Уравнение Шредингера

Волновая функция

В квантовой физике состояние системы описывается волновой функцией. Так как для квантовой частицы нельзя одновременно точно определить значения ее координат и импульса, то не имеет смысла говорить о движении частицы по определенной траектории в пространстве можно определить только вероятность нахождения частицы в данной точке в данный момент времени, которая определяется квадратом модуля волновой функции —

$$W \sim |\psi(x,y,z,t)|^2 dV$$

Нобелевская премия по физике

1954 г. – М. Борн.

За фундаментальные исследования в квантовой механике, в особенности за статистическую интерпретацию волновой функции

Операторы

Каждой физической величине F в квантовой теории сопоставляется линейный оператор $\hat{F}$, действующий на волновую функцию $\Psi(r,t)$.

Под оператором $\hat{F}$ понимается правило, по которому одной функции $\Psi(r,t)$ переменных r,t сопоставляется другая функция $U(r,t)$ тех же переменных.

$$U(r,t) = \hat{F}\Psi(r,t)$$

Спектр собственных значений оператора $\hat{F}$ представляет собой спектр возможных (измеряемых) значений этой величины. С результатами экспериментов сопоставляются средние значения физических величин, которые вычисляются по формуле

$$\overline{\mathrm{F}} = \int \Psi^* \hat{\mathrm{F}} \Psi \mathrm{dv}$$

Например: оператор $\hat{F}$ может означать дифференцирование по какой-либо переменной.

$$U(r,t) = \hat{F}\Psi(r,t) = \partial\Psi(r,t)/\partial r$$

$$\hat{F} = \partial/\partial r$$

Простейшие операторы квантовой механики

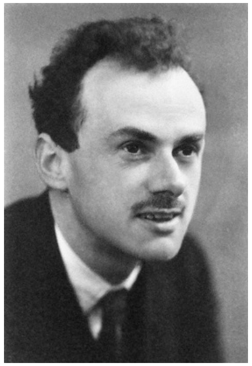
Физическая величина		Оператор
Координата	$\mathbf{r}$ $x,\ y,\ z$	$\mathbf{r}$ $x,\ y,\ z$
Импульс	$\mathbf{p}$ $p_x,\ p_y,\ p_z$	$-i\hbar\nabla$ $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Момент количества движения, или угловой (вращательный) момент	$\mathbf{L}=[\mathbf{r}\times\mathbf{p}]$ $L_x=yp_z-zp_y$ $L_y=zp_x-xp_z$ $L_z=xp_y-yp_x$	$\hat{\mathbf{L}}=-i\hbar[\mathbf{r}\times\nabla]$ $\hat{L}_x=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ $\hat{L}_y=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)$ $\hat{L}_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Энергия в нерелятивистском приближении	$E=\frac{p^2}{2\mu}+U(\mathbf{r})$	$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(\mathbf{r})$

Уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(r,t)$$

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+U(r,t)$$

Э. Шредингер
1887 – 1961



П. Дирак
1902 – 1984

Эволюция квантовой системы в нерелятивистском случае описывается волновой функцией, удовлетворяющей уравнению Шредингера

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

$\psi(r,t)$ **— волновая функция,**
$\hat{H}$ **— оператор Гамильтона (оператор полной энергии системы).**

Нобелевская премия по физике

1933 г. – Э. Шредингер, П. Дирак.

За открытие новых плодотворных формулировок атомной теории

Почему уравнение Шредингера содержит мнимую единицу *i*?

Классические волны удовлетворяют классическому волновому уравнению

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}.$$

Среди классических волн важное место занимают гармонические волны с амплитудой y_0, частотой ν и периодом T.

$$y = y_0\cos(kx - \omega t) = y_0\cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right) = y_0\cos\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt),$$

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad v = \nu\cdot\lambda.$$

Уравнение Шредингера является уравнением первого порядка по времени и содержит множитель i.

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi$$

То, что уравнение Шредингера содержит первую производную по времени связано с квантовомеханическим принципом причинности. Если бы уравнение Шредингера содержало вторую производную по времени, то для определения волновой функции в любой произвольный момент времени было бы необходимо задание не только значения волновой функции в начальный момент времени, но и задание первой производной волновой функции во времени. Результаты измерений всегда должны быть представлены действительным числом, но волновая функция $\psi(x,t)$ не всегда является действительным числом, а может быть комплексной величиной.

Например, волновая функция свободной частицы имеет вид $\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$.

Поэтому волновая функция $\psi(x,t)$ не является непосредственно наблюдаемой величиной, в отличие от классической волны. Однако наблюдаемой величиной является вероятность того или иного события, которая определяется квадратом модуля волновой функции

$$W = \left|\psi(x,t)\right|^2 = \psi^*(x,t)\cdot\psi(x,t).$$

Уравнение движения свободной частицы

Волновая функция свободно движущейся частицы с энергией *E*

$$\psi(\vec{r}\,,t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}$$

Дифференциальные уравнения, описывающие свободное движение частиц с энергией *E*

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi \qquad (*)$$

В том, что уравнение (*) справедливо, можно убедиться, вычислив временные и пространственные производные

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\psi$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2}(\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2)\psi$$

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)$$

Уравнение (*) является дифференциальным уравнением первого порядка по времени. Поэтому для определения волновой функции в произвольный момент времени *t* достаточно знать волновую функцию в начальный момент времени.

Стационарное уравнение Шредингера

Если гамильтониан системы не зависит от времени, стационарное уравнение Шредингера имеет вид

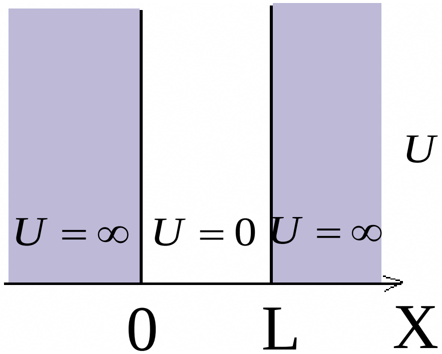
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+U\psi(x)=E\psi(x)$$

Величина *E* имеет смысл собственного значения энергии системы, а *Ψ(x)* описывает состояние с заданной энергией.

Оператор Гамильтона может иметь как дискретный так и непрерывный спектр энергий.

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

Бесконечная прямоугольная яма (1)



$$U(x)=\begin{cases}0 & при \quad 0<x<L \\ \infty & при \quad x\le 0,\ x\ge L\end{cases}$$

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

Частица всегда находится в области $0\le x\le L$. Вне этой области $\psi=0$. Запишем уравнение Шредингера для частицы, находящейся в области $0\le x\le L$.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \qquad \textbf{(2)}$$

Волновая функция, являющаяся решением уравнения (2), имеет вид

$$\psi=A\sin kx+B\cos kx, \qquad \textbf{(3)}$$

$k=(2mE/\hbar^2)^{1/2}$**. Из граничных условий $\psi(0)=0$, $\psi(L)=0$ и условий непрерывности волновой функции имеем**

$$A\sin kL=0. \qquad \textbf{(4)}$$

Из (4) следует

$$kL=n\pi, \qquad n=1,2,3\ldots, \qquad \textbf{(5)}$$

т. е. внутри ямы устанавливаются стоячие волны, а энергия состояния частиц имеет дискретный спектр значений E_n

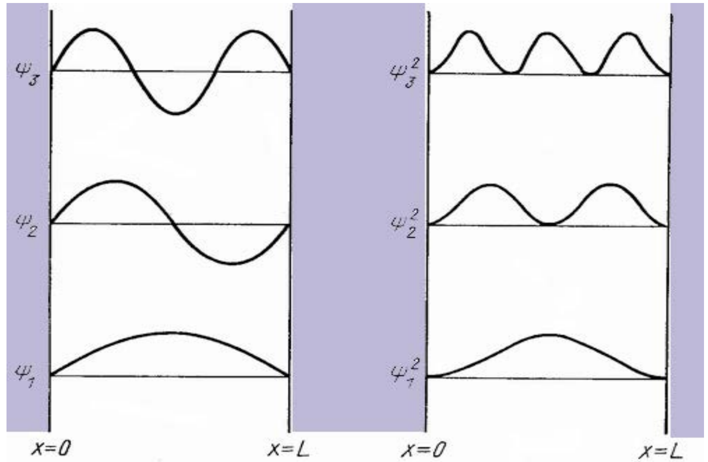
$$E_n=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2}, \qquad \textbf{(6)}$$

Бесконечная прямоугольная яма (2)

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi x}{L}$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$



$$E_3 = \frac{9\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

$$E_2 = \frac{4\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

Частица может иметь только те значения энергии, которые определяются соотношением (6). Об этой ситуации говорят, что энергия квантуется на дискретные уровни. Частица может находиться в каком-то одном из множества дискретных состояний, доступных для неё. Чтобы частица перешла на другой энергетический уровень, она должна приобрести или потерять некоторое количество энергии, равное разности энергий уровней, между которыми происходит переход.

Энергии состояний растут квадратично в зависимости от квантового числа *n*. Каждому значению энергии соответствует волновая функция $\psi_n(x)$**, которая с учетом условия нормировки**

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

имеет вид

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

Вычислите средние значения импульса $< p >$ и квадрата импульса $< p^2 >$ в основном состоянии частицы в бесконечной прямоугольной яме.

