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: $\omega = \dfrac{E}{\hbar}, \quad \dfrac{2\pi}{\lambda} = \dfrac{P}{\hbar}$

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

Связь энергии и импульса

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

Найдем E и P^2 из волновой функции

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

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

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

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

одномерное
уравнение
Шредингера
для свободной частицы

Пусть

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

Тогда получаем УШ для стационарных состояний свободной частицы

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

§§ 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

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

– УШ для стационарных состояний

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

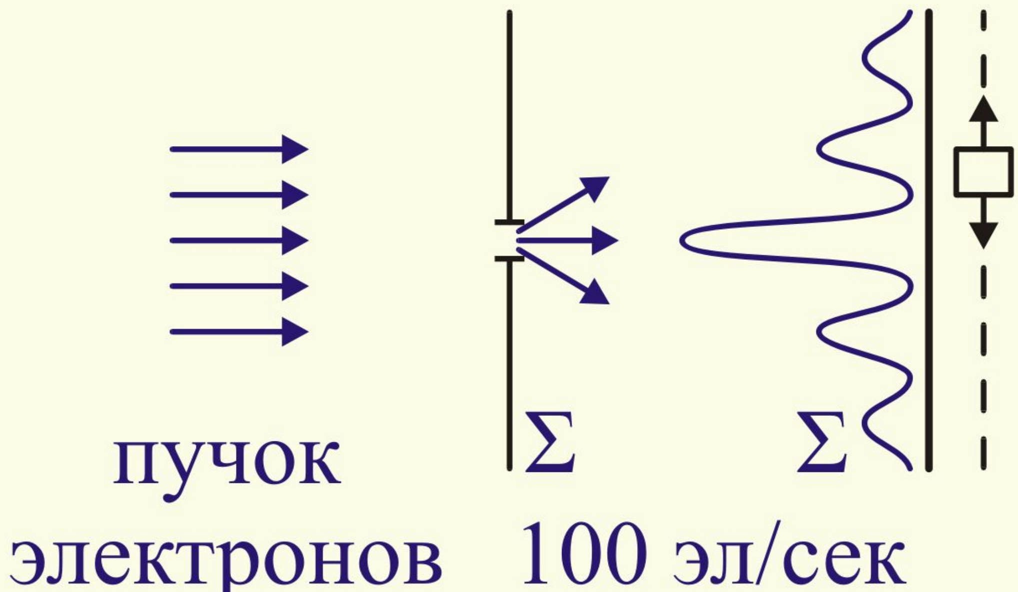
$$dp = \psi(x)\psi^*(x)dx$$

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

Во всем пространстве

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

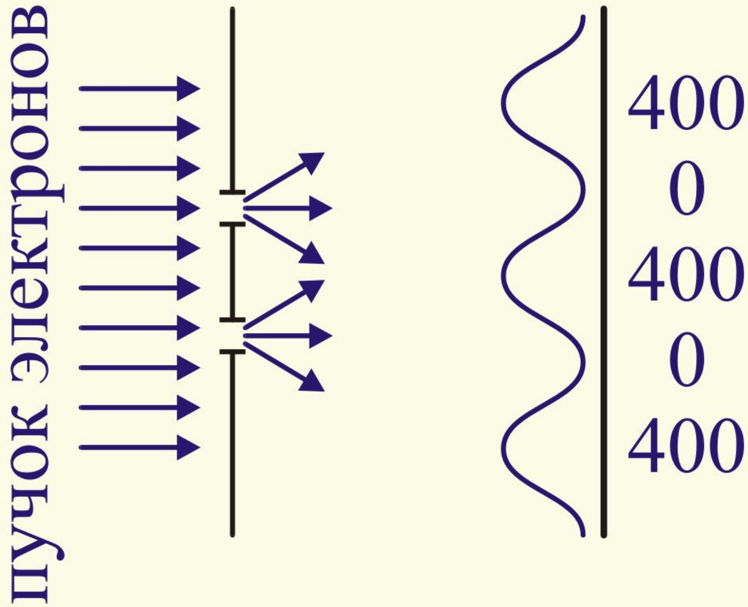
Пример: дифракция электронов



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

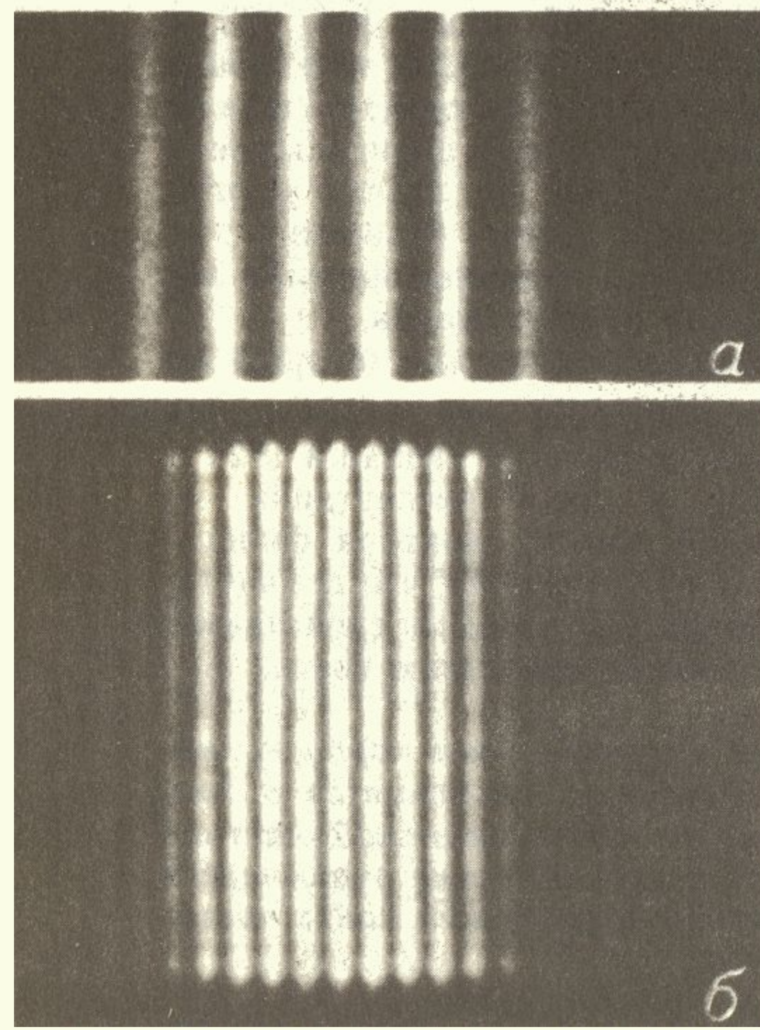
Саму волновую функцию на опыте получить ***не удается***

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 h играет существенную роль, называют ***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 $U(x) = \mathrm{const}$.

