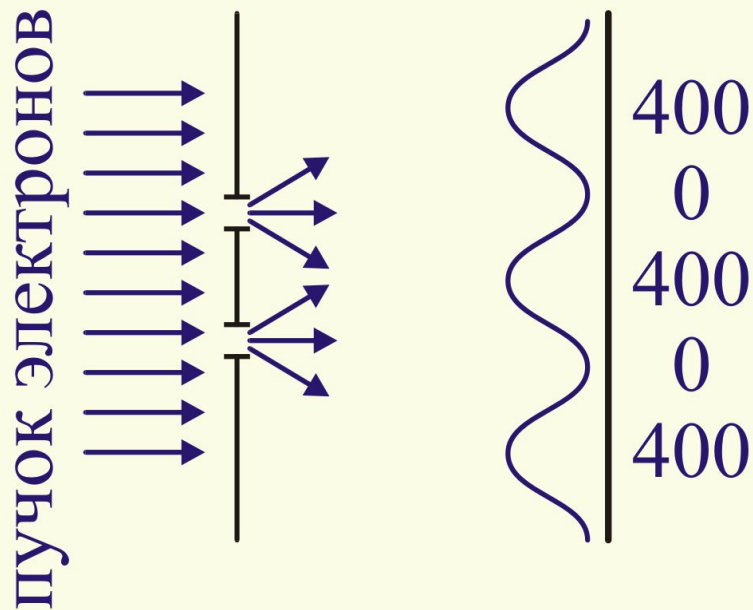
Пример: дифракция электронов



Перемещая детектор можно построить график плотности вероятности обнаружения электронов $|\psi^2|$

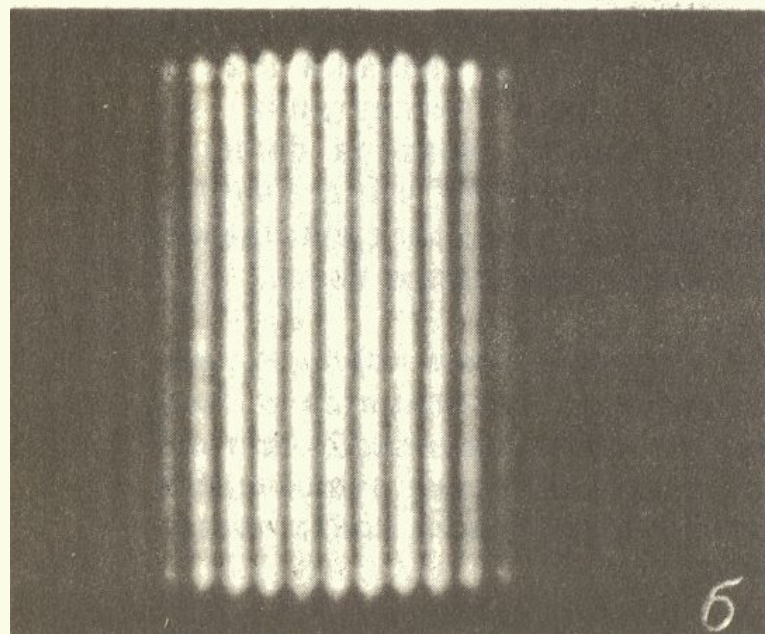
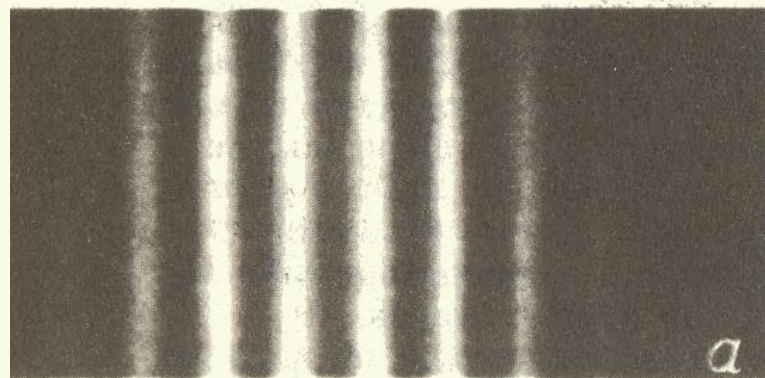
Саму волновую функцию на опыте получить **не удастся**

Пример 2: интерференция электронов



Фиг. 263. Интерференционная картина от двух щелей: электроны (а) и свет (б).

Каждое зерно на фотографии образовано отдельным электроном или отдельным фотоном.



§§ Свойства УШ и решения

Явления, в которых постоянная \hbar играет существенную роль, называются **КВАНТОВЫМИ**.

УШ – **основной закон квантовой механики**, учитывающий корпускулярно-волновой дуализм.

Область применимости: энергия мала по сравнению с энергией покоя частицы.

Рассмотрим его решение – волновую функцию частицы в случае $U(x) = \text{const}$.

$$1) E > U$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \omega^2 \psi = 0, \quad \omega = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [E - U]}$$

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 \sin \omega x + A_2 \cos \omega x \\ &= A \sin(\omega x + \alpha) = A \cos(\omega x + \beta) \end{aligned}$$

$$2) E < U$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta^2 \psi = 0, \quad \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [U - E]}$$

$$\psi(x) = A_1 \exp(\beta x) + A_2 \exp(-\beta x)$$

Вид потенциальной функции $U(x)$ и определяет характер движения частицы.

Если $U(x)$ – сложная функция или содержит несколько областей, то на решение (т.е. на $\psi(x)$) накладываются следующие условия:

1) $\psi(x), \frac{\partial \psi}{\partial x}$ – конечная, однозначная и непрерывная для всех x

2) $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = 1$ – условие нормировки
(ее квадрат – интегрируем)

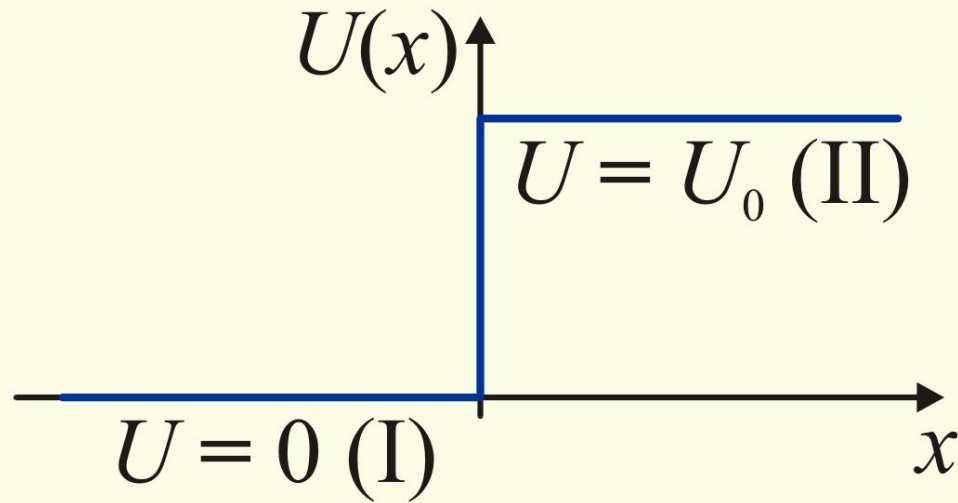
Решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее этим условиям, существует **только** при определенных значениях $E = \{E_1, E_2, \dots, E_N, \dots\}$, которые называются

собственными значениями,

а функции $\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N, \dots\}$ при этих значениях называются **собственными функциями**

§§ Потенциальные барьеры

Рассмотрим частицу с энергией E , которая проходит через границу двумя значениями потенциала U :



барьер типа
«ступенька»

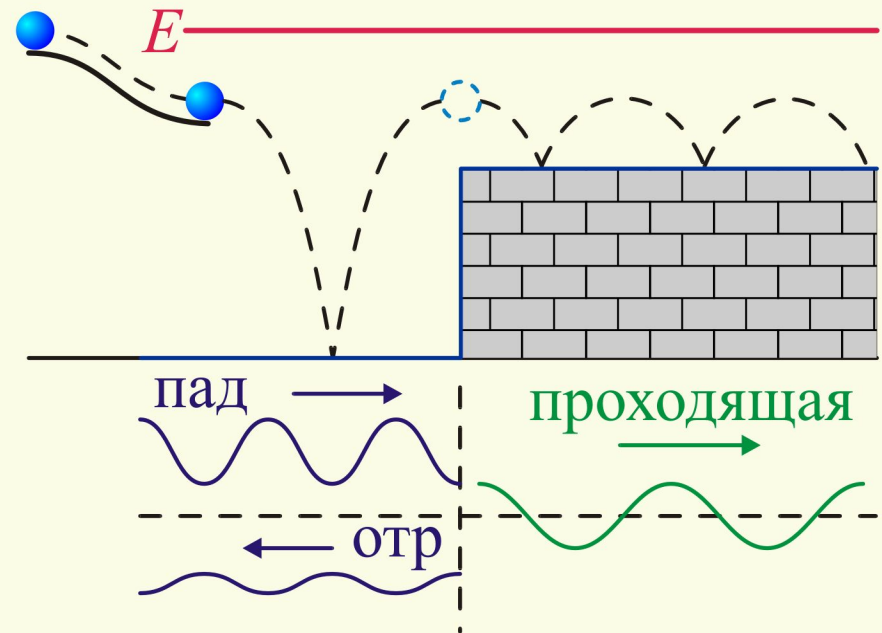
$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{область (I)} \\ U_0, & \text{область (II)} \end{cases}$$