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},$$

$$< p >= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{\pi x}{L} \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{2}{\sqrt{L}} \sin\frac{\pi x}{L}\right) dx =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{2}{L}\frac{\pi}{L}\int_0^L \sin\frac{\pi x}{L} \cos\frac{\pi x}{L} dx = 0.$$

Частица с одинаковой вероятностью может двигаться в направлениях $+x$ и $-x$, поэтому ее средний импульс равен 0.

$$<\hat{p}^2> = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(\psi) = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} =$$

$$= -\hbar^2\left(-\frac{\pi^2}{L^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{\hbar^2\pi^2}{L^2}\psi$$

$$<p>^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{L^2}\int_0^L \psi^*\psi\, dx = \frac{\hbar^2\pi^2}{L^2}.$$

Трехмерное уравнение Шредингера

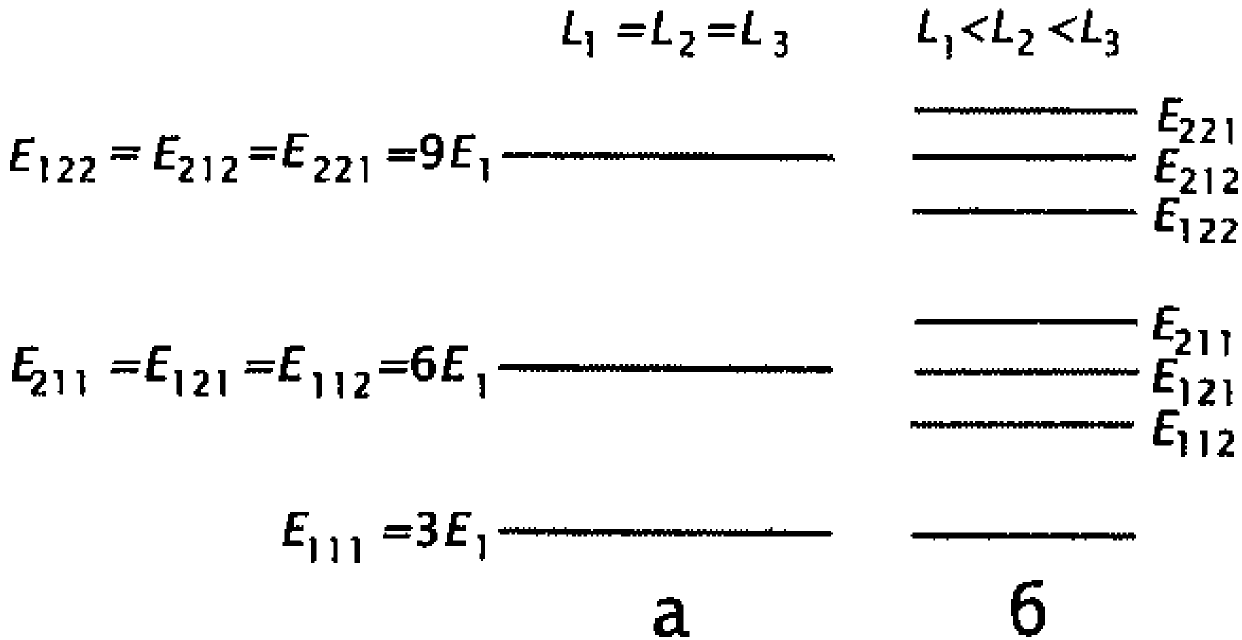


Схема энергетических уровней случае (а) кубической потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками и (б) прямоугольной потенциальной ямы некубической формы с бесконечно высокими стенками.

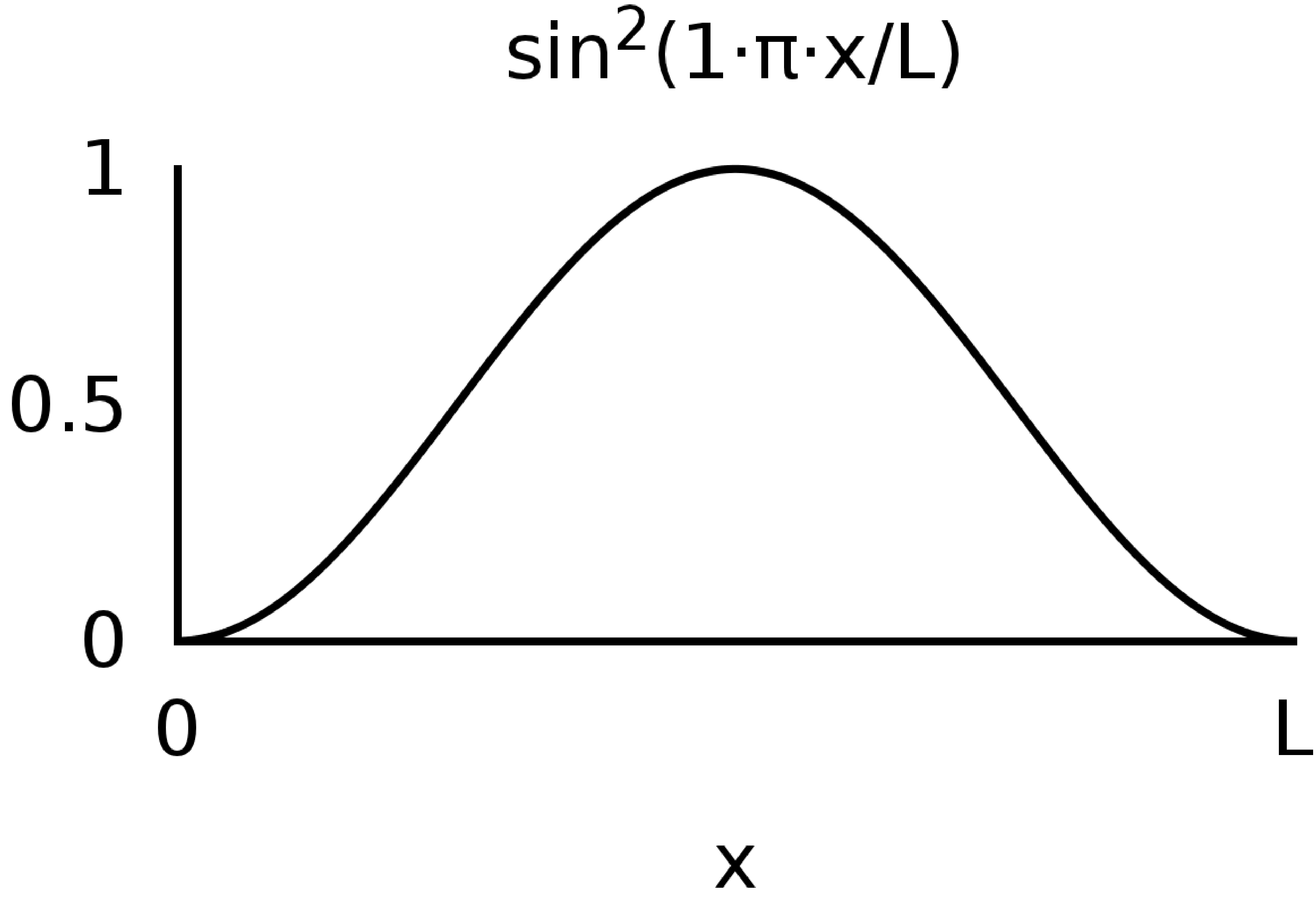
$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z),$$

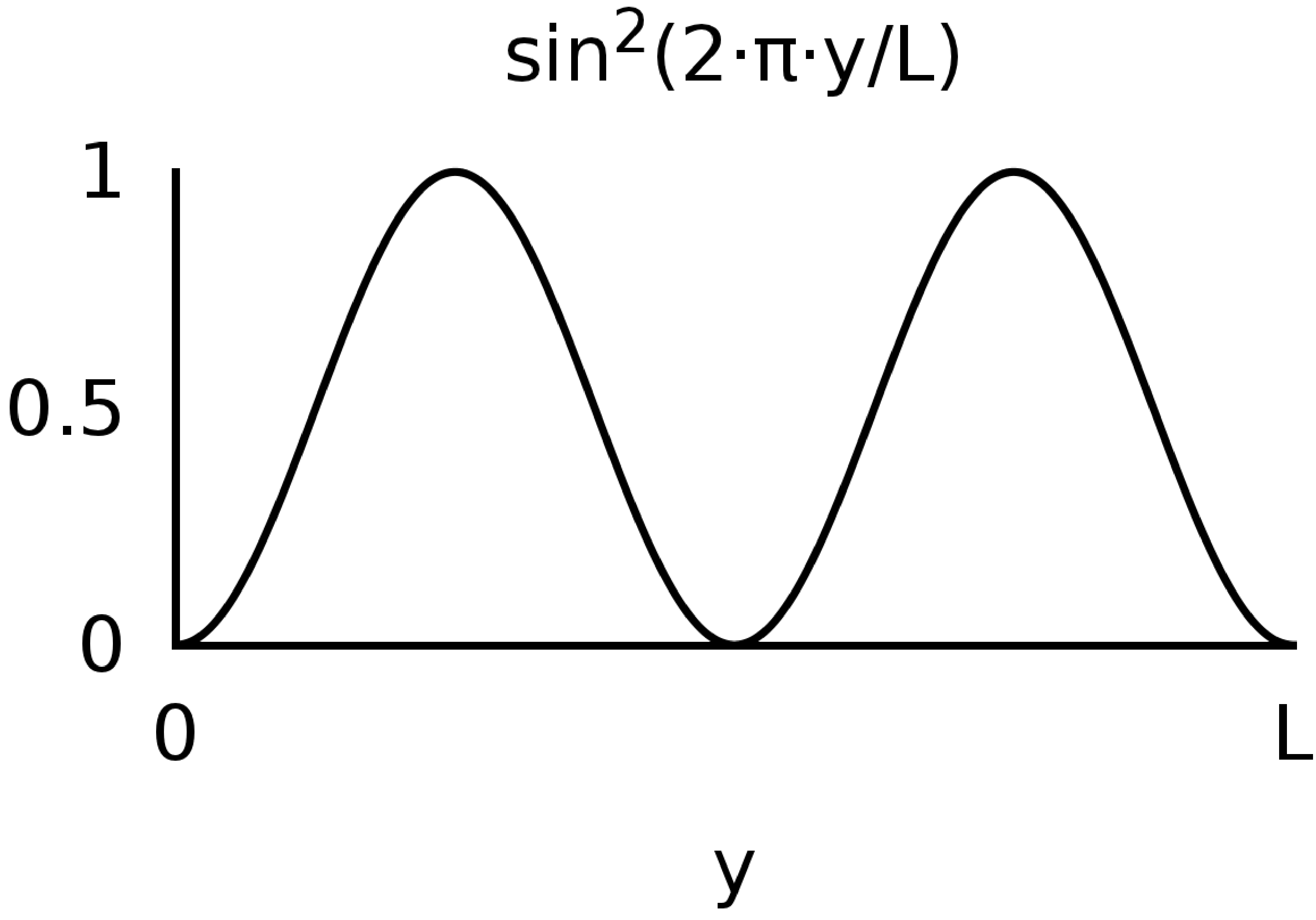
$$\psi(x, y, z) = A \sin k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z$$