1) $E > U$

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

$$\psi(x) = A_1 \sin \omega x + A_2 \cos \omega x$$

$$= A \sin(\omega x + \alpha) = A \cos(\omega x + \beta)$$

2) $E < U$

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

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

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 $\psi(x)$) накладывают следующие условия:

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

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

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

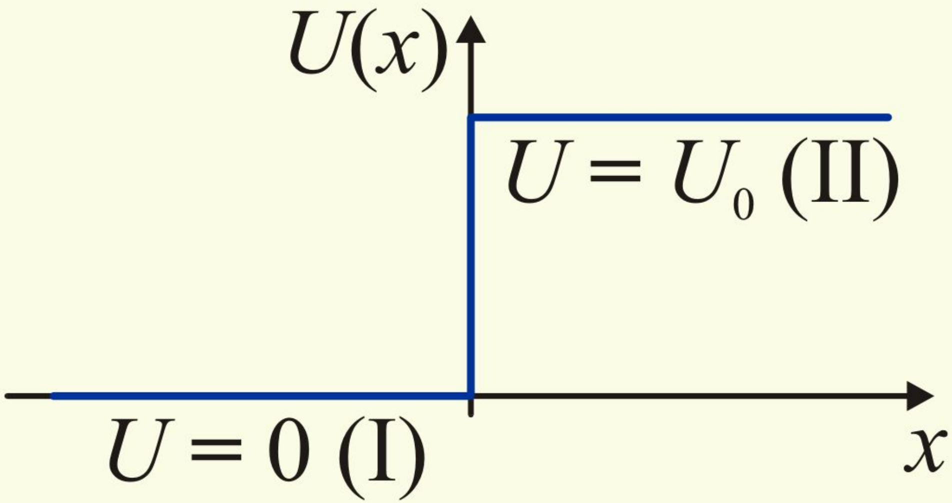
<u>собственными значениями,</u>

а функции $\psi = \{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N, \ldots\}$ при этих значениях называются

<u>собственными функциями</u>

§§ Потенциальные барьеры

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



барьер типа «ступенька»

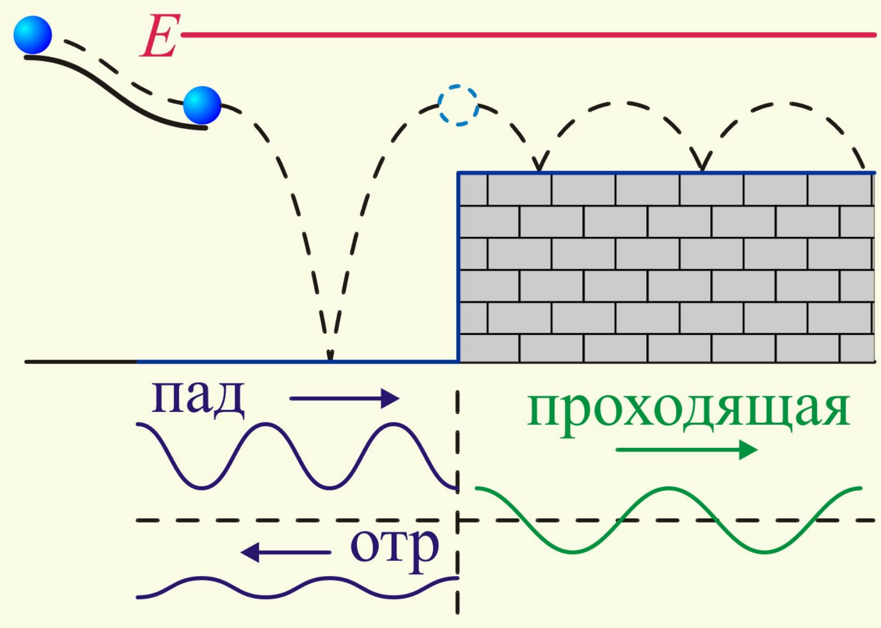
$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \ (\text{область I}) \\ U_0, & x > 0 \ (\text{область II}) \end{cases}$$

ВФ для микрочастицы:

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

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

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



$$\psi_{\text{пад}}(x) = A_0 \sin(\omega_{\mathrm{I}} x + \alpha_0)$$

$$\psi_{\text{отр}}(x) = A_{\text{отр}} \sin(\omega_{\mathrm{I}} x + \beta_0)$$

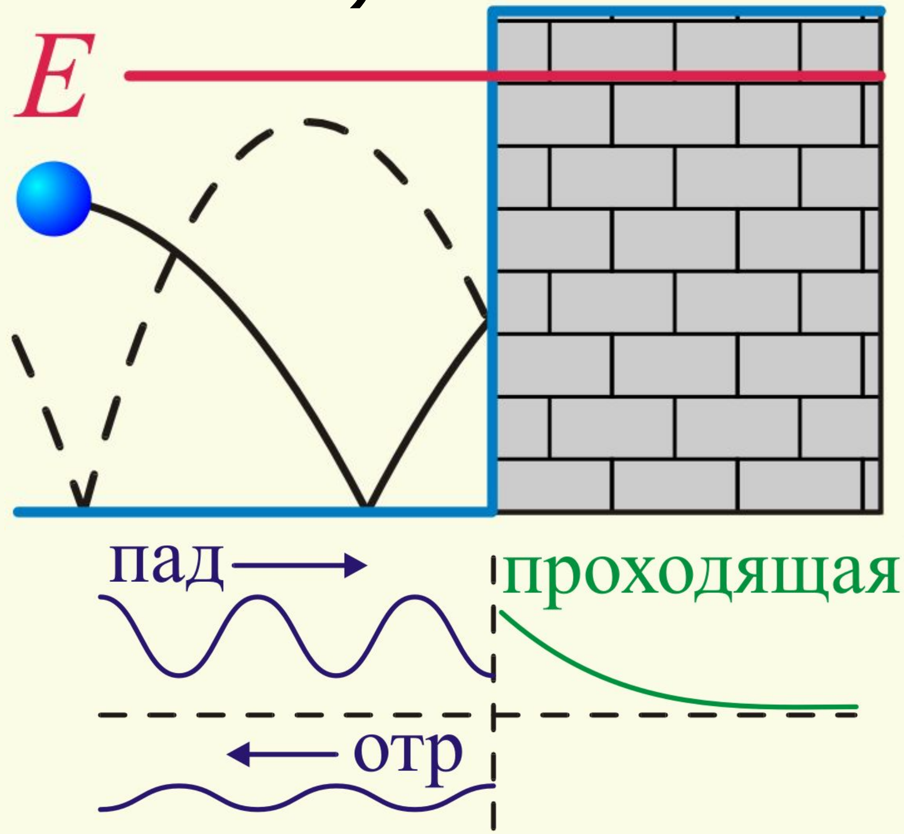
$$\psi_{\text{прох}}(x) = A_{\text{прох}} \sin(\omega_{\mathrm{II}} x + \gamma_0)$$

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

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

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***.