ВФ для микрочастицы:

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_{\text{пад}}(x) = \psi_{\text{отраж}} + \psi & , x < 0 \\ \psi_{\text{проход}}(x) = \psi & , x \geq 0 \end{cases}$$

1) Пусть $E > U_0$
(надбарьерное отражение)

В классическом случае частица будет двигаться с энергией $E - U_0$



$$\psi_{\text{пад}}(x) = A_0 \sin(\omega_I x + \alpha_0)$$

$$\psi_{\text{отр}}(x) = A_{\text{отр}} \sin(\omega_I x + \beta_0)$$

$$\psi_{\text{прох}}(x) = A_{\text{прох}} \sin(\omega_{II} x + \gamma_0)$$

Амплитуды падающей и отраженной волны находятся из условий непрерывности и однозначности ВФ:

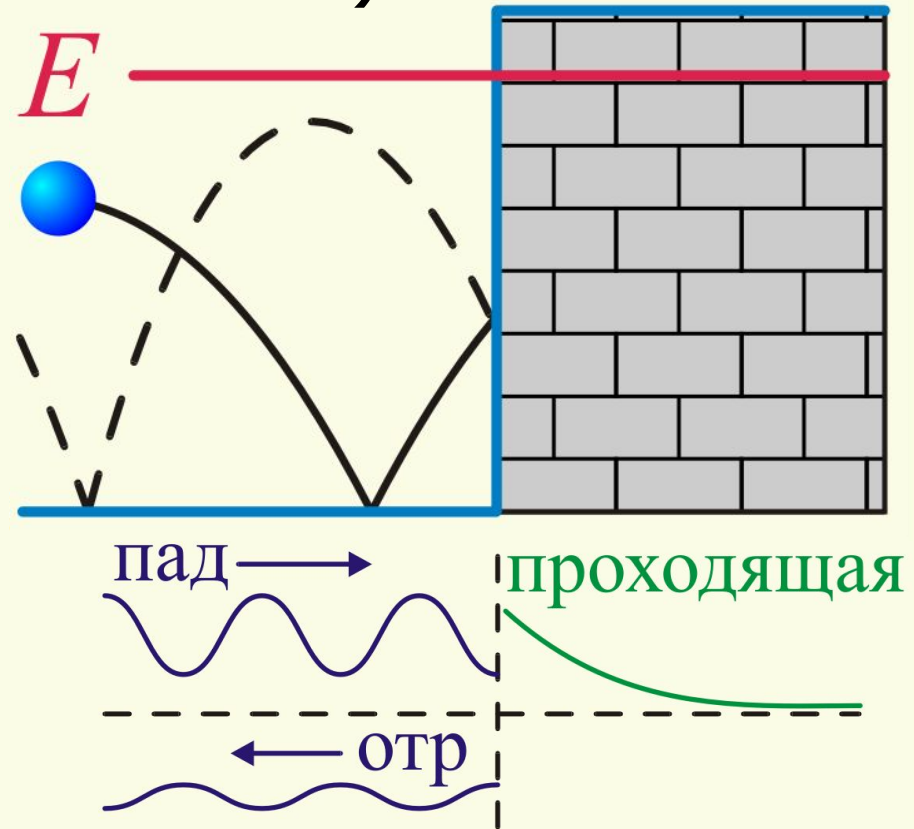
$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \qquad \left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=0}$$

2) Пусть $E < U_0$
(подбарьерное отражение)

В классическом случае частица преодолеть барьер **не сможет** и отразится

Вероятность обнаружить частицу

в области $x > 0$ не равна нулю и, если ширина барьера конечна, то выражения описывают **«туннельный» эффект.**



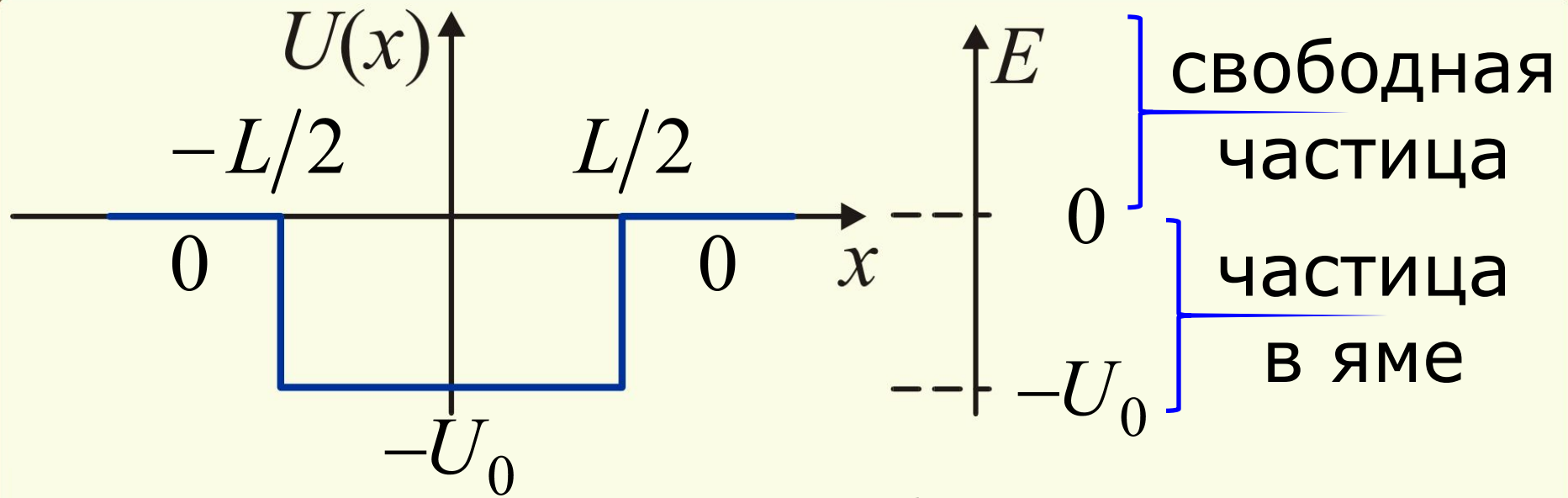
§§ Потенциальная яма

Часто движение частицы происходит в конечном объеме (тело, атом, ядро)

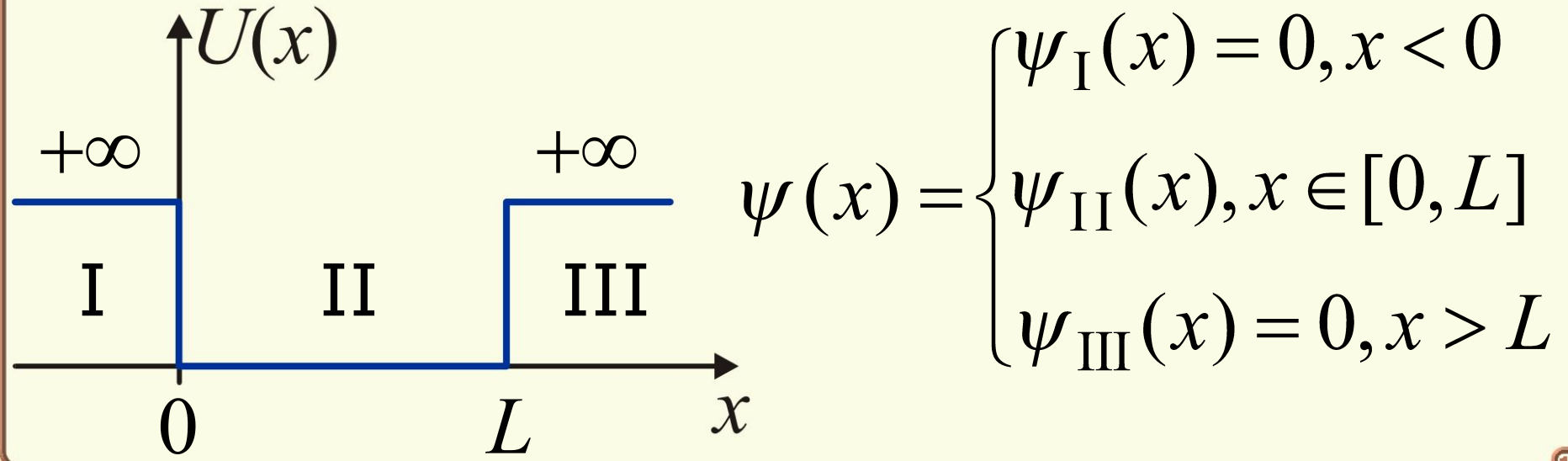
$U(x)$ – зависимость потенциальной энергии, которая известна с точностью до произвольной постоянной

В большинстве случаев вид реальной $U(x)$ либо очень сложен, либо неизвестен

Пусть $U(x)$ описывает потенциальную яму прямоугольной формы.



Пусть $U_0 \rightarrow \infty$ – случай бесконечно глубокой потенциальной ямы



$$\psi_{II}(x) = A \sin(\omega x + \alpha), \text{ где } \omega = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

граничные условия:
$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \\ \psi(L) = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \sin \alpha = 0 \\ \sin(\omega L + \alpha) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = 0 \\ \omega L = \pm n\pi \end{cases}$$

$n = 1, 2, \dots (n \neq 0)$

т.е. решение задачи возможно только при определенных значениях n .