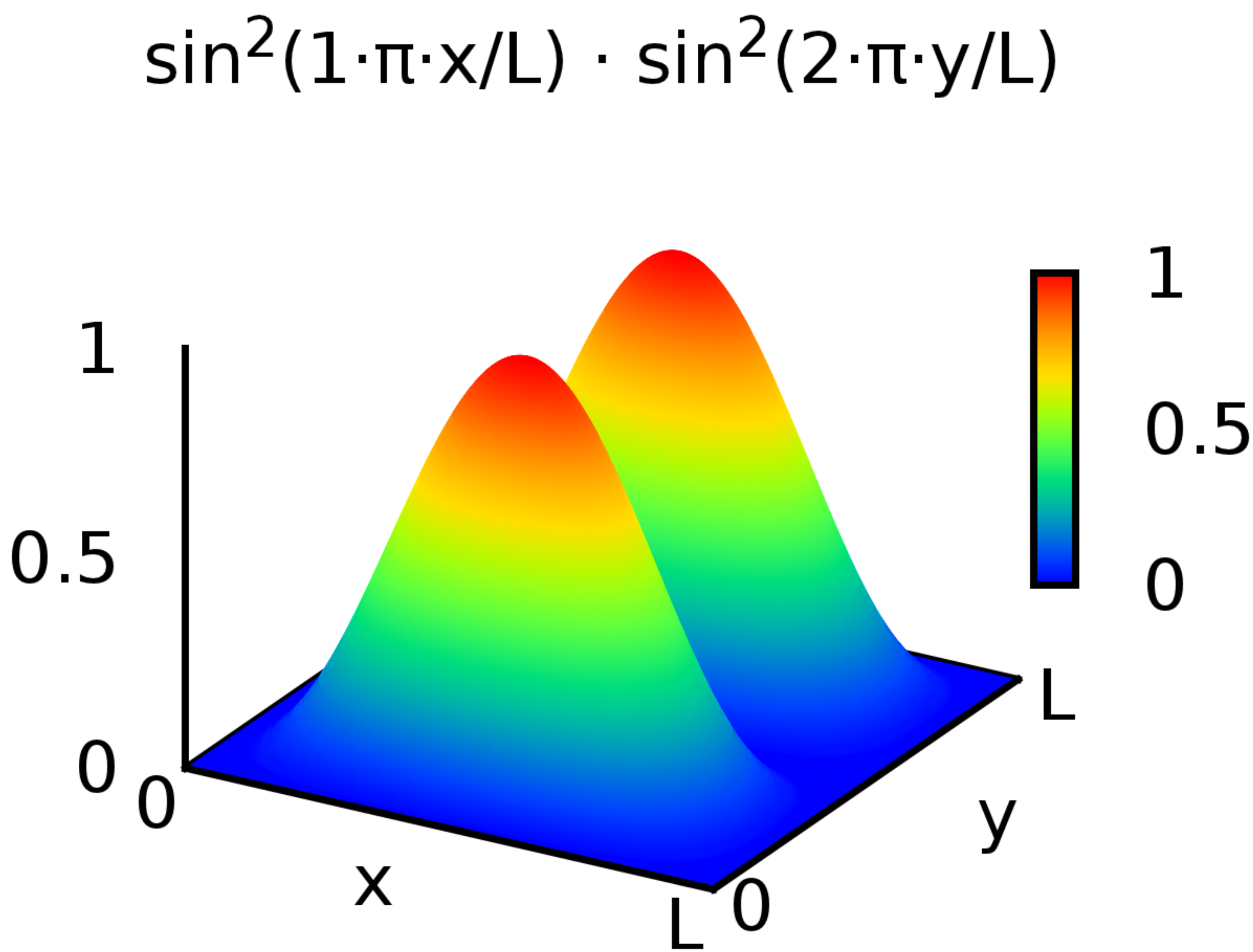
$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m},$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

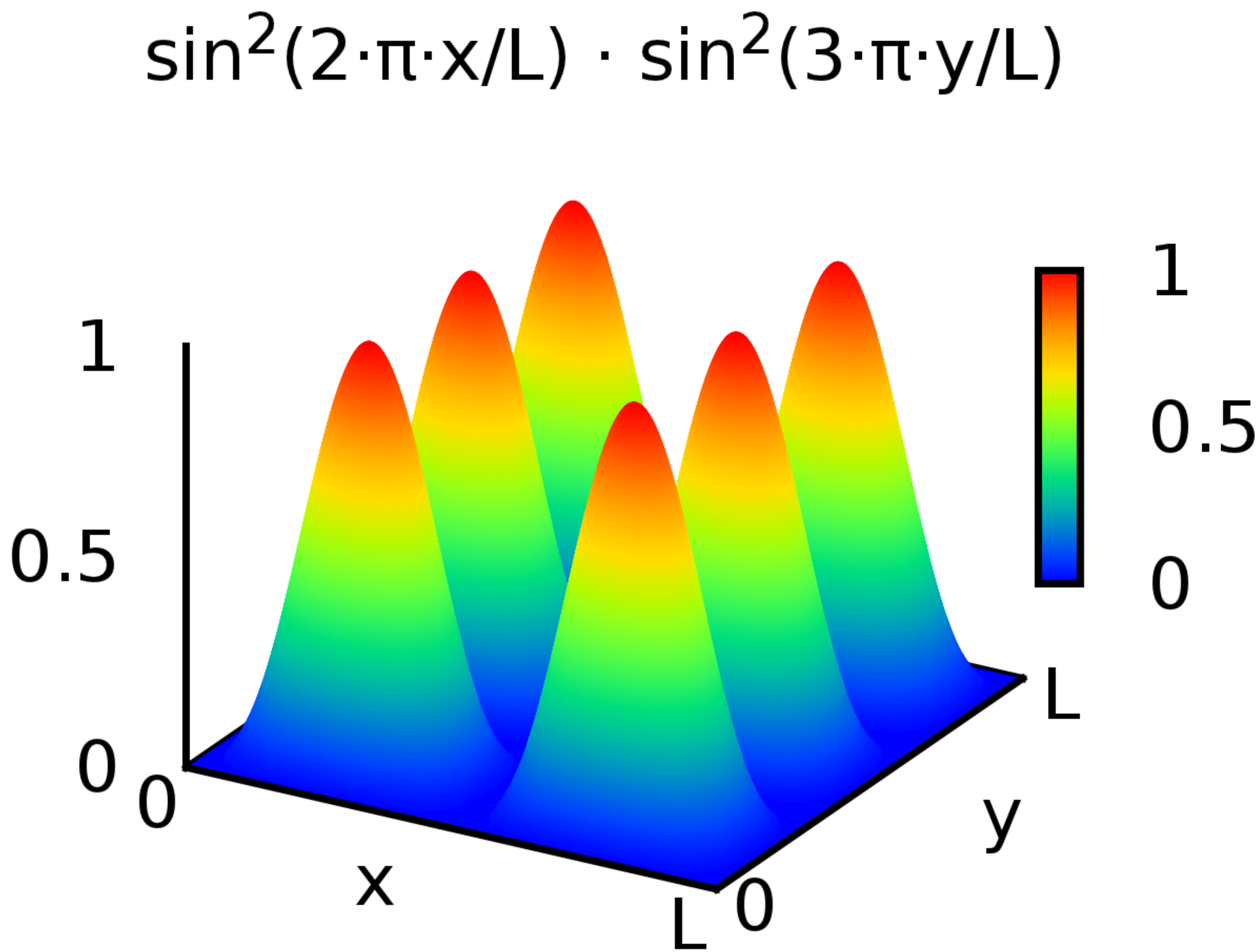
$$\psi_{211} = A \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L}.$$