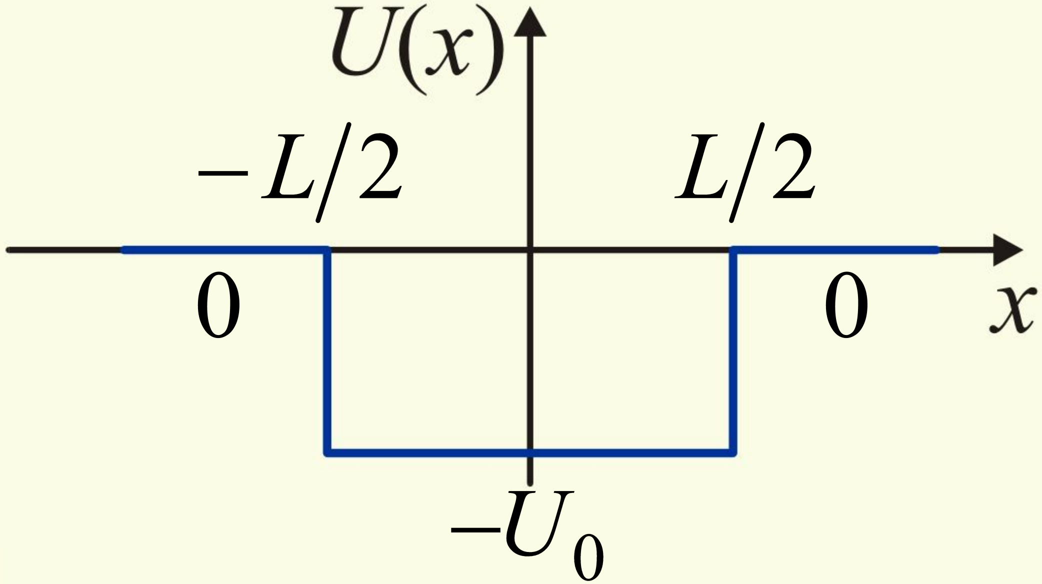
§§ Потенциальная яма

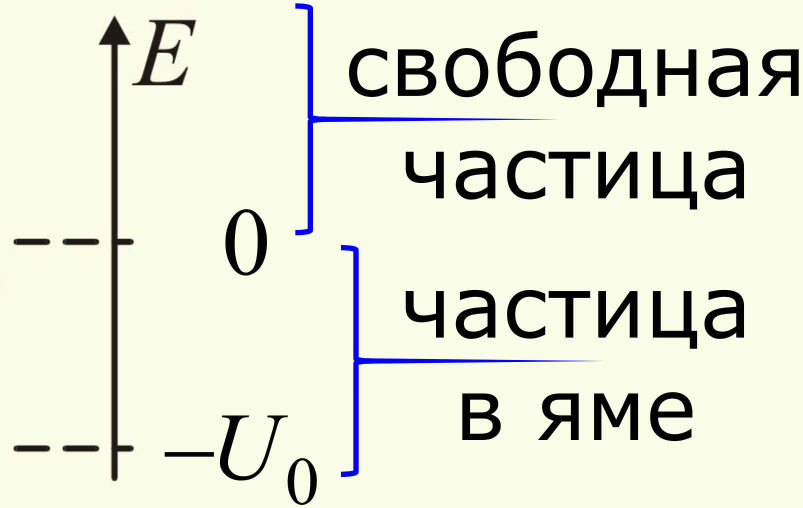
Часто движение частицы происходит в конечном объеме (тело, атом, ядро)

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

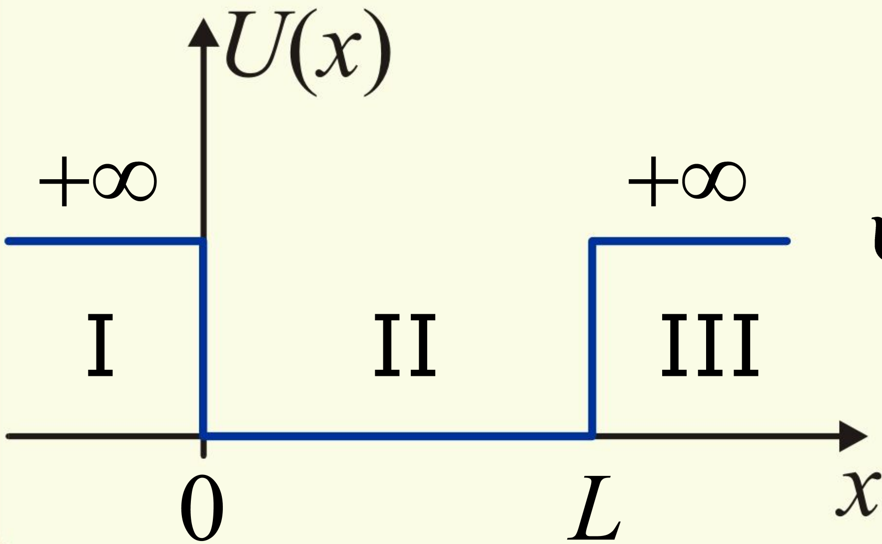
В большинстве случаев вид реальной $U(x)$ либо очень сложен, либо неизвестен

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





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



$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_{\mathrm{I}}(x) = 0, x < 0 \\ \psi_{\mathrm{II}}(x), x \in [0, L] \\ \psi_{\mathrm{III}}(x) = 0, x > L \end{cases}$$