собственные значения энергии

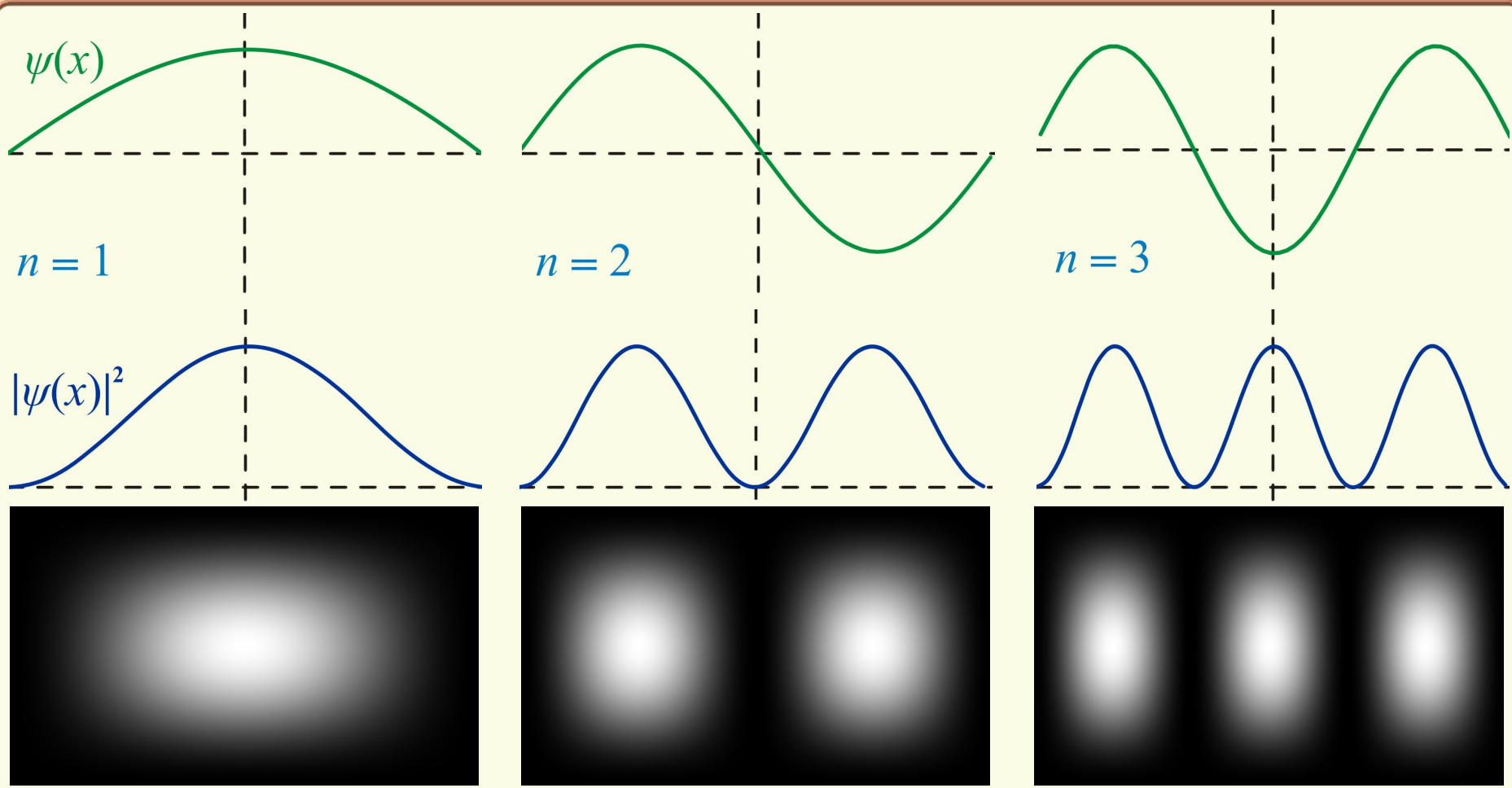
$$L \cdot \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = n\pi \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2$$

Собственные функции

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

должны удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$



Один из способов изображения частицы – это изображение ψ^2 в виде «облака», где высокая плотность соответствует высокой вероятности ее обнаружения

Выводы:

1) у связанной частицы не может быть состояния с $E = 0$.

2) движение частицы в яме возможно только при определенных E

Спектр E – **дискретный** и $E_n \sim n^2$.

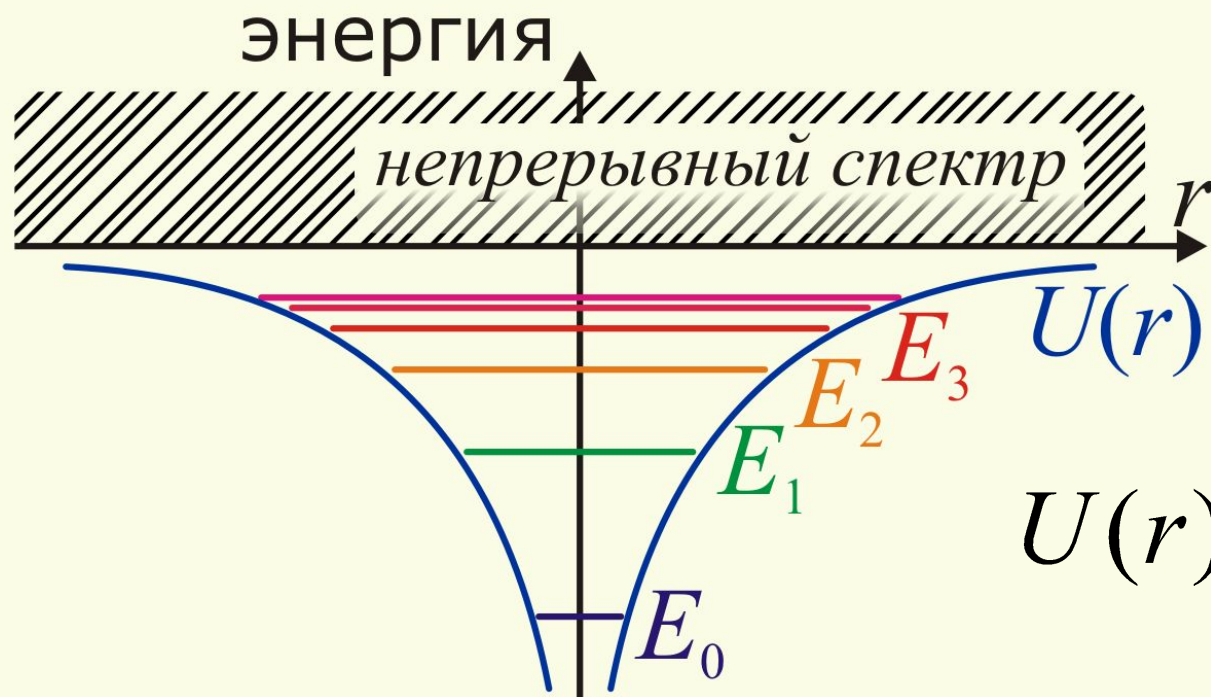
3) вид функции $\psi(x)$ несовместим с классическим понятием траектории, когда все положения равновероятны

§§ Атом водорода



Рассмотрим атом с порядковым номером Z , который имеет 1 электрон (H, He⁺, Li⁺⁺)

Потенциал электрического поля:



$$U(r) = -k \frac{Ze^2}{r}$$

уравнения Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + [E_{\text{полн}} - U] \psi = 0$$

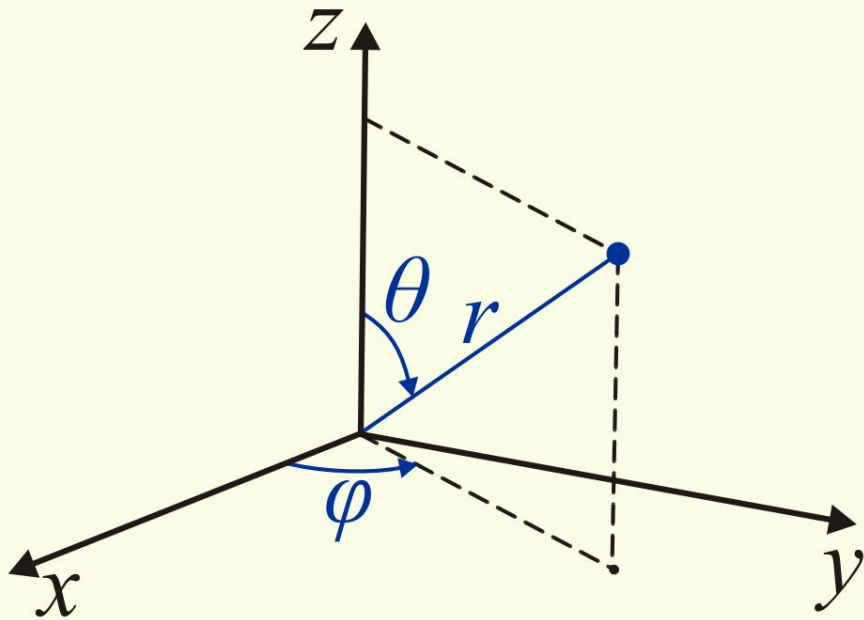
Спектр собственных значений энергии

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Собственные функции электрона:

$$\Psi_{nlm} = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

УШ решают в сферической СК



$$r \geq 0$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

Квантовые числа

$n = 1, 2, 3, \dots$ – **главное** (r)