$\sin^2(1\cdot\pi\cdot x/L)$
1
0.5
0
0
L
x

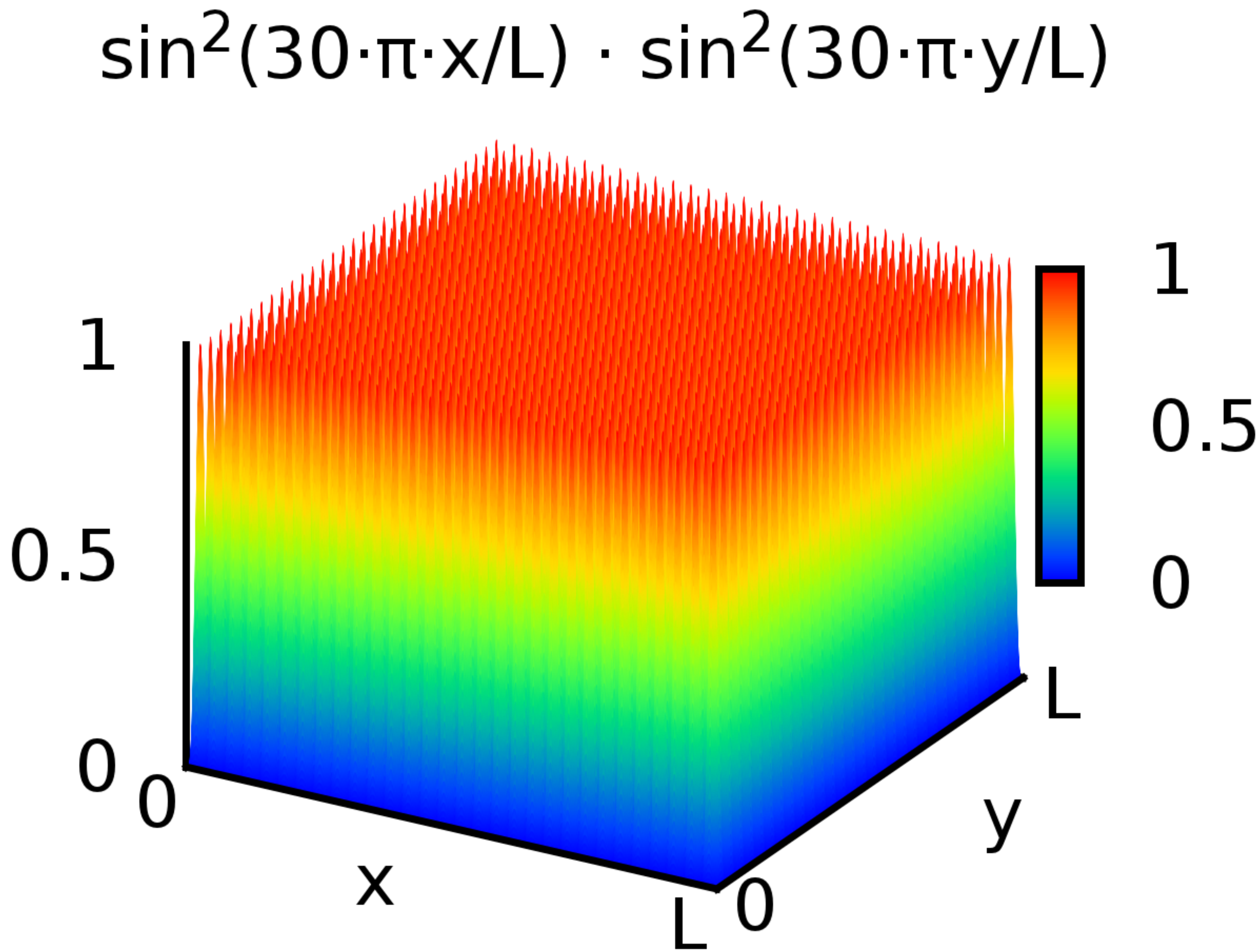

$\sin^2(2\cdot\pi\cdot y/L)$
1
0.5
0
0
L
y



sin²(1·π·x/L) · sin²(2·π·y/L)
1
0.5
0
0
x
L
0
y
L
1
0.5
0

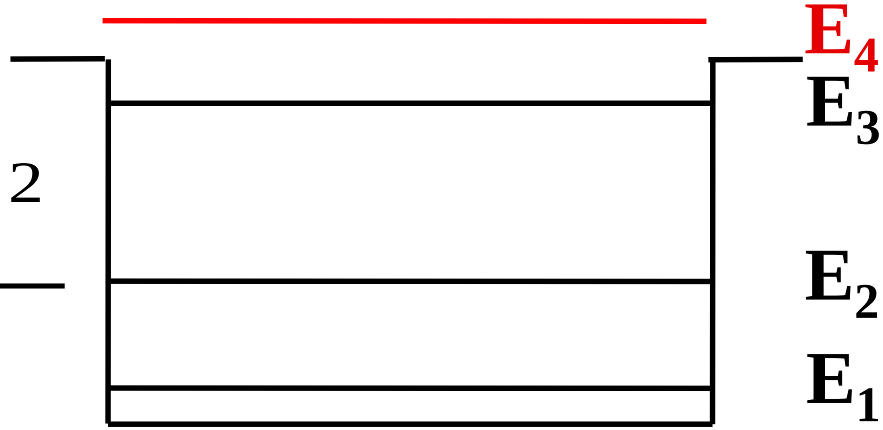


sin2(2·π·x/L) · sin2(3·π·y/L)
1
0.5
0
0
x
L
0
y
L
1
0.5
0


sin²(30·π·x/L) · sin²(30·π·y/L)
1
0.5
0
0
x
L
0
y
L
1
0.5
0

Связанные состояния

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



В отличие от классической частицы, квантовая частица в прямоугольной яме не может иметь энергию $E < \hbar^2\pi^2/(2mL^2)$. Состояния бесспиновой частицы ψ_n в одномерном поле бесконечной потенциальной ямы полностью описываются с помощью одного квантового числа n. Спектр энергий в этом случае дискретный.

Пример

Вычислить допустимые уровни энергии электрона, находящегося в прямоугольной потенциальной яме шириной 10^{-8} см, протона, находящегося в потенциальной яме 5 Фм, и шарика массой 1 г, находящегося в потенциальной яме шириной 1 см.

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

Электрон ($mc^2 = 0{,}511$ *МэВ*, $L = 10^{-8}$ *см*):

$$E_n = \frac{(197)^2\ \text{МэВ}^2 \cdot \text{Фм}^2 \cdot (3{,}14)^2}{2 \cdot 0{,}511\,\text{МэВ} \cdot (10)^5\ \text{Фм}^2} n^2 = 32{,}9 n^2\ \text{эВ}.$$

Протон ($mc^2 = 938{,}3$ *МэВ*, $L = 5$ *Фм*):

$$E_n = \frac{(197)^2\ \text{МэВ}^2 \cdot \text{Фм}^2 \cdot (3{,}14)^2}{2 \cdot 938{,}3\,\text{МэВ} \cdot (5)^5\ \text{Фм}^2} n^2 = 8{,}5 n^2\ \text{МэВ}.$$

Шарик ($m = 1$ *г*, $L = 1$ *см*):

$$E_n = \frac{(197)^2\ \text{МэВ}^2 \cdot \text{Фм}^2 \cdot (3{,}14)^2 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot (3 \cdot 10^{10}\ \text{см/сек})^2 \cdot (10^{13})^2\ \text{Фм}^2} n^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-42} n^2\ \text{эВ}.$$

Гамильтониан

Общий вид:

$$\hat{H} = \hat{E} + \hat{U}$$

Свободная частица:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

Частица в одномерной потенциальной яме U(x):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) + U(x), \qquad 0 \le x \le L$$

Гармонический осциллятор:

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

Атом водорода:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r}$$

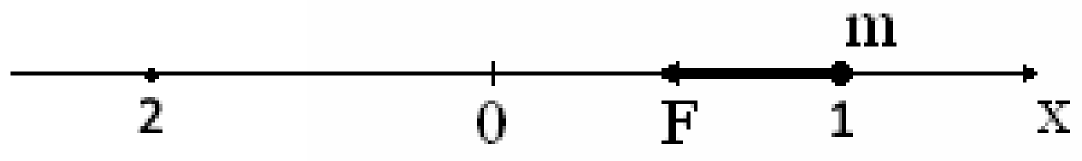
Атом гелия:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Классический гармонический осциллятор (1)

Частица движется под действием силы $F = -kx$

Уравнение движения



$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

Сумма кинетической и потенциальной энергий осциллятора постоянна

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E = const$$

Обозначим $\omega^2 = k/m$

Решение уравнения движения определяет положение частицы в зависимости от времени

$$x = A\cos\omega t$$

$$\textit{начальные} \quad \textit{условия} \quad t = 0 \quad x = L \quad v = 0$$

$$E_{кл} = \frac{1}{2}mL^2\omega^2\sin^2\omega t + \frac{1}{2}kL^2\cos^2\omega t$$

Классический гармонический осциллятор (2)

Полная энергия классического гармонического осциллятора

$$E_{кл} = \frac{1}{2} m L^2 \omega^2 \sin^2 \omega t + \frac{1}{2} k L^2 \cos^2 \omega t$$

Зависимость координаты и скорости частицы от времени

$$x(t) = L \cos \omega t$$

$$v(t) = -L\omega \sin \omega t$$

В крайних положениях частица имеет максимальное значение потенциальной энергии

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 L^2$$

При прохождении положения равновесия частица имеет максимальную кинетическую энергию

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 L^2$$

Квантовый гармонический осциллятор (1)

Задача сводится к решению уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\psi=E\psi$$

Волновая функция ψ не локализована в какой-либо точке оси x. Поэтому соотношение $F=-kx$ не может быть применено для решения задачи как в классическом случае.

Нельзя получить в качестве решения соотношения

$$x(t)=L\cos\omega t,\ v(t)=-L\omega\sin\omega t$$

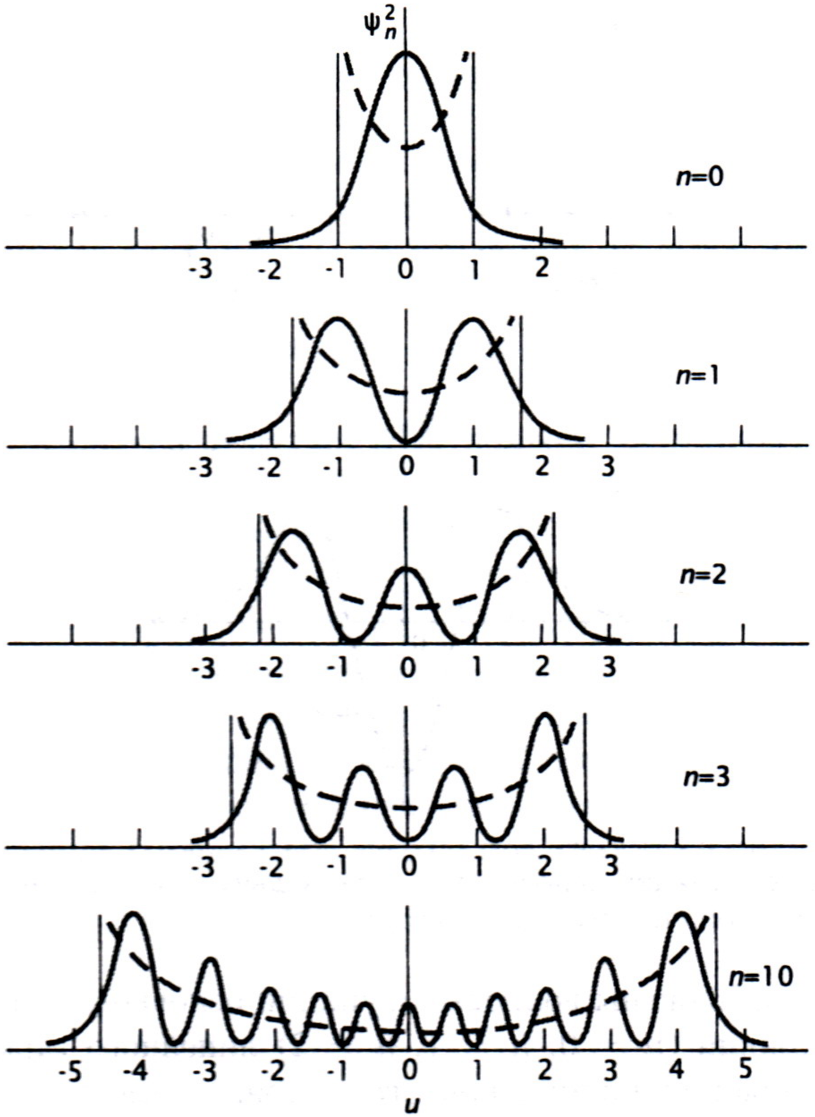
При квантово-механическом рассмотрении потенциальная энергия

$$U=\frac{m\omega^2x^2}{2}$$

является основной исходной величиной, характеризующей квантовую систему гармонического осциллятора.