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

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

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

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

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

собственные значения энергии

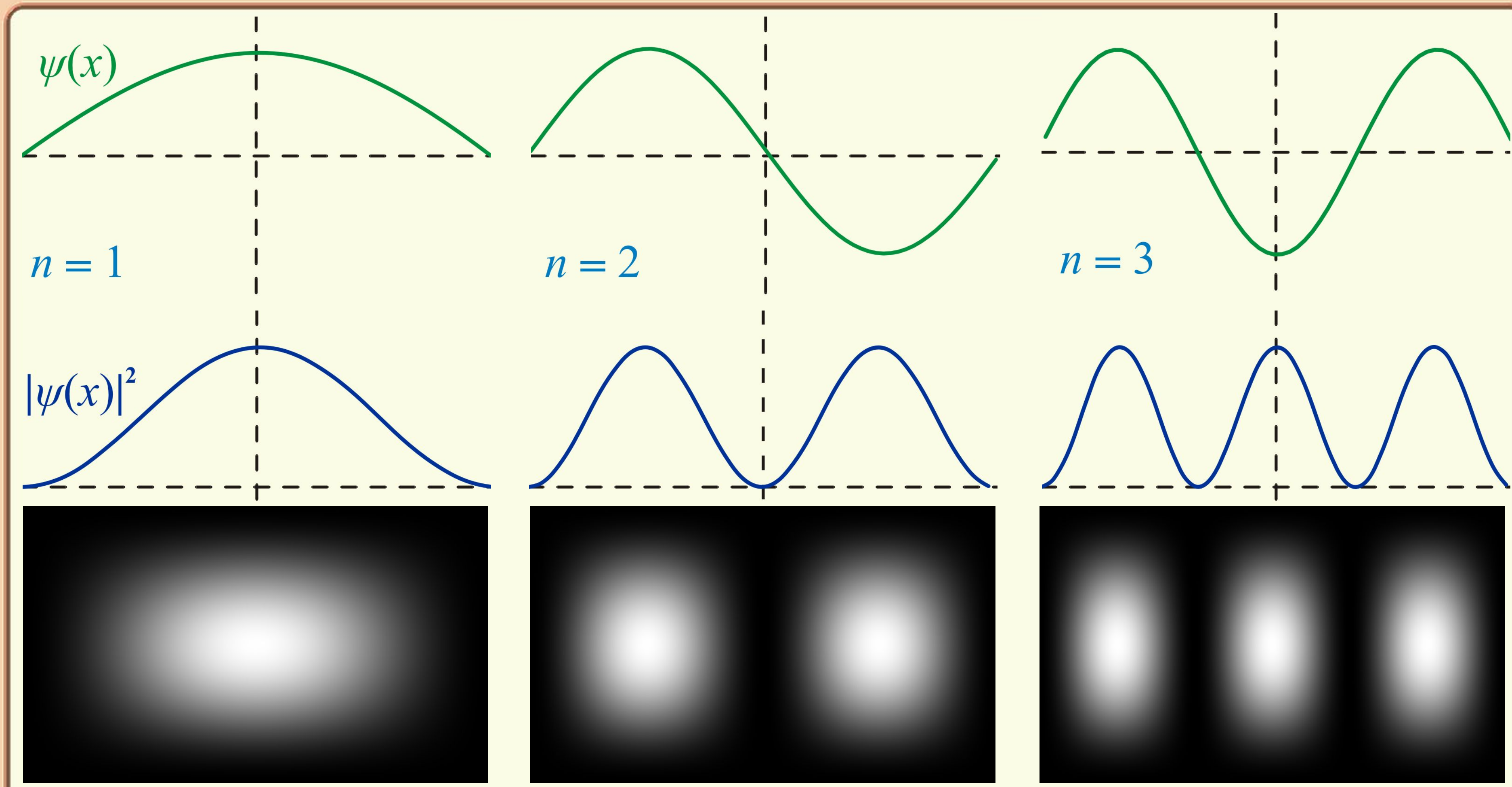
$$L\cdot\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}=n\pi \Rightarrow \boxed{E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}n^2}$$

Собственные функции

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

должны удовлетворять условию нормировки:

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



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

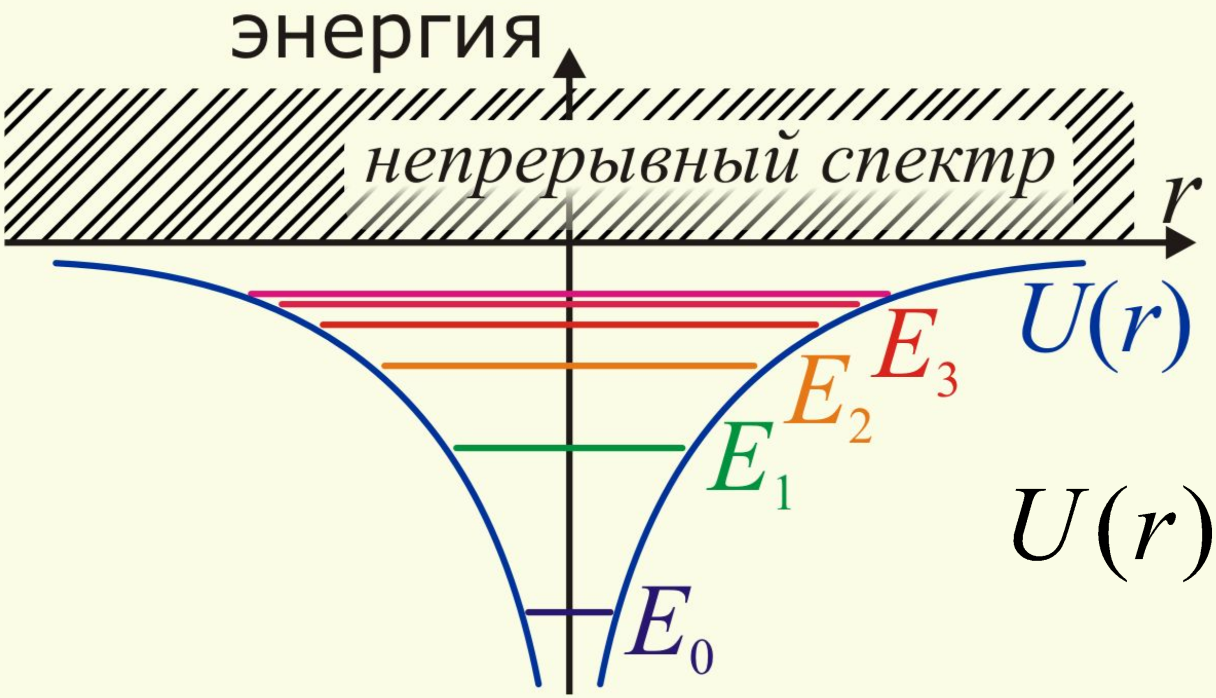
Спектр E – **дискретный** и $E_n \sim n^2$.