$l = 1, 2, 3, \dots, n-1$ – **азимутальное**
(**орбитальное**, θ)

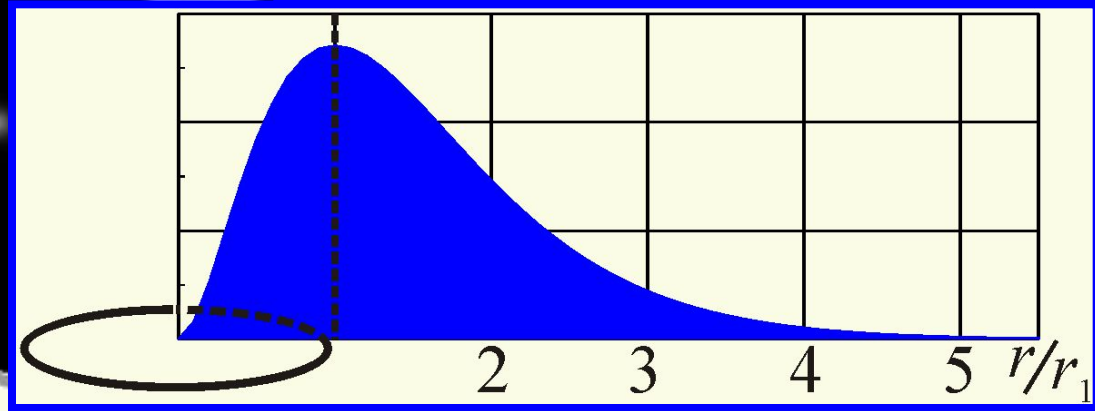
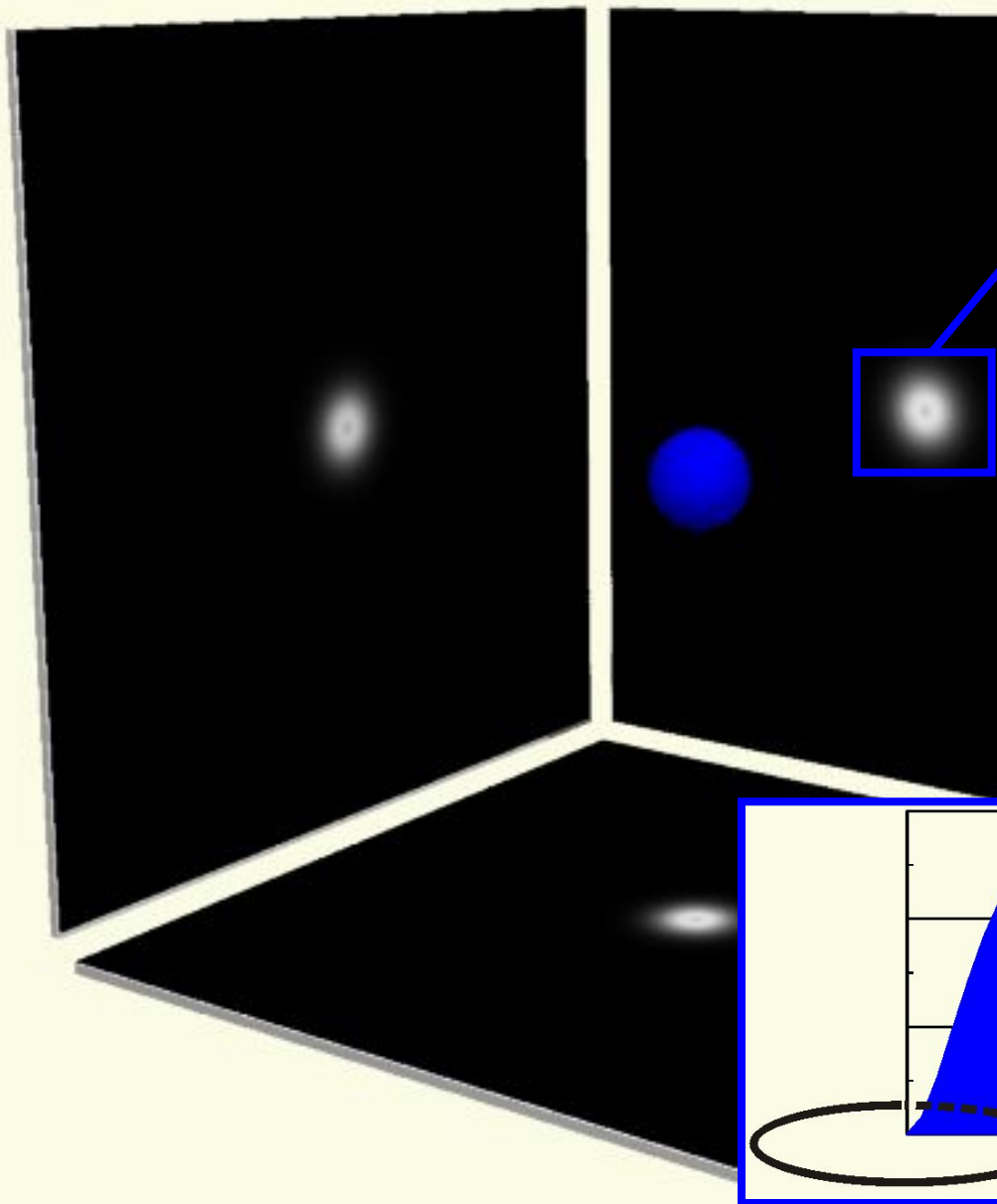
$m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$ – **магнитное** (φ)

Каждому значению E_n соответствует несколько волновых функций с разными l и m , т.е. электрон может находиться в нескольких состояниях с одной энергией.

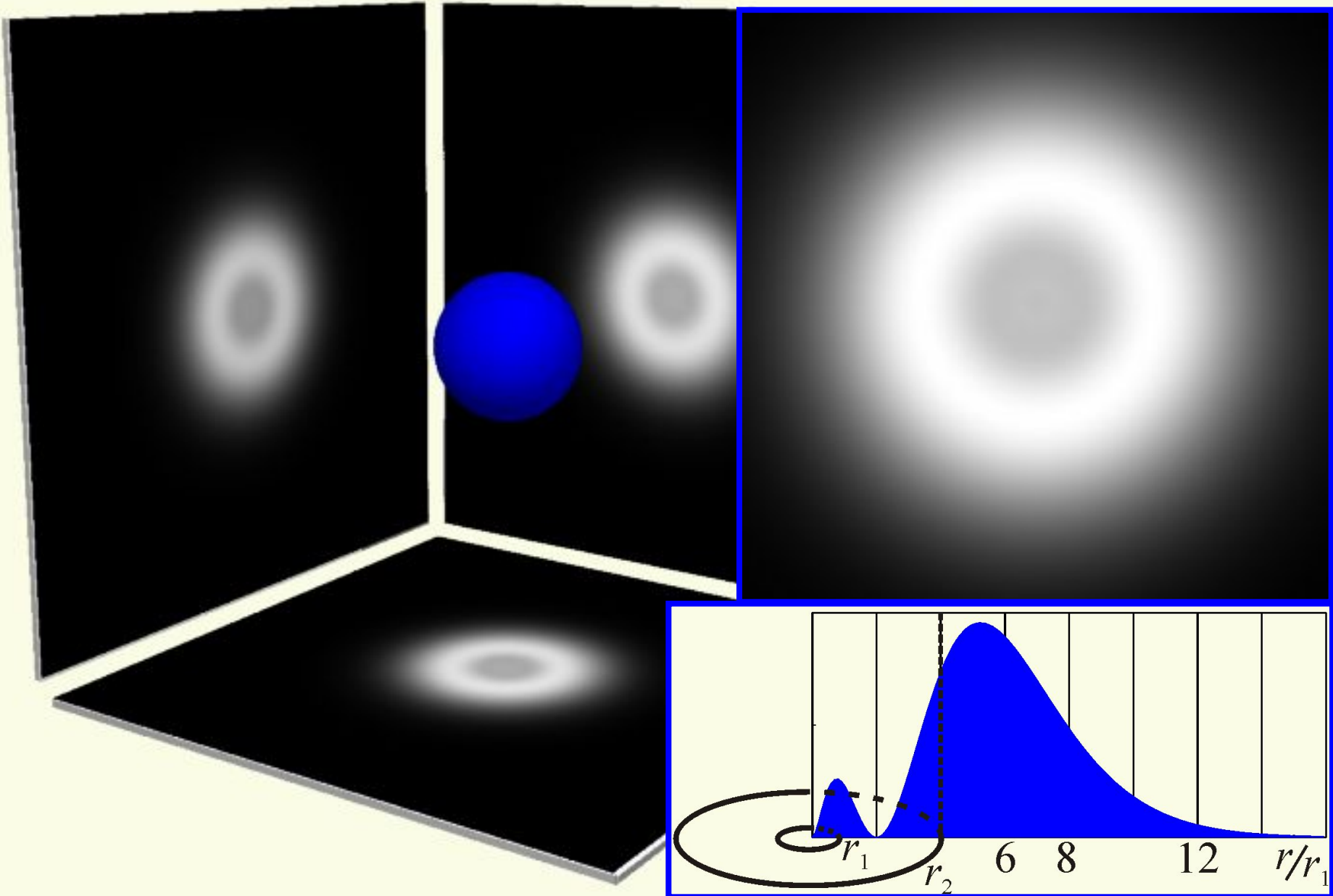
Такие состояния называются **вырожденными**, а число таких состояний называется **кратностью вырождения**.