В отличие от бесконечно ямы движение частицы не ограничено непроницаемой стеной. Единственное требование, накладываемое на волновую функцию она должна стремится к 0 на бесконечности.

Квантовый гармонический осциллятор (2)



- - классический гармонический осциллятор
— - квантовый гармонический осциллятор

Каждому энергетическому состоянию соответствует волновая функция, описываемая полиномом Эрмита H_n.

$$\Psi_n = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right)^{1/2} H_n(ax)e^{-a^2x^2/2}$$

$$H_n = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})$$

где $a^2 = 4\pi^2 m\omega/\hbar$, $\xi = ax$. В таблице приведены собственные значения энергии E_n и нормированные собственные функции гармонического осциллятора Ψ_n

n	Собственные значения энергии E_n	Нормированные собственные функции E_n
0	$E_0 = \hbar\omega/2$	$\Psi_0 = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-a^2x^2/2}$
1	$E_0 = 3\hbar\omega/2$	$\Psi_1 = \left(\frac{a}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} 2axe^{-a^2x^2/2}$
2	$E_0 = 5\hbar\omega/2$	$\Psi_2 = \left(\frac{a}{8\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} (4a^2x^2-2)e^{-a^2x^2/2}$
3	$E_0 = 7\hbar\omega/2$	$\Psi_3 = \left(\frac{a}{48\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} (8a^3x^3-12ax)e^{-a^2x^2/2}$
n	$E_n = (n+1/2)\hbar\omega$	$\Psi_n = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right)^{1/2} H_n(ax)e^{-a^2x^2/2}$

Пример

Рассчитать расстояние между уровнями 1s, 2s и 3s ядра ^{90}Zr для прямоугольной потенциальной ямы бесконечной глубины и ямы гармонического осциллятора.

В прямоугольной яме энергии уровней с $l=0$ определяются соотношением $E_n = \dfrac{(n\hbar\pi)^2}{2mR^2}$,

n — главное квантовое число, m — масса нуклона и R — радиус ядра (ширина ямы). Величина расстояний между уровнями 1s, 2s и 3s будет

$$\Delta E_{1s\to 2s} = 3\frac{(\pi\hbar)^2}{2mR^2} = 3\frac{(\pi\hbar c)^2}{2mc^2(r_0 A^{1/3})^2} \approx$$

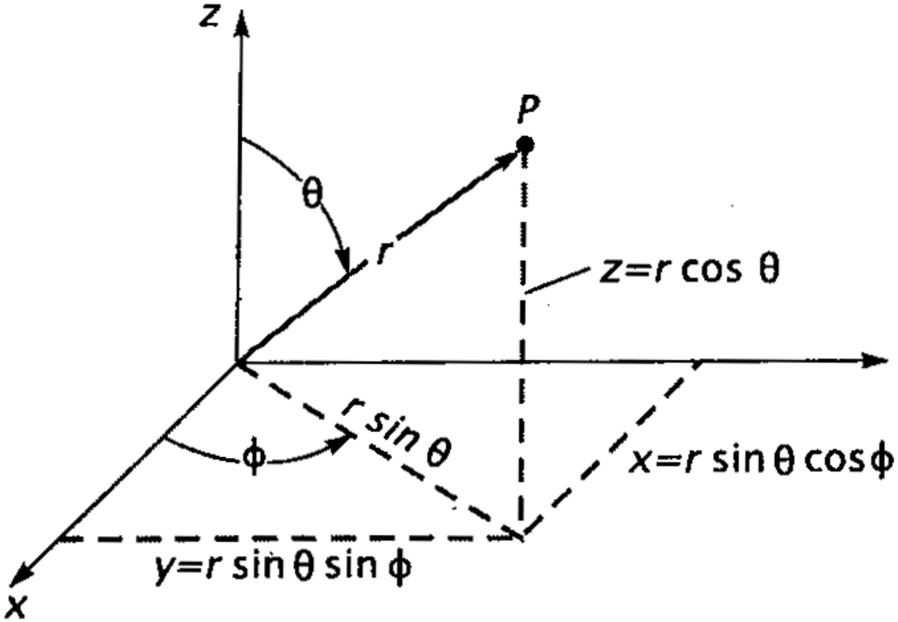
$$\approx \frac{3\times(3{,}14\times 200)^2\ \text{МэВ}^2\cdot\text{Фм}^2}{2\times 931{,}5\ \text{МэВ}\times(1{,}2\times 90^{1/3})^2\ \text{Фм}^2} = 3\times 7{,}3\ \text{МэВ} = 22\ \text{МэВ};$$

$$\Delta E_{2s\to 3s} = 5\frac{(\pi\hbar)^2}{2mR^2} = 5\frac{(\pi\hbar c)^2}{2mc^2(r_0 A^{1/3})^2} \approx 5\times 7{,}3\ \text{МэВ} = 36{,}5\ \text{МэВ}.$$

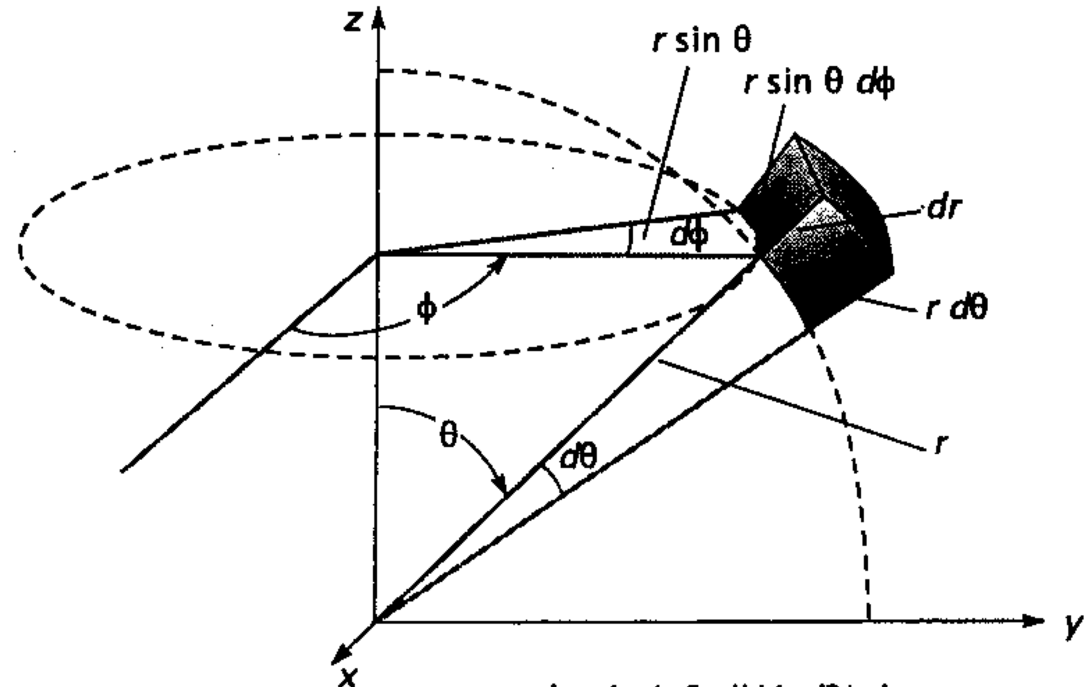
В яме гармонического осциллятора выражение для энергии уровней с $l=0$ определяется соотношением $E_n = \hbar\omega(2n+3/2)$,

$\hbar\omega = 41A^{1/3} = 41\times 90^{1/3} = 9{,}1$ **МэВ для ^{90}Zr. Расстояние будет $\Delta E_{1s\to 2s} = \Delta E_{2s\to 3s} = 2\hbar\omega = 18{,}2$ МэВ.**

Прямоугольная и сферическая системы координат



Переход от прямоугольной системы координат к сферической.



$$d\tau = (r\sin\theta\, d\phi)(r\, d\theta)\, dr$$
$$= r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

Область переменных

Прямоугольная

$x, y, z: -\infty \to +\infty$

Сферическая

$r: 0 \to +\infty$

$\theta: 0 \to \pi$

$\phi: 0 \to 2\pi$

Элемент объема $d\tau$ в сферических координатах.