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 $(\mathrm{H}, \mathrm{He}^{+}, \mathrm{Li}^{++})$

Потенциал электрического поля:



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

уравнения Шредингера:

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

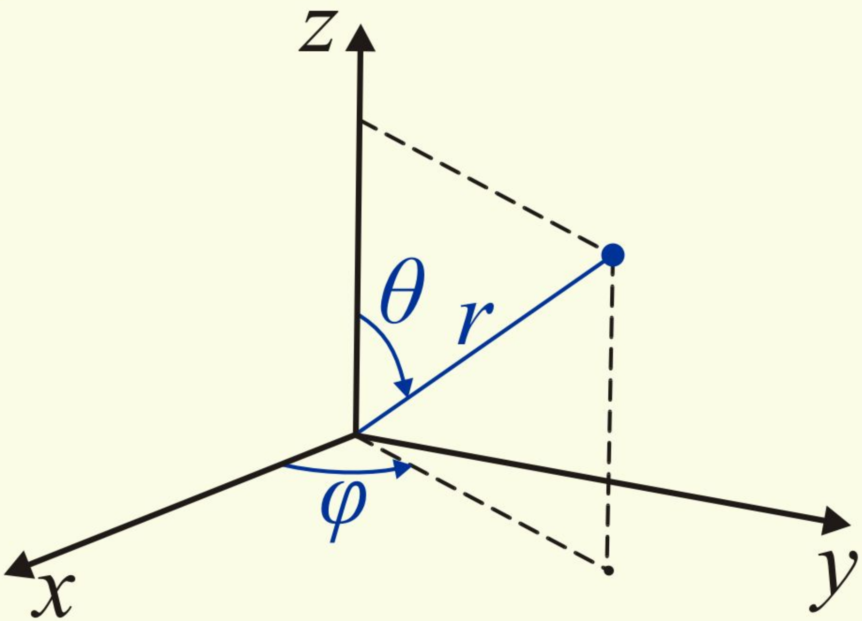
Спектр собственных значений энергии

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

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

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

$l = 1, 2, 3, \ldots n{-}1$ – ***азимутальное***

(***орбитальное,*** θ)

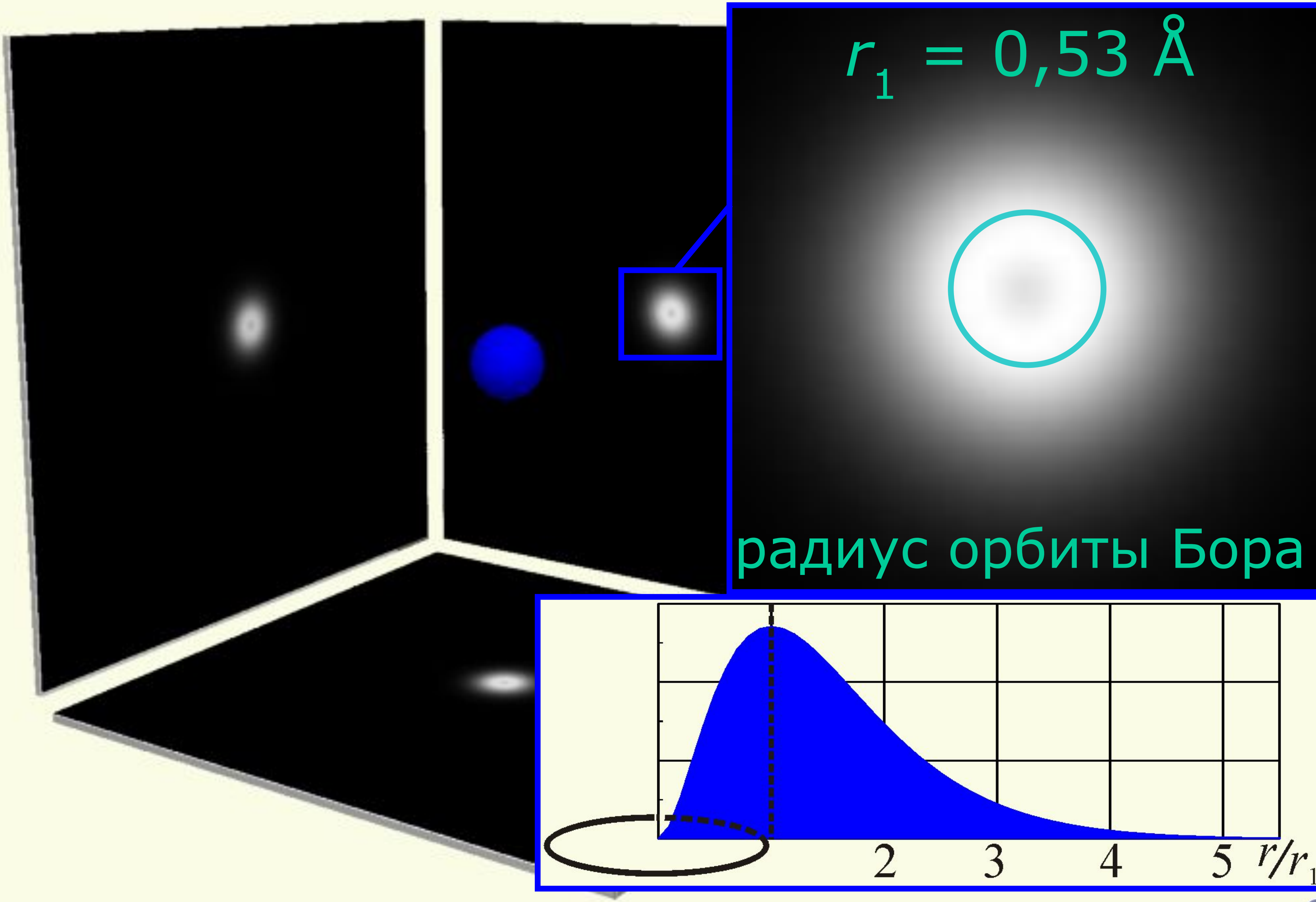
$m = -l, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l$ – ***магнитное*** (φ)