Для уровня E_n кратность вырождения составляет n^2 ($2n^2$ – если учитывать спин)

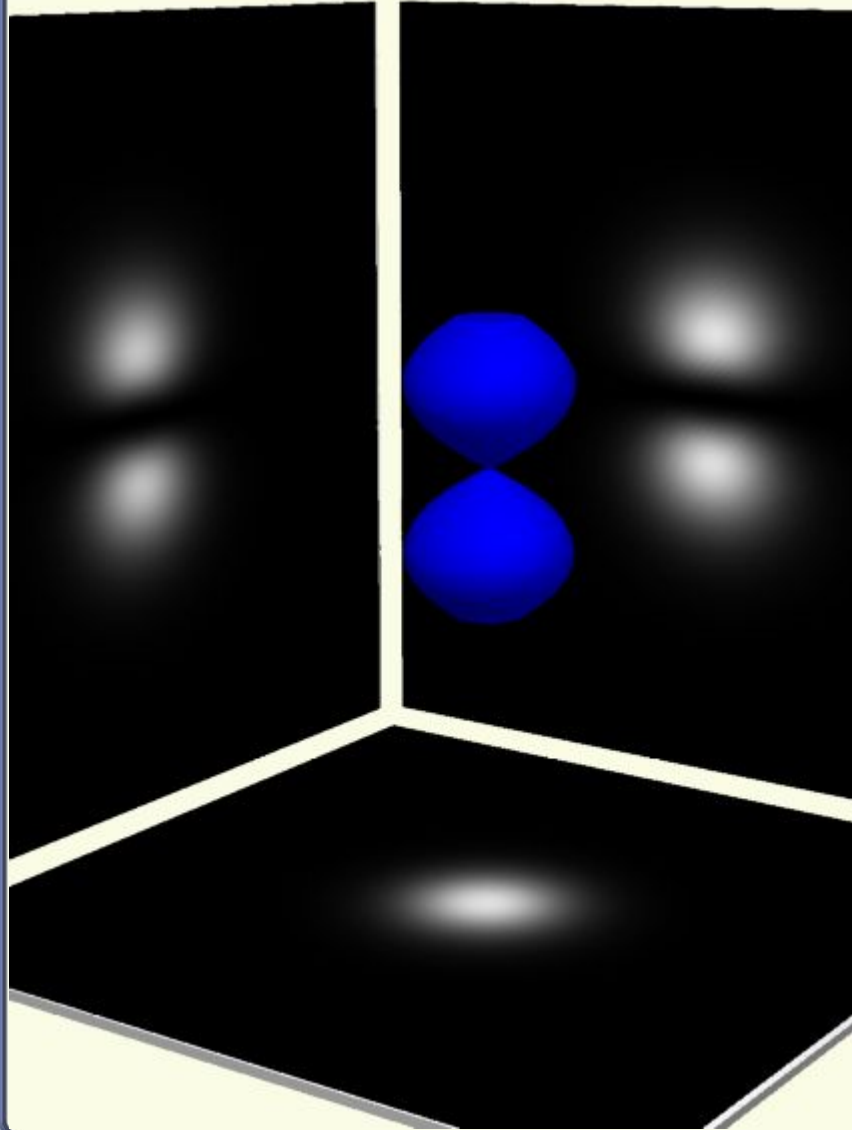
$n = 1, l = 0, m = 0$ (1S-орбиталь)



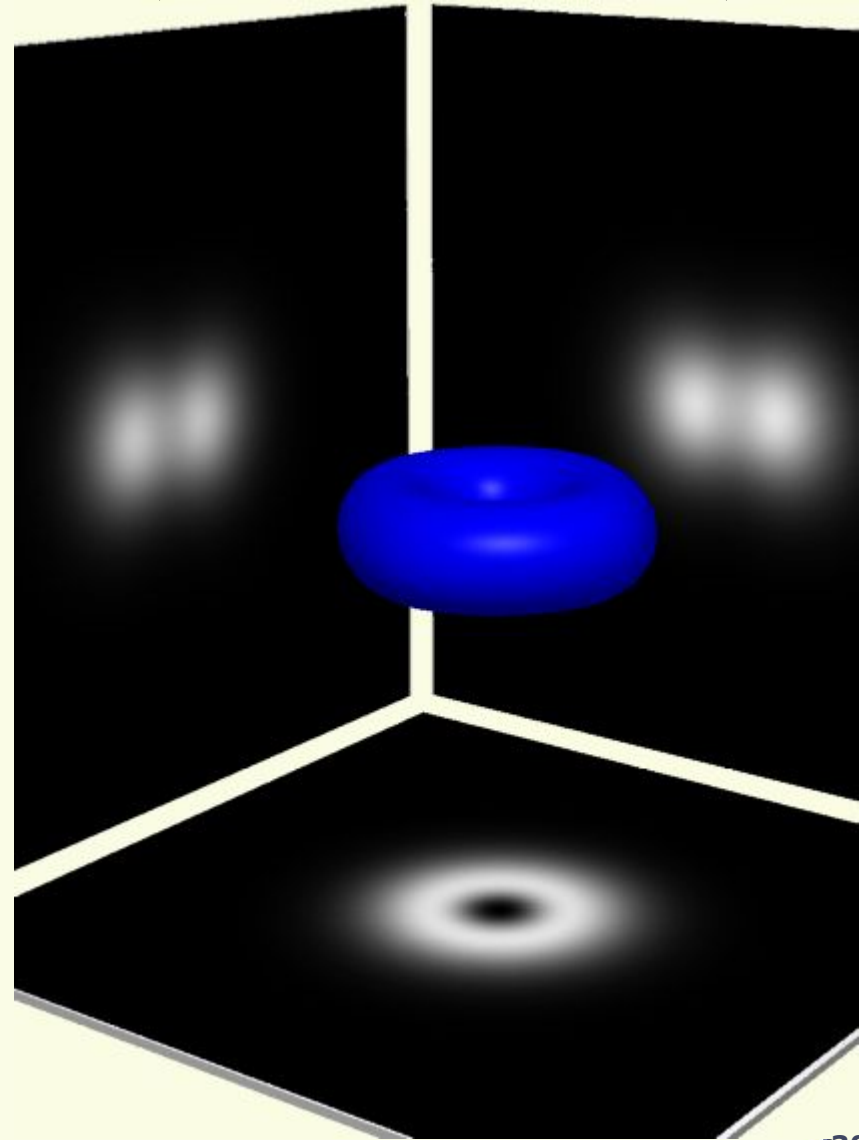
$n = 2, l = 0, m = 0$ ($2S$ -орбиталь)



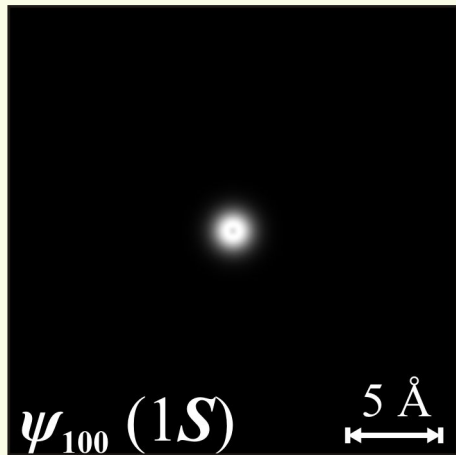
$n = 2, l = 1, m = 0$
($2P$ -орбиталь)



$n = 2, l = 1, m = \pm 1$
($2P$ -орбиталь)



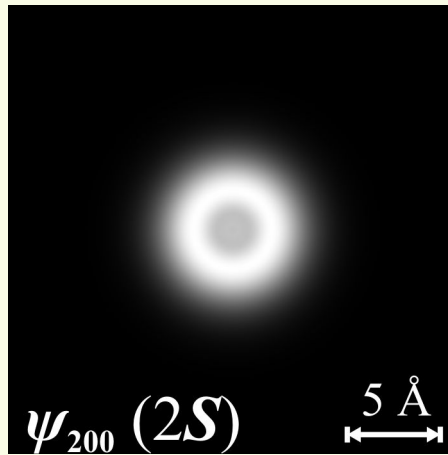
Электронное облако для S -состояния имеет шаровую симметрию с характерным радиусом $0,5(S_1) - 5\text{\AA}(S_3)$.