Частица в поле с центральной симметрией

Стационарное уравнение Шредингера частицы в сферически симметричном потенциальном поле *U(r)*

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+$$

$$+U(r)\psi=E\psi.$$

Волновая функция $\psi(r,\theta,\varphi)$ может быть представлена как произведение радиальной функции $R_{nl}(r)$ и угловой функции $Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Уравнения для нахождения собственных значений и собственных функций угловой и радиальной функций.

$$-\hbar^2\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2}\left[rR_{nl}(r)\right]+\left[U(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2}\right]\left[rR_{nl}(r)\right]=E\left[rR_{nl}(r)\right]$$

Сферические функции

Сферические функции $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ удовлетворяют уравнению

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (*)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right].$$

$l = 0, 1, 2, \ldots;\ m = l, l-1, \ldots, -l.$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta)$$

Симметрия:

$$Y_{lm}^*(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi).$$

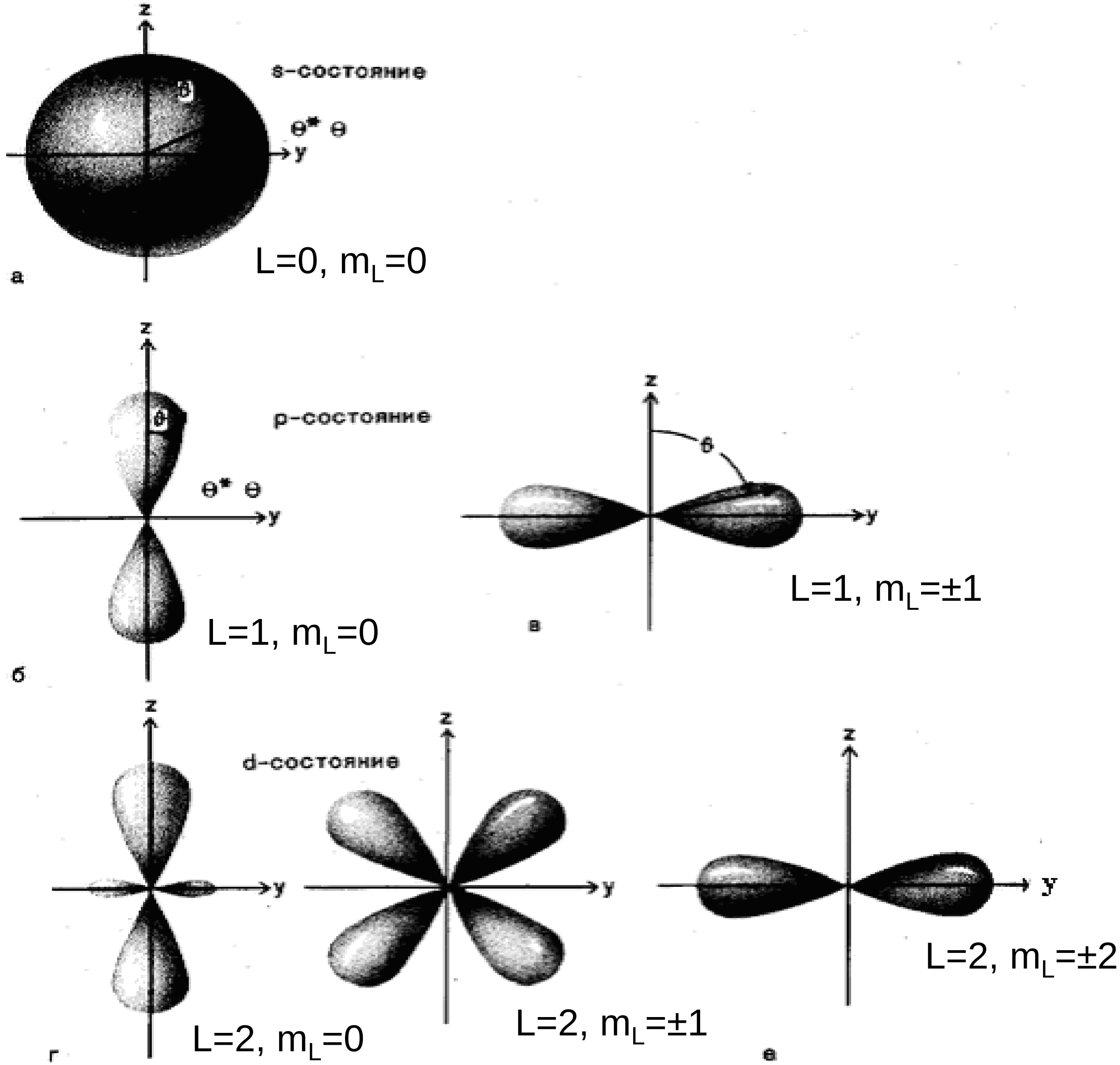
Ортогональность:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta,\varphi) Y_{l'm'}(\theta,\varphi) d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

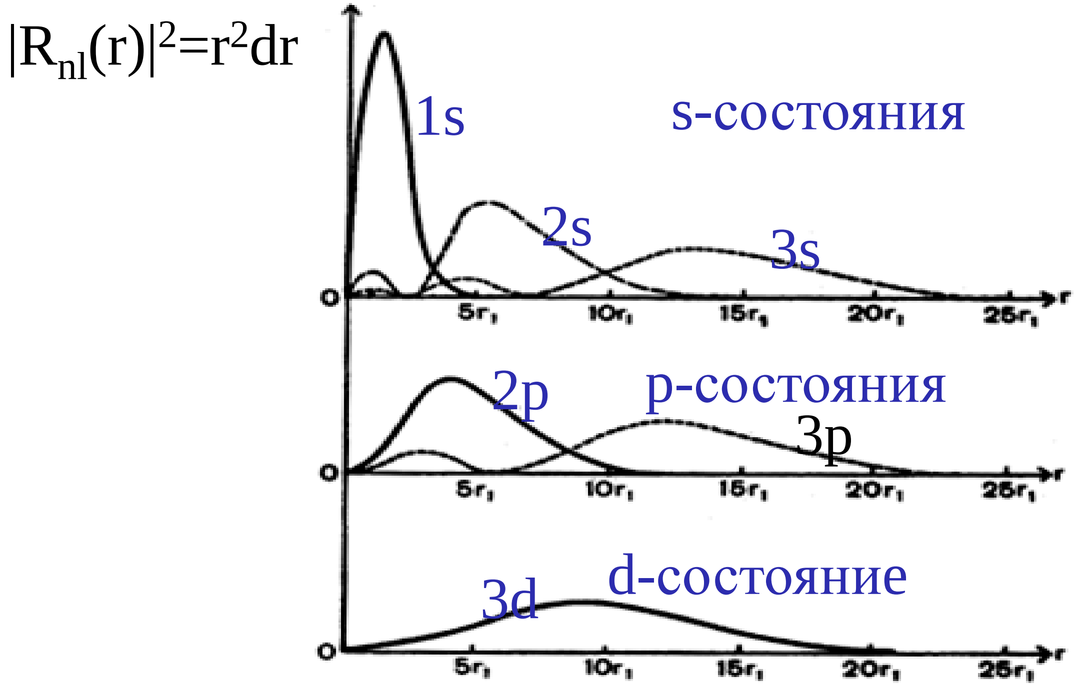
$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}},\ Y_{10} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}}\cos\theta,\ Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot e^{i\varphi},$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right),\ Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\cdot e^{i\varphi},\ Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\cdot e^{2i\varphi}.$$

Возможные значения орбитального квантового числа l связаны со свойствами полинома Лежандра. Решение уравнения (*) существует только в том случае, когда орбитальное квантовое число l имеет целочисленное значение, включая 0. При этом оно должно быть больше абсолютного значения *m* или равно ему.



Распределение угловой вероятности $\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega$ нахождения частицы в *s*-, *p*- и *d*-состояниях в сферически симметричном потенциале.



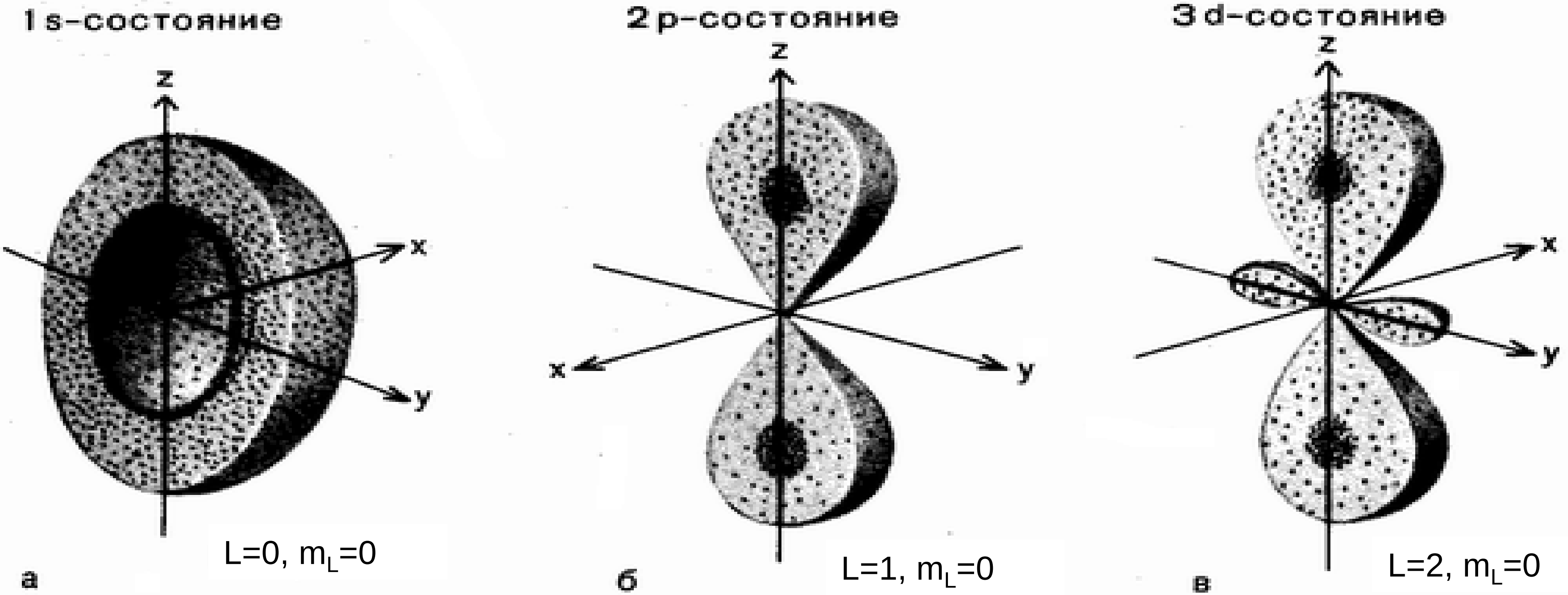
r_1 – радиус Бора (0.53Å)

Радиальное распределение вероятности

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2}\left[rR_{nl}(r)\right]+\left[U(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2}\right]\left[rR_{nl}(r)\right]=E\left[rR_{nl}(r)\right]$$