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

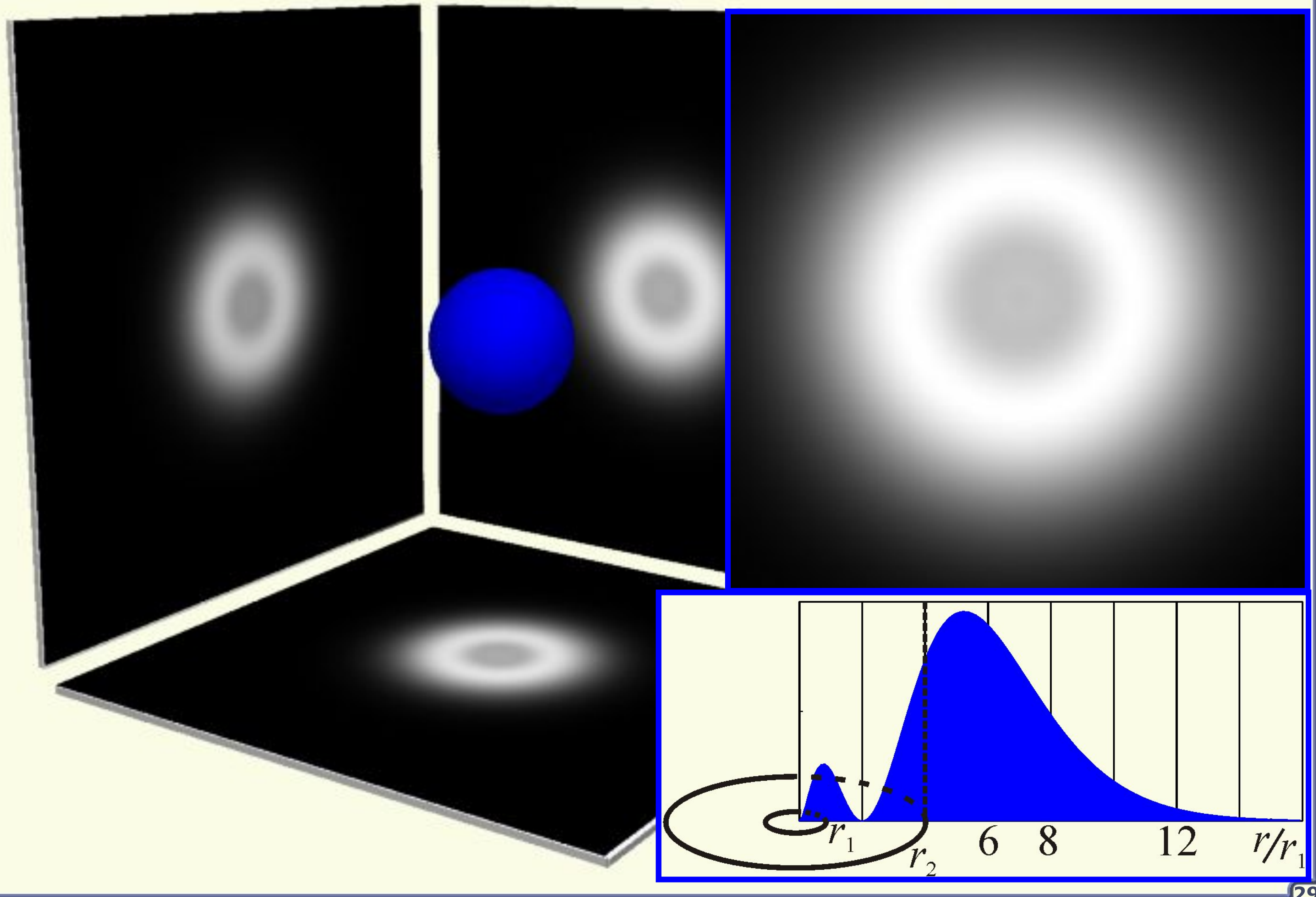
Такие состояния называются ***<u>вырожденными</u>***, а число таких состояний называется ***<u>кратностью вырождения.</u>***

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

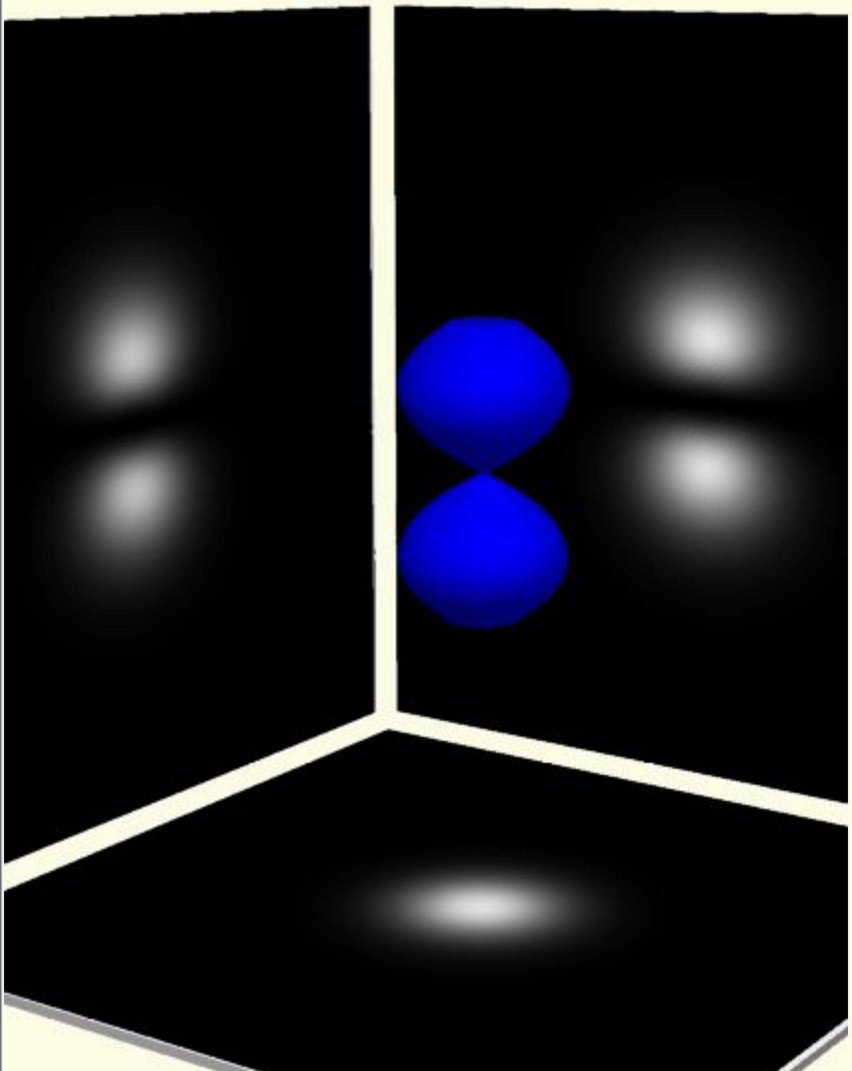
$n = 1, l = 0, m = 0$ (1S-орбиталь)