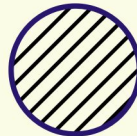
$$n = 1, l = 0$$



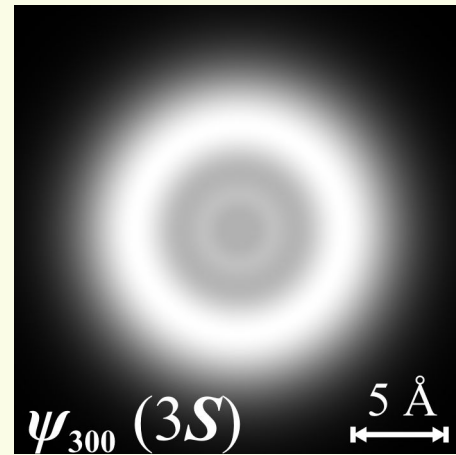
$$r = 0,53 \text{\AA}$$



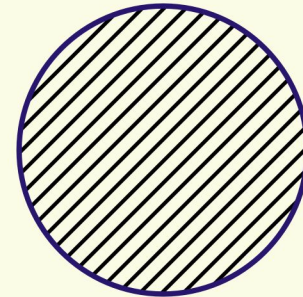
$$n = 2, l = 0$$



$$r = 2,12 \text{\AA}$$



$$n = 3, l = 0$$



$$r = 4,77 \text{\AA}$$

Электронное облако для P -состояния имеет вид «гантели»

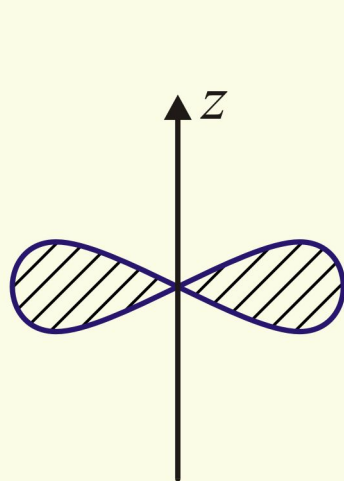
$$\psi_{21m}(2P, l=1)$$

вид сверху

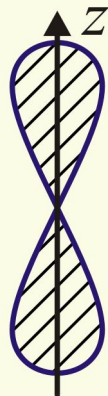
5 Å

вид сбоку

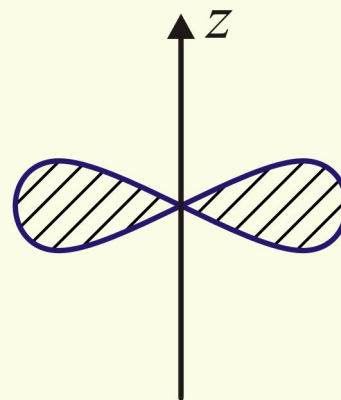
5 Å



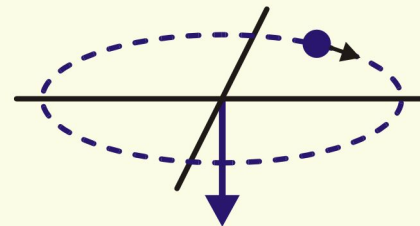
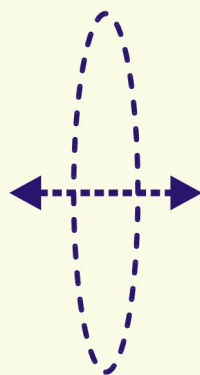
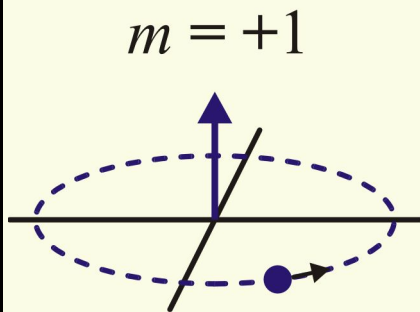
$m = +1$



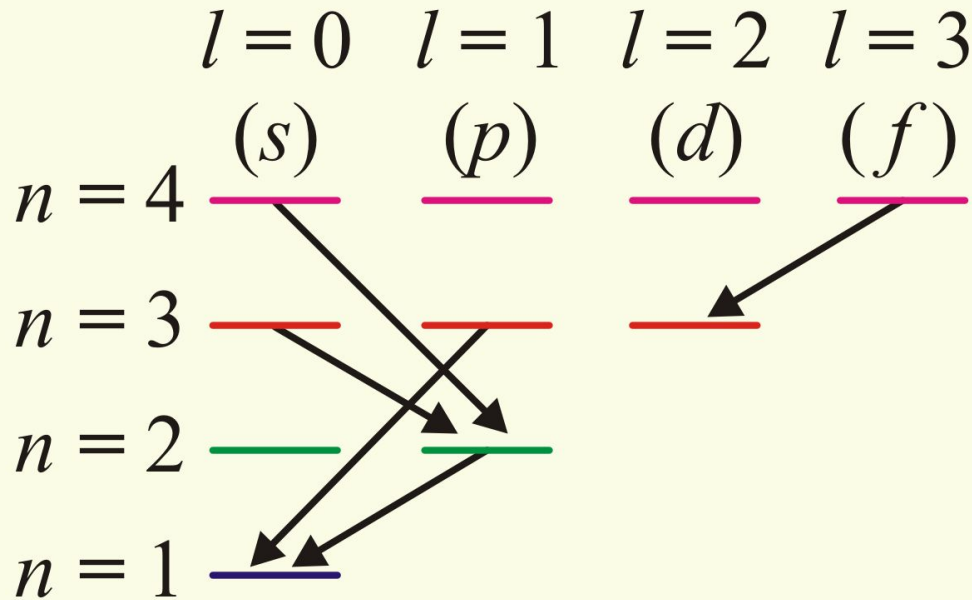
$m = 0$



$m = -1$



§§ Правило отбора



Фотон изменяет момент атома, т.к. обладает спином $S = \pm 1$

Переходы электрона между уровнями возможны только с $\Delta l = \pm 1$.

При других переходах атом не излучает энергию или они невозможны.

§§ Многоэлектронные атомы

Атом с порядковым номером Z содержит Z электронов, которые двигаются в поле ядра и других электронов.

Состояние электрона определяют три квантовых числа:

n – главное квантовое число (1, 2, ...)

l – орбитальное квантовое число

$$l = 0(s), l = 1(p), l = 2(d), l = 3(f)$$

$m = m_l$ – орбитальное магнитное квантовое число

К тройке добавим еще одно квантовое число. Электрон обладает **СПИНОМ** – внутренним (собственным) моментом количества движения.

$m_s = \pm 1/2$ – **СПИНОВОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО**

$S = \pm \frac{1}{2} \hbar$ – собственный механический момент электрона

Наличие у электрона спина объясняет тонкую структуру спектров, расщепление линий в магнитных полях и порядок заполнения электронных оболочек в атомах

Принцип (запрета) Паули

В квантовой системе (атоме)
не может быть двух электронов,
обладающих одинаковой
совокупностью четырех
квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

Иными словами,

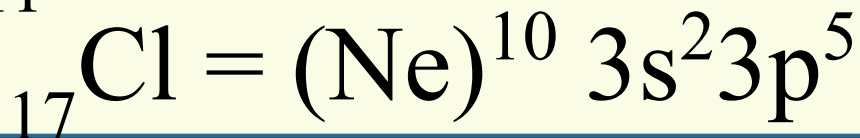
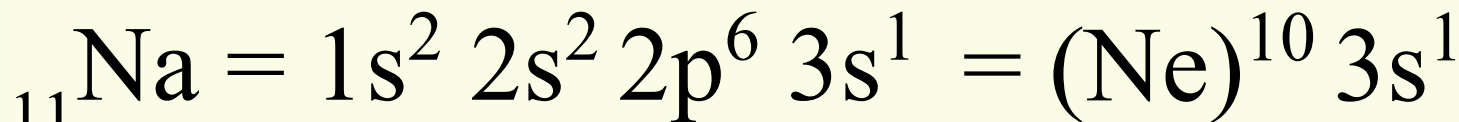
в одном и том же состоянии не могут
одновременно находиться 2 электрона

Совокупность электронов с одинаковым
 n образуют слой, с одинаковыми n и l
– образуют оболочку.

Пример: электронная конфигурация
основного состояния атома ${}_{11}\text{Na}$ ($Z = 11$)

слой M $n = 3$	$3s$ ↓	$3p$ □ □ □	$3d$ □ □ □ □ □
слой L $n = 2$	$2s$ ↓↑	$2p$ ↓↑ ↓↑ ↓↑	
слой K $n = 1$	$1s$ ↓↑		
	оболочка ns ($l = 0$)	оболочка np ($l = 1$)	оболочка nd ($l = 2$)

${}_{10}\text{Ne}$ – неон, инертный газ, атом с завершенным слоем



§§ Энергетические зоны

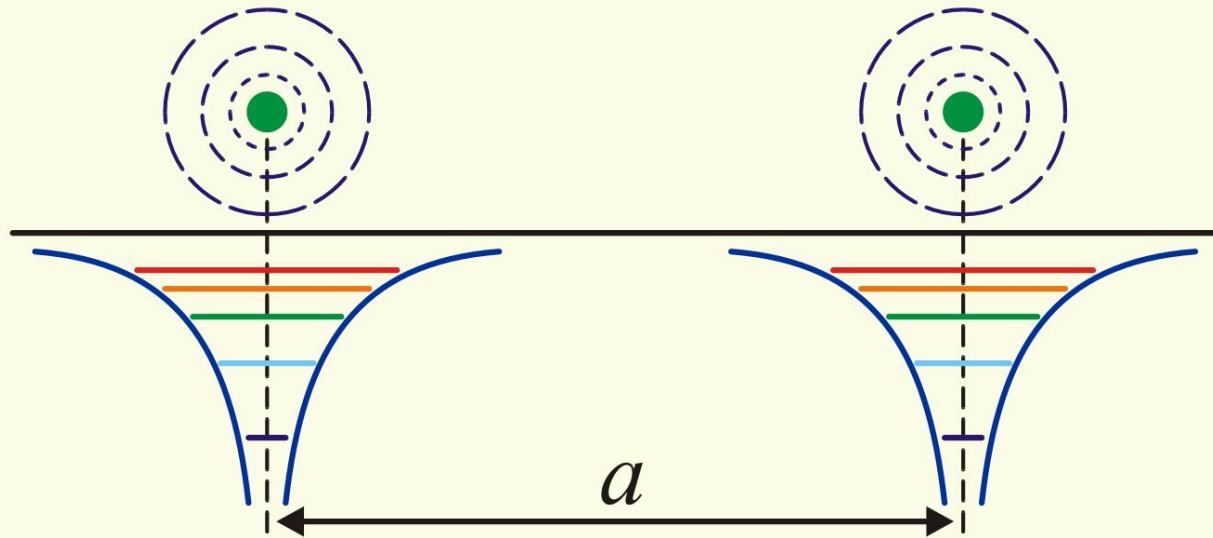
Теория конденсированного вещества строится на основе квантовой механики

Описание системы взаимодействующих электронов и ядер связано с расчетными и математическими трудностями.