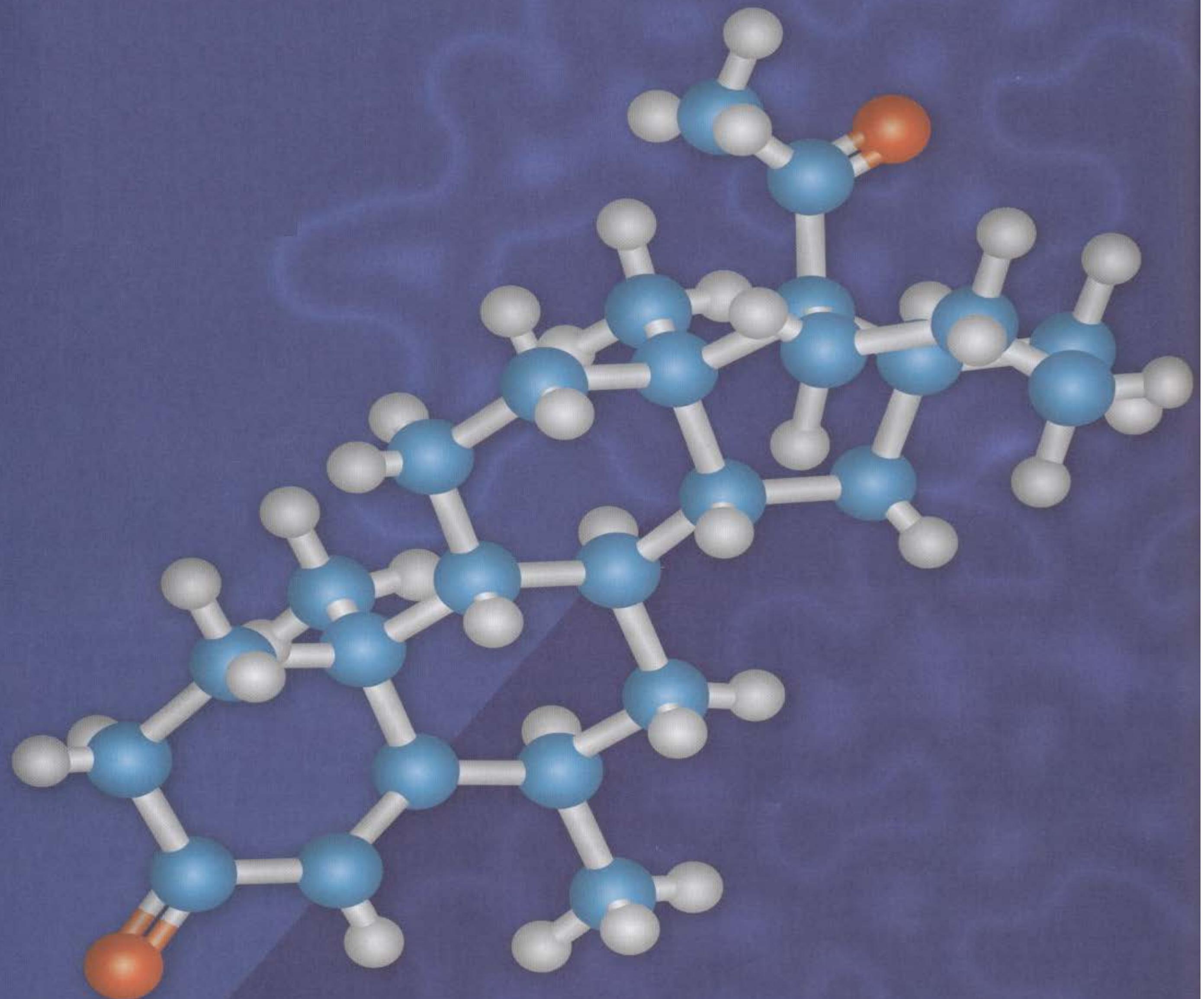
$$\psi(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+U(r)\psi=E\psi.$$



Распределение полной вероятности $|R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$ **нахождения электрона в атоме водорода, определяемое угловой и радиальной плотностью вероятности.**

$C_{26}H_{38}O_2$



Орбитальный момент количества движения (1)

Собственные значения операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ являются решением операторных уравнений

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = L^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \hat{L}_Z Y_{lm}(\theta,\varphi) = L_Z Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Они имеют следующие дискретные значения

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \text{ где } l = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$L_z = \hbar m, \text{ где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l.$$

Сферические функции (их называют также сферическими гармониками) $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ являются собственными функциями операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$, т. е. описывают состояния с определенными l и m, а значит и определенными значениями орбитального момента и его проекции на ось z. Сферические функции $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ имеют вид

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta),$$

$P_l^m(\cos\theta)$ **– функция Лежандра.**

Орбитальный момент количества движения (2)

Для частицы, находящейся в сферически симметричном потенциале, величина орбитального момента количества движения *L* дается соотношением

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

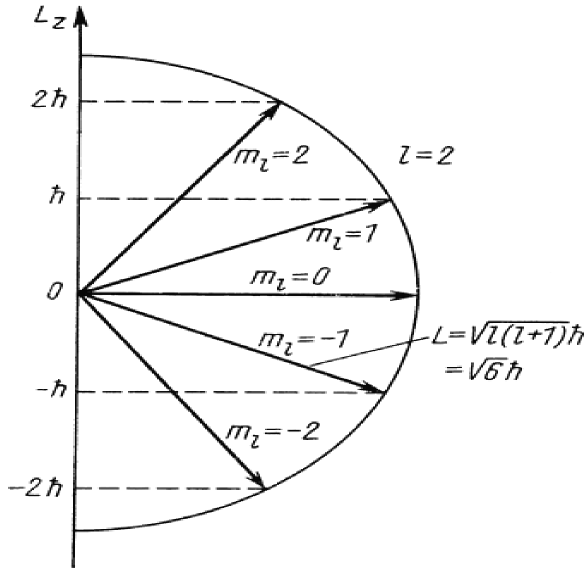
Обычно, для упрощения, когда говорят о величине орбитального момента количества движения, называют этой величиной число *l*, имея в виду, что между *l* и *L* имеется однозначная связь

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Так как величина *l* может принимать только целочисленные значения 0, 1, 2, 3,…, то и орбитальный момент количества движения квантуется. Например, для частицы с $l = 2$ момент количества движения

$$L = \hbar\sqrt{2(2+1)} = 6.58\cdot 10^{-22}\sqrt{6}\,\text{МэВ}\cdot\text{с} \approx 2.6\cdot 10^{-34}\,\text{Дж}\cdot\text{с}.$$

Орбитальный момент L
Проекция орбитального момента L_z



$l=0$	s–состояние
$l=1$	p–состояние
$l=2$	d–состояние
$l=3$	f–состояние
$l=4$	g–состояние
$l=5$	h–состояние
и. т. д.	

Оператор квадрата углового момента

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

Уравнение для нахождения собственных значений и собственных функций оператора квадрата углового момента

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = L^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Собственные значения оператора квадрата углового момента

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,$$

Уравнение для нахождения собственных значений и собственных функций оператора проекции углового момента

$$\hat{L}_z\ Y_{lm}(\theta,\varphi) = L_z Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Собственные значения оператора проекции углового момента

$$\hat{L}_z = \hbar m \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm l$$

Частица в поле с центральной симметрией

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

В поле с центральной симметрией сохраняются:

E **– энергия,**

$\hbar^2 l(l+1)$ **- квадрат орбитального момента**

$\hbar m$ **- проекция орбитального момента**

E, l, m.

Состояние частицы, находящейся в сферически симметричном поле, полностью описывается тремя квантовыми числами: *n*, *l* и *m* При этом предполагается, что частица не имеет внутреннего углового момента, то есть спин S частицы равен 0.

$$n = 1, 2, 3...$$

$$l = 0, 1, 2, 3...$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2... \pm l$$

Полный момент количества движения (1)

Полный момент количества движения частицы складывается из его орбитального момента $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ и спинового момента $\vec{S}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \qquad (*)$$

В квантовой теории ситуация аналогичная. Полный момент количества движения также описывается соотношением, аналогичным (*), в котором величины $\vec{J}$, $\vec{L}$ и $\vec{S}$ заменены на операторы полного момента $\hat{\vec{J}}$, орбитального момента $\hat{\vec{L}}$ и спинового момента $\hat{\vec{S}}$.

В соответствии с общими правилами для квантовых векторов проекция полного момента на выделенную ось (*z*) может принимать 2*j* + 1 значение:

$$j_z\hbar = \pm j\hbar, \ \ \pm(j-1)\hbar, \ \ \pm(j-2)\hbar, ..., \ \ \pm 1/2\hbar \ \ (или \ \ 0)$$

Квантовые вектора (соответствующие им квантовые числа *l*, *s* и *j*) не могут принимать непрерывный ряд значений, а всегда обязаны быть либо целыми (возможен и нуль), либо полуцелыми числами.

Полный момент количества движения (2)

Следствием этого является правило сложения квантовых векторов

$$|l-s| \le j \le l+s,$$

Левая часть этого неравенства соответствует минимальному значению вектора , когда вектора l и s направлены в противоположные стороны. Правая часть неравенства отвечает максимальному , когда l и s направлены в одну сторону. С учетом требований пространственного квантования все возможные j_z заключены в интервале от $|l-s|$ до $l+s$ и изменяются в пределах этого интервала с шагом 1.

Для проекций j_z, l_z, s_z существует простое алгебраическое соотношение

$$j_z = l_z + s_z$$

Пример

Сложение спинового *s* и орбитального *l* моментов

$$\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$$

$$\vec{l} = 2 \qquad \vec{s} = \frac{1}{2}$$

$$\vec{J} = \vec{l} + \vec{s} = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}.$$

Пример

Сложение полных моментов

$$\vec{J} = \vec{J_1} + \vec{J_2}$$

$$J_1 + J_2 \geq \vec{J} \geq |\vec{J_1} - \vec{J_2}|$$

через единицу

$$\vec{J_1} = 2 \qquad \vec{J_2} = 3$$

$$\vec{J} = 1, 2, 3, 4, 5.$$

$$\vec{J_1} = 3/2 \qquad \vec{J_2} = 2$$

$$\vec{J} = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2.$$

Квантовые состояния. Учет спина

$$\psi(x,y,z) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$|nlj>$$

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

n - номер состояния с данным l
l - орбитальный момент
j - полный момент
s - спин

$$1 \quad d_{5/2}$$

n

l

j

$$E,\ J^{p}$$

Связанные состояния в центрально-симметричном поле описываются определённым набором квантовых чисел. n определяет уровни энергии связанных состояний частицы.