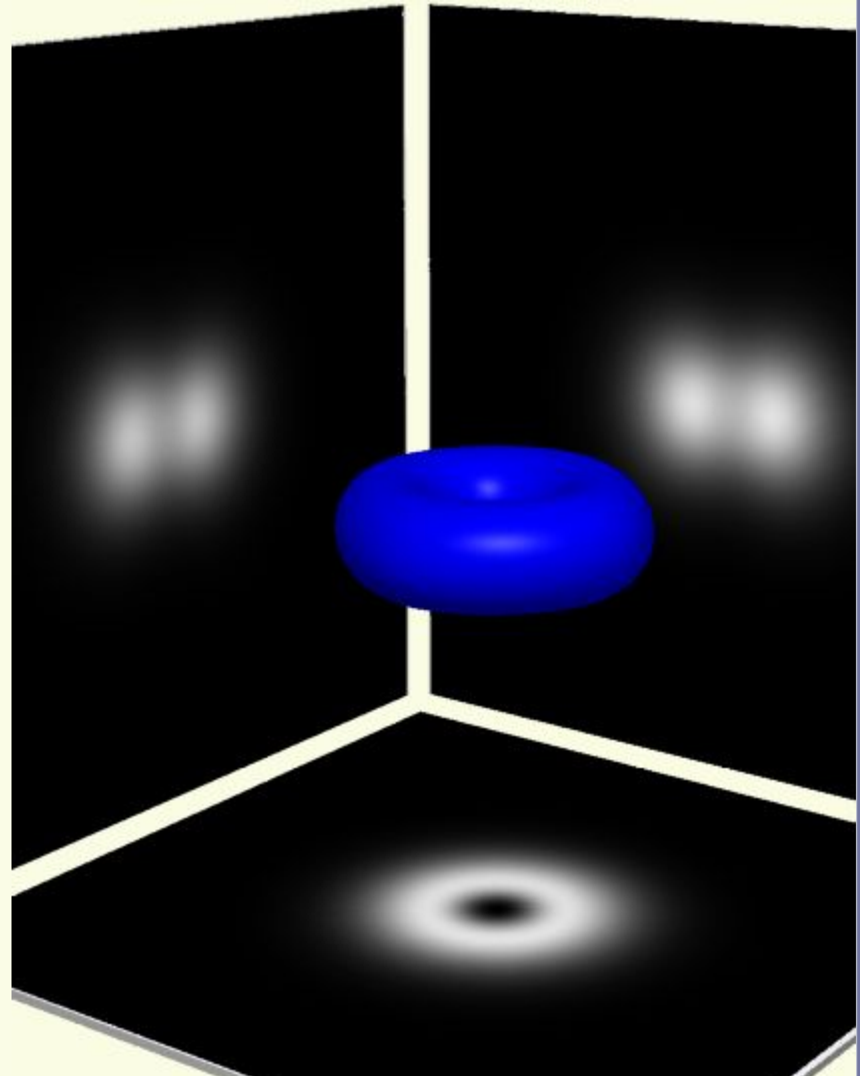
$n = 2$, $l = 0$, $m = 0$ (2S-орбиталь)



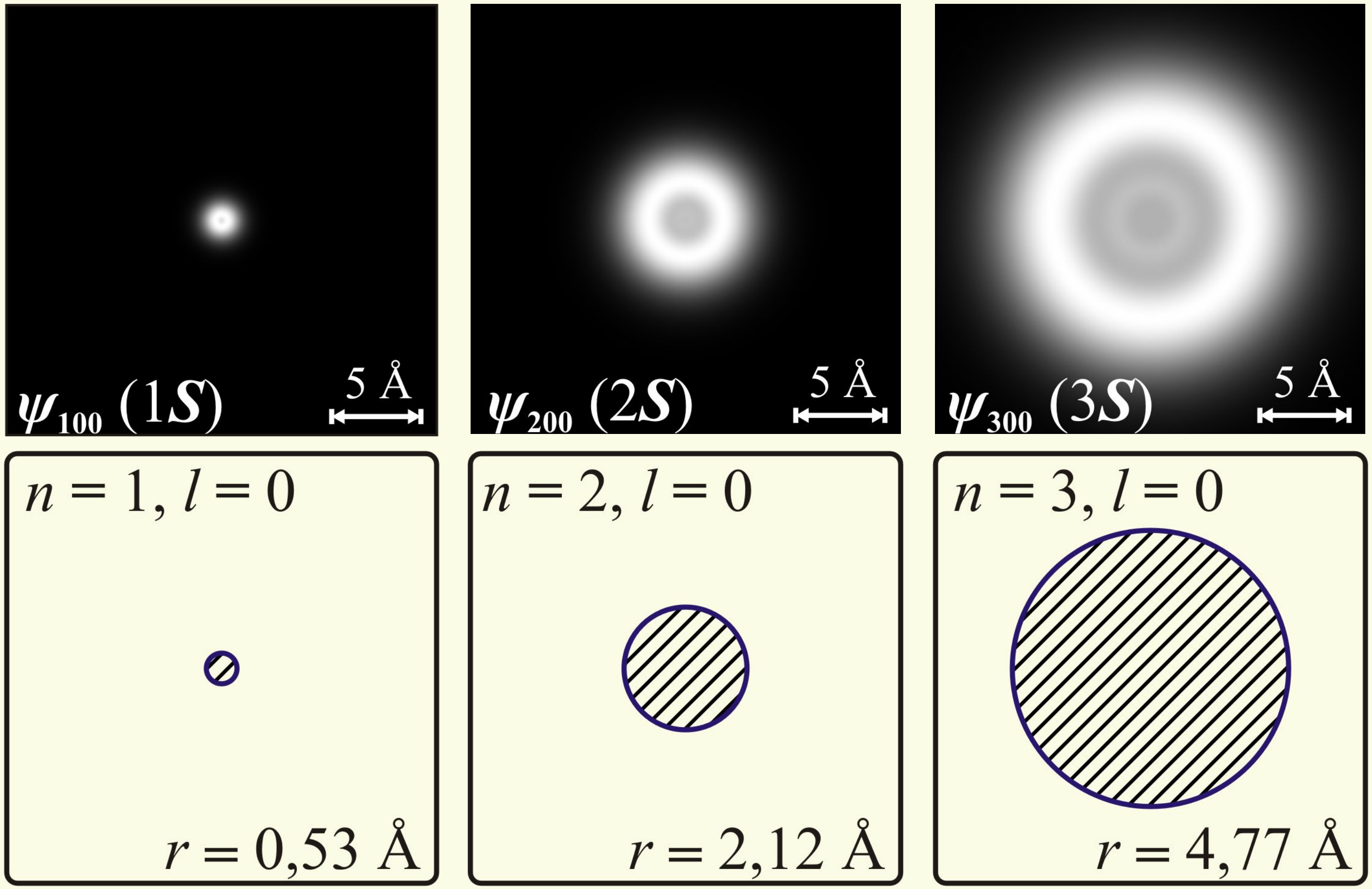
$n = 2, l = 1, m = 0$
($2P$-орбиталь)