Сейчас есть возможность проводить такие расчеты из **первых принципов**

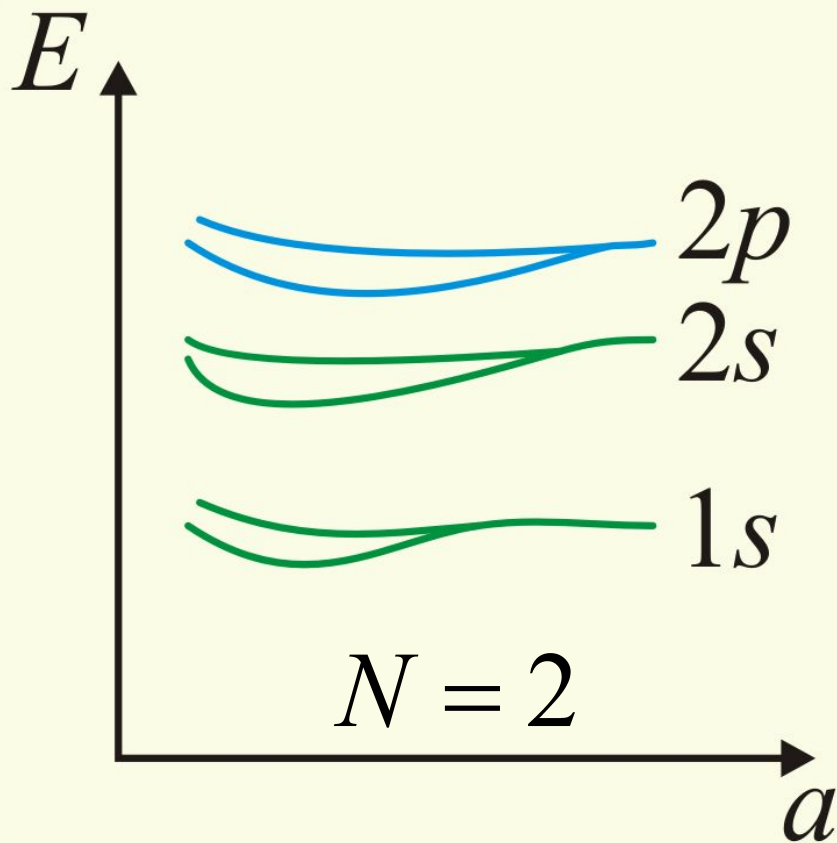
Рассмотрим радикально упрощенную одномерную модель.

Пусть атомы находятся далеко друг от друга.



a – межъядерное расстояние

Тогда каждый из них – электрически нейтрален и обладает **собственной** системой энергетических уровней.

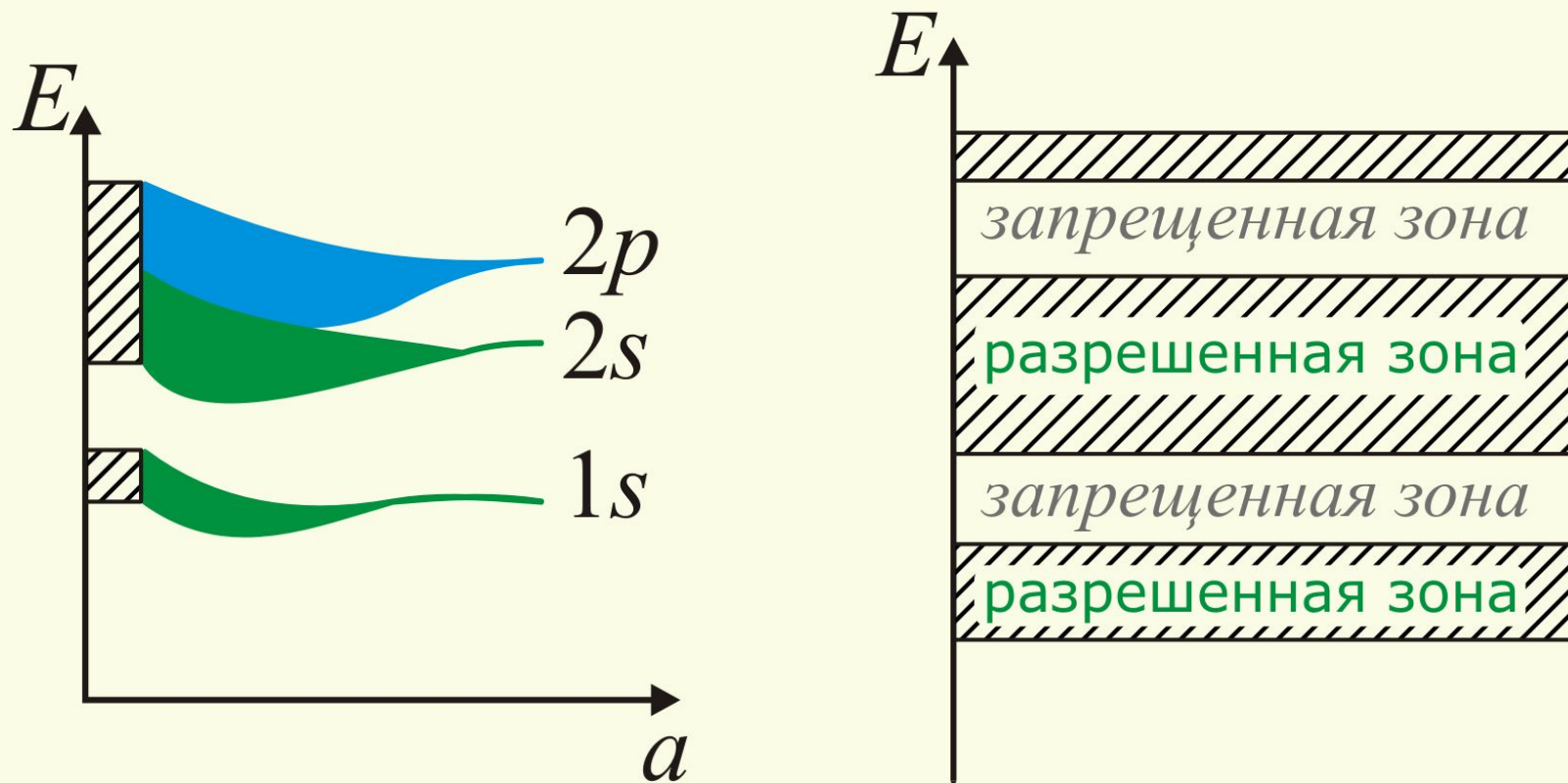


На малом расстоянии электронные уровни смещаются из-за действия поля соседних атомов,

при этом снимается вырождение с сохранением общего числа уровней

Далее оба атома следует рассматривать как одну квантовую систему

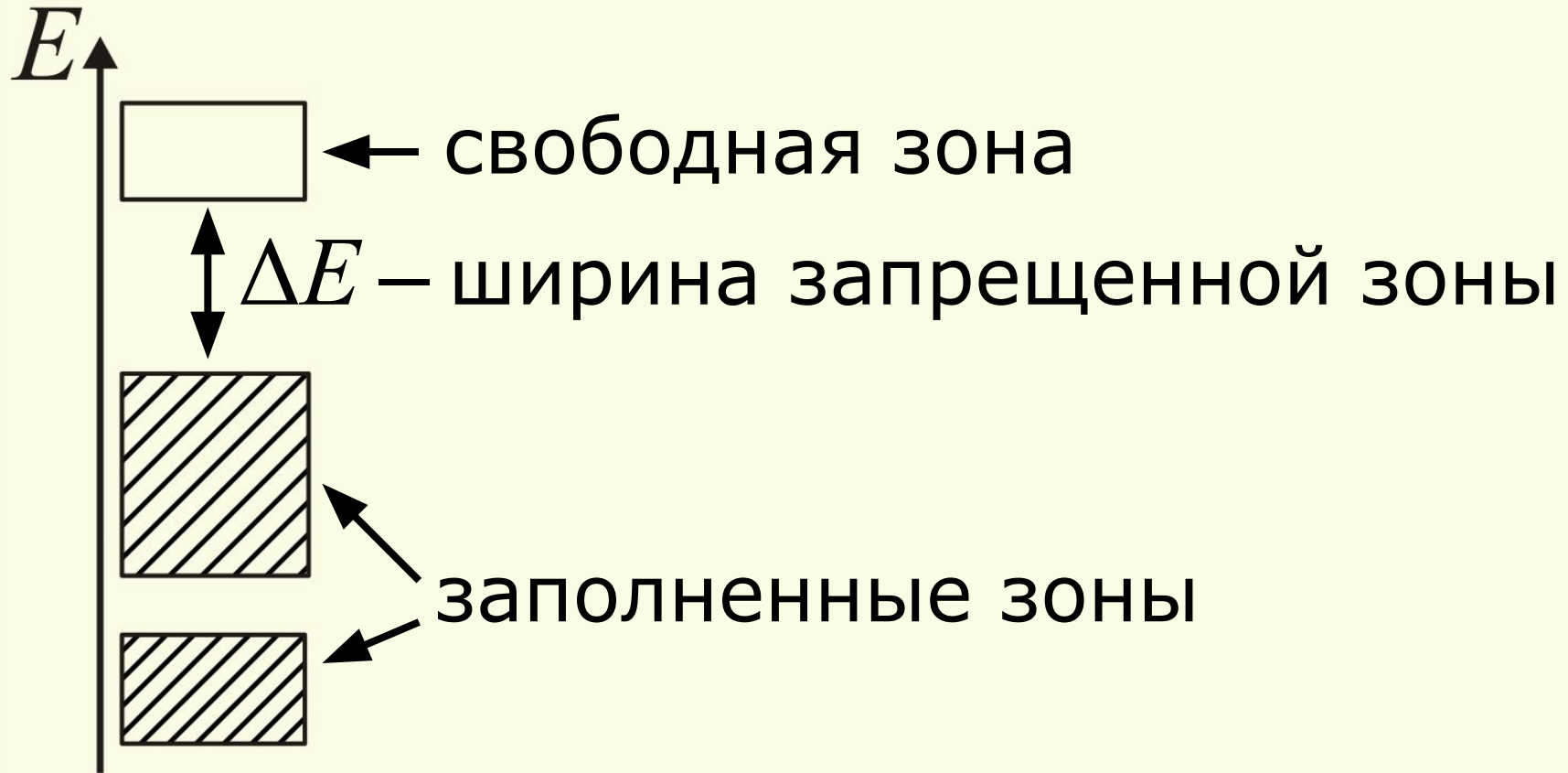
Рассмотрим твердое тело ($N = \infty$)