Фермионы. Бозоны. Принцип Паули

Частицы с целым (в том числе с нулевым) спином подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна (γ-кванты, π-мезоны, α-частицы и др.). Частицы с целым спином называются *бозонами.* Частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми-Дирака (электроны, кварки, нейтрино, протоны, нейтроны, ядра с нечётным числом нуклонов и т.д.). Частицы и ядра с полуцелым спином называются *фермионами*. Для тождественных фермионов справедлив принцип Паули.

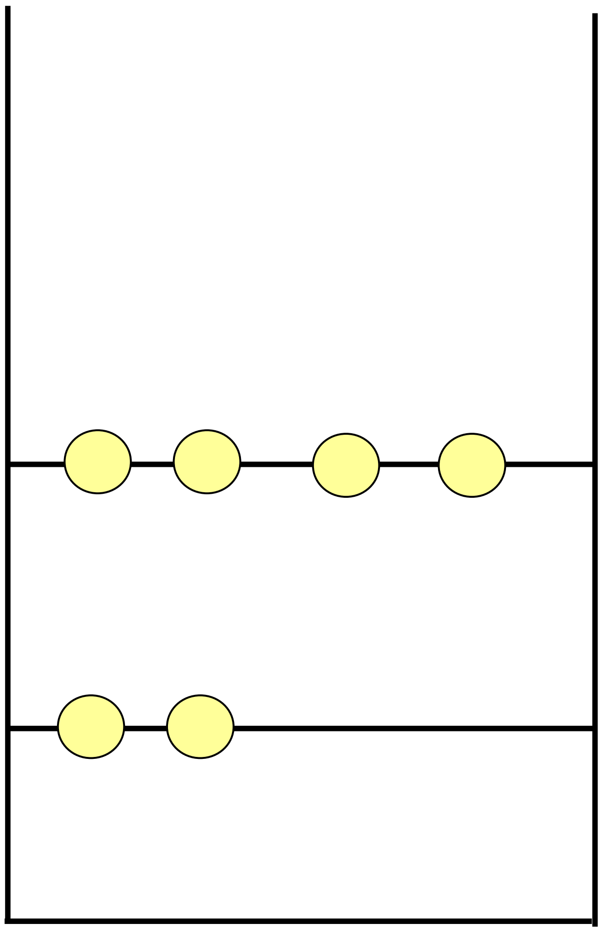
Принцип Паули: в системах, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака и описываемых антисимметричными волновыми функциями, не должно существовать двух тождественных частиц с полностью совпадающими характеристиками.

Для системы тождественных фермионов

$$\psi(2,1,...,A) = -\psi(1,2,...,A).$$

Если частицы 1 и 2 находятся в одинаковом состоянии, тогда $\psi(2,1,...,A)$ и $\psi(1,2,...,A)$ одна и та же функция и $\psi = -\psi$, $2\psi = 0$, $\psi = 0$, т. е. такое состояние не существует.
Принцип Паули определяет строение электронных оболочек атомов, заполнение нуклонных состояний в ядрах.

Оболочечная модель ядра



Квантовые числа сферически симметричного потенциала

$$n,\ l,\ j,\ j_z$$

$1p_{3/2}$ $\quad n=1, l=1,\ j=3/2$

$j_z=+3/2$

$j_z=+1/2$

$j_z=-1/2$

$j_z=-3/2$

$1s_{1/2}$ $\quad n=1, l=0,\ j=1/2$

$j_z=+1/2$

$j_z=-1/2$

Число частиц $2j+1$

Выводы

1. Частица в бесконечной прямоугольной яме

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

Минимальная энергия любой частицы в потенциальной яме не может быть равна нулю.

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{\pi n x}{L}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

2. Уравнение Шредингера

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

$\hat{H}$ - оператор полной энергии

3. Стационарное уравнение Шредингера

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

4. Квантовый гармонический осциллятор

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

$$\psi_n =$$

5. Бесспиновая частица в поле с центральной симметрией

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$E_n = \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$l_Z = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l, \qquad l = 1, 2, 3, \ldots$$

6. Орбитальный момент количества движения

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad l = 0, 1, 2, \ldots$$

$$L_z = \hbar m, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots$$

7. Полный момент количества движения $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$J_Z = \pm J, \pm J - 1, \ldots, \pm(0{,}1/2)$

Стационарное уравнение Шредингера (1)

В случае одного пространственного измерения уравнение Шредингера имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V(x,t)\psi(x,t) \qquad (1)$$

В случае, если потенциальная энергия $V(x,t)$ не зависит от времени $V(x,t)\equiv V(x)$, пространственная и временная зависимости могут быть разделены. Представим функцию $\psi(x,t)$ в виде

$$\psi(x,t)=\psi(x)\cdot\varphi(t)\,. \qquad (2)$$

Подставив соотношение (2) в уравнение (1), получим

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x)\varphi(t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2}+V(x)\psi(x)\varphi(t). \qquad (3)$$

Разделив уравнение (3) на $\psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t)$ и перейдя от частных производных к обычным производным, получим

$$i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x) \qquad (4)$$

Левая и правая части уравнения (4) зависят только от одной переменной x или t. Т.е. изменение t в левой части уравнения не влияет на правую часть уравнения, а изменение x в правой части уравнения не влияет на левую часть уравнения. Следовательно, обе части уравнения должны равняться одной и той же постоянной C.

Таким образом, уравнение (3), являющееся уравнением в частных производных, можно заменить на два уравнения, каждое из которых зависит только от одной переменной x или t.

$$i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi}{dt}=C \qquad (5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)=C \qquad (6)$$

Стационарное уравнение Шредингера (2)

Постоянная C называется постоянной разделения переменных. Для решения уравнения (5) представим его в виде

$$\frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)}=\frac{C}{i\hbar}dt=-\frac{iC}{\hbar}dt \tag{7}$$

Решение уравнения (7) имеет вид

$$\varphi(t)=\exp\left(-\frac{iCt}{\hbar}\right) \tag{8}$$

Функцию $\varphi(t)$ можно представить в виде

$$\varphi(t)=\exp\left(-\frac{iCt}{\hbar}\right)=\cos\left(\frac{Ct}{\hbar}\right)-i\sin\left(\frac{Ct}{\hbar}\right) \tag{9}$$

Таким образом, функция $\varphi(t)$, описывающая изменение $\psi(x,t)$, представляет собой осциллирующую со временем функцию с частотой

$$\omega=\frac{C}{\hbar}. \tag{10}$$

Однако в силу соотношения де Бройля частота волны ω описываемой волновой функцией $\psi(x,t)$ есть

$$\omega=\frac{E}{\hbar}. \tag{11}$$

Отсюда следует, что постоянная C разделения переменных

$$C=E, \tag{12}$$

где E представляет собой полную энергию частицы.

$$\varphi(t)=\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \tag{13}$$

Подставив постоянную $C=E$ в уравнение (6), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{14}$$

Уравнение (14) называет стационарным уравнением Шредингера. Для получения закона движения частицы – волновой функции $\psi(x,t)$ кроме уравнения Шредингера должны быть заданы также начальные и граничные условия.

Квантовый гармонический осциллятор (1)

Уравнение Шредингера для линейного гармонического осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}\psi=E\psi \quad (1)$$

Введем безразмерные переменные

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\cdot x,\ \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega} \quad (2)$$

Уравнение (1) примет вид

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2}-\xi^2\psi=\lambda\psi \quad (3)$$

Случай $\xi \gg \lambda$

Решение, удовлетворяющее условию $\psi(\xi)\to 0$ при $\lambda\to\infty$

$$\psi=A\xi^m e^{-\xi^2/2} \quad (4)$$

m - любое конечное число

Будем искать решение уравнения (3) в виде

$$\psi=f\left(\xi\right)e^{-\xi^2/2} \quad (5)$$

где $f\left(\xi\right)$ - функция, которая ведет себя на бесконечности как ξ^m

Подставляя (5) в соотношение (3) получим уравнение для $f\left(\xi\right)$

$$\frac{d^2f}{d\xi^2}-2\xi\frac{df}{d\xi}+(\lambda-1)f=0 \quad (6)$$

Квантовый гармонический осциллятор (2)

Решение уравнения (6) ищем в виде

$$f(\xi)=\sum_{k=0}^{\infty}a_k\xi^m \quad (7)$$

Производные

$$\frac{df(\xi)}{d\xi^2}=\sum ka_k\xi^{k-1},\ \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2}=\sum k(k-1)a_k\xi^{k-1} \quad (8)$$

Подставляя (8) в (6) получим

$$\sum k(k-1)a_k\xi^{k-2}-2\sum ka_k\xi^{k-1}+(\lambda-1)\sum a_k\xi^k=0 \quad (9)$$

Реккурентная формула для коэффициента k имеет вид

$$a_{k+2}=\frac{2k+1-\lambda}{(k+2)(k+1)}a_k \quad (10)$$

Для того чтобы решение при $\xi\to 0$ было конечным и стремилось к (5) необходимо чтобы ряд (7) обрывался на каком-то члене, т.е., начиная с какого-то числа n, это условие будет выполнено, если

$$2n+1-\lambda=0 \quad (11)$$

где n – целое число

Квантовый гармонический осциллятор (3)

Подставляя (11) в соотношение (2), получим

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (12)$$

Энергия осциллятора может принимать только дискретные значения.
Волновая функция, соответствующая *n*-возбужденному состоянию

$$\psi_n(\xi) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\sqrt{\frac{1}{n!n^2}} \cdot e^{-\xi^2/2} f_n(\xi)$$

где $f_n(\xi)$ - полином Чебышева-Эрмита

$$f_n(\xi) \equiv H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$