Совокупность большого числа уровней образует **энергетические зоны** **разрешенные** – электроны могут иметь данную энергию и **запрещенные** (нет)

При заполнении разрешенных зон принцип запрета остается справедливым

При $T = 0$ заполняются сначала уровни с минимальной энергией.



Электроны полностью заполненных энергетических зон **не участвуют** в процессах переноса

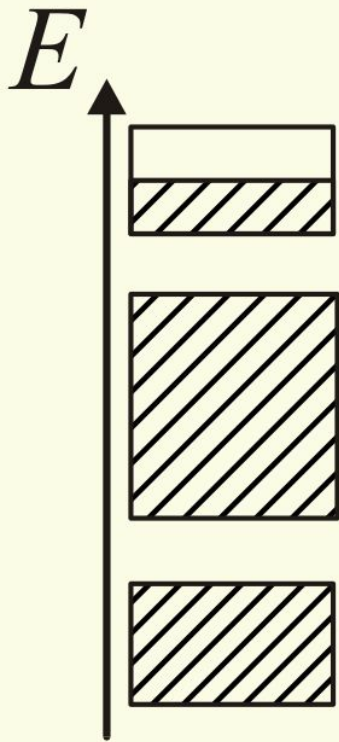
При $\Delta E \geq 5$ эВ на рисунке – зонная структура диэлектрика

При $\Delta E = 0,1 - 3$ эВ получаем зонную структуру полупроводника,

где даже небольшое повышение температуры приводит к переходу электронов в свободную зону

Появляется проводимость

$$R = \text{const} \cdot \exp(\Delta E / k_B T)$$



Энергетическая схема для проводника.

Электроны частично заполненной зоны участвуют в процессах переноса (электро- и теплопроводность)

Энергетическая структура реального кристалла зависит от свойств отдельных атомов и их взаимного расположения

Возможны также и перекрытия зон в некоторых направлениях

§§ Вынужденное излучение

Вероятность заселения уровня определяется законом Больцмана

$$P_i = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

При термодинамическом равновесии число частиц на верхнем уровне значительно меньше, чем на нижнем.

Атомы могут взаимодействовать со светом, поглощая или испуская фотоны.

Если атом переходит с уровня E_m на уровень E_n , то произойдет излучение кванта с энергией

$$h\nu = E_m - E_n$$

Вероятность перехода атома

$$P = P_{сп} + P_{вын}$$

$P_{сп}$ – вероятность спонтанного излучения

$P_{вын}$ – вероятность вынужденного излучения, линейно зависящая от плотности поля на данной частоте

Если система находится в состоянии равновесия, то она будет **поглощать** проходящее через нее излучение

При работе генераторов и усилителей создают **инверсию заселенностей**.

С помощью **накачки** переводят как можно большее число частиц в возбужденное состояние.

В этом случае среда усиливает проходящий поток.

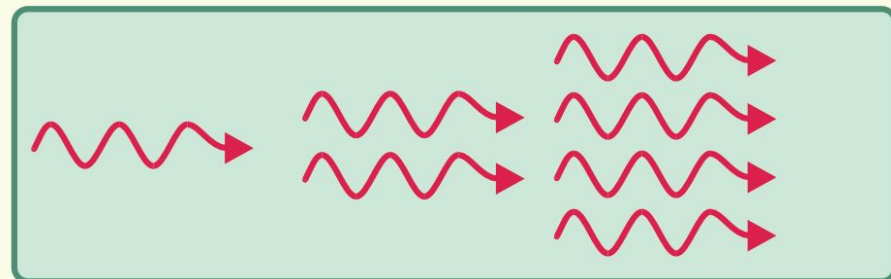
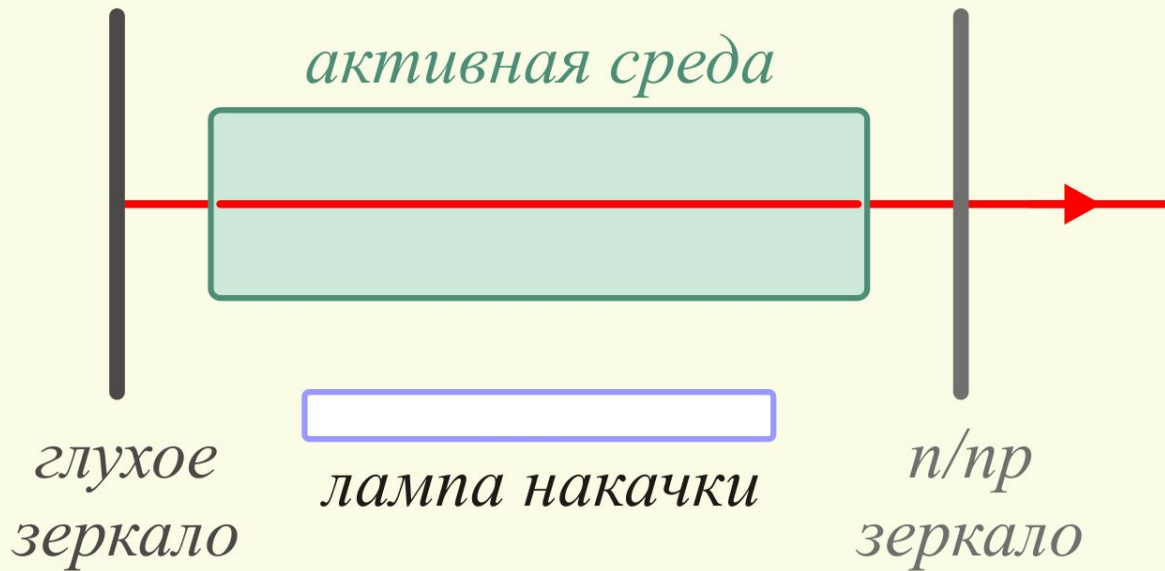


Схема лазера оптического квантового генератора



Многократно отразившись от зеркал резонатора из лазера выходит свет, обладающий высокой когерентностью и монохроматичностью.

§§ Типы лазеров

Лазеры классифицируют по агрегатному состоянию рабочего тела:

- 1) твердотельные
- 2) газовые
- 3) жидкостные

В твердотельных рабочим ансамблем являются примесные атомы, введенные в основную матрицу твердого тела.

Примеры:

рубиновый лазер – корунд (Al_2O_3),
кристалл, примесь – Cr (хром)

неодимовый лазер – стекло,
аморфное тело, примесь – Nd (неодим)

Накачка у таких лазеров осуществляется
с помощью газоразрядной лампы
(**оптическая накачка**).

КПД – доли %, поэтому такие лазеры
требуют интенсивного охлаждения.

Газовые лазеры:

1) **атомарные** – лазеры на инертных газах (He, Ne, Ar, Kr, He-Ne)

2) **ионные**

Энергетические уровни ионов лежат выше, чем у атомов и более высокую вероятность перехода.

3) **молекулярные**

используют вращательные и колебательные уровни молекул
КПД выше, чем у 1) и 2)

Жидкостные лазеры имеют в качестве рабочего тела неорганическую жидкость или раствор органических красителей
Используется **оптическая накачка**

Полупроводниковые лазеры

в качестве рабочего тела используют кристалл полупроводника.

Если п/п – однородный, то инверсия заселенности достигается бомбардировкой электронным пучком или оптической накачкой.

Если п/п – неоднородный, то инверсию осуществляют инжекцией носителей тока под действием приложенной разности потенциалов.

Химические лазеры

Инверсия заселенности возникает при химической реакции, которая проходит при **фотодиссоциации** молекул или электрическом разряде