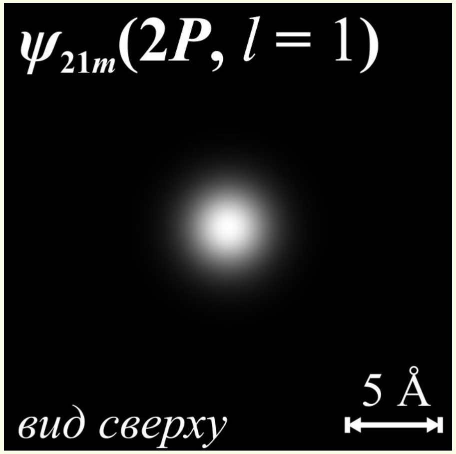
$n = 2, l = 1, m = \pm 1$
($2P$-орбиталь)

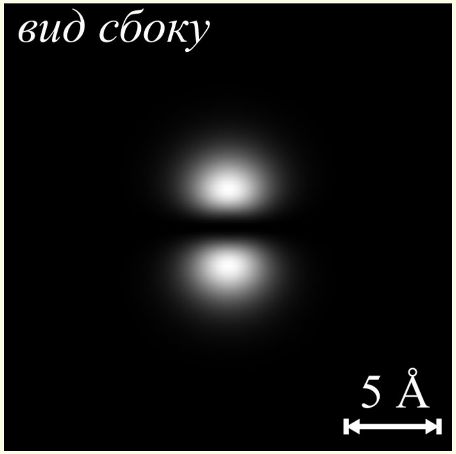


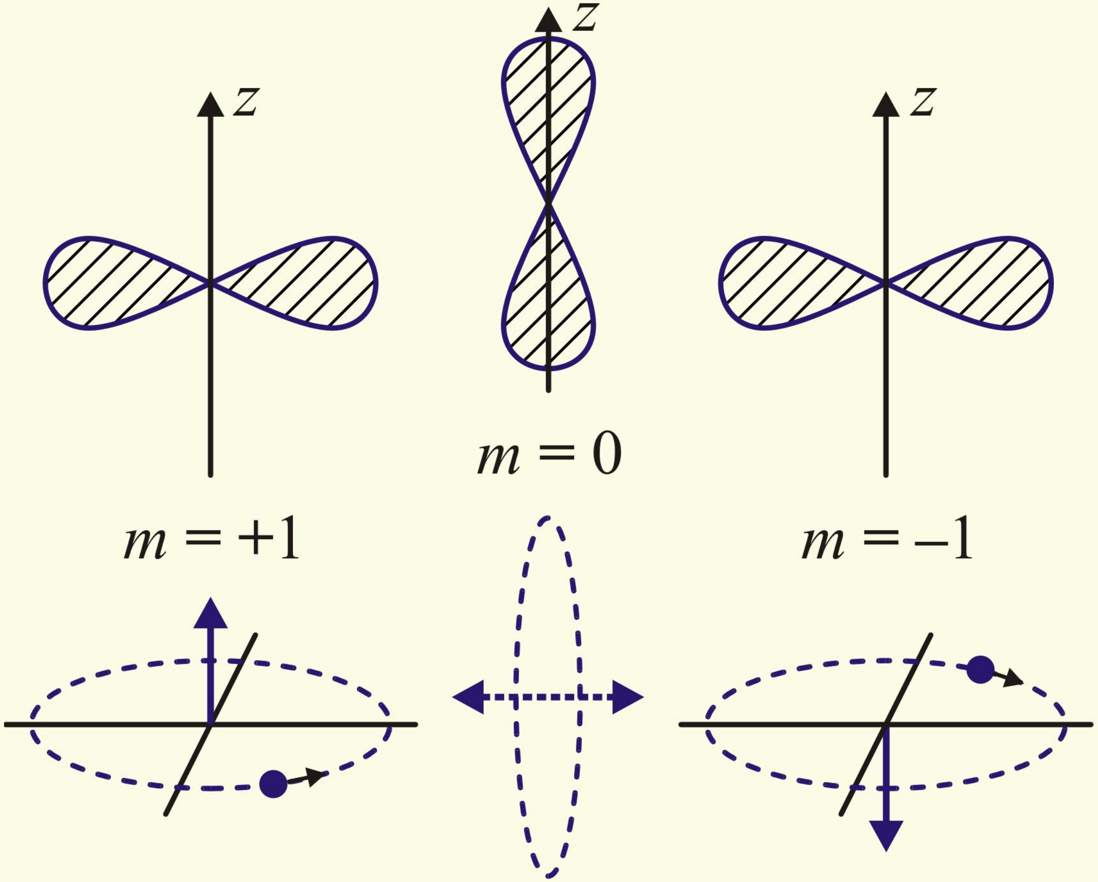
Электронное облако для S-состояния имеет шаровую симметрию с характерным радиусом $0{,}5(S_1)–5\text{Å}(S_3)$.



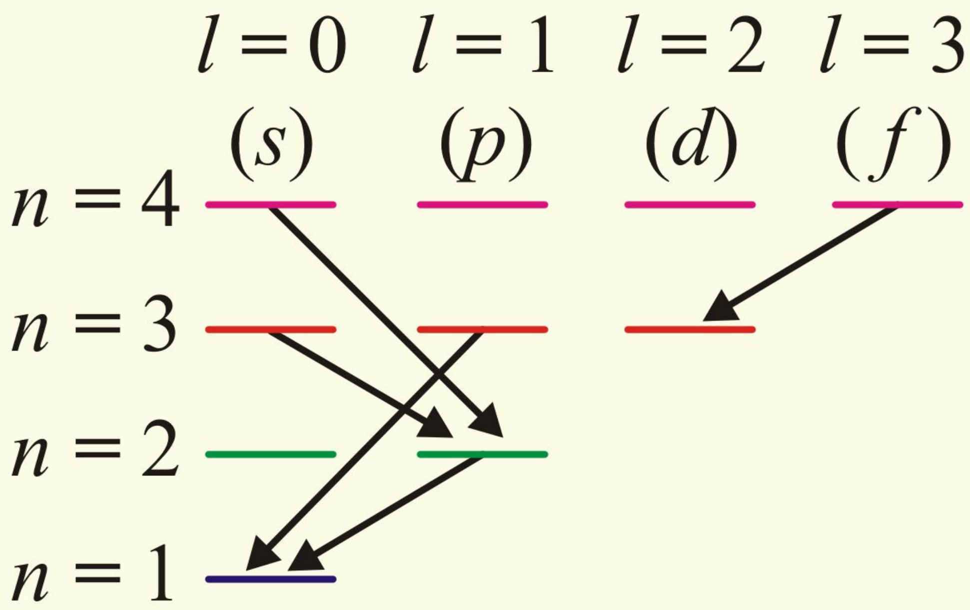
Электронное облако для P-состояния имеет вид «*гантели*»







§§ 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 ***<u>спином</u>*** – внутренним (собственным) моментом количества движения.

$m_s = \pm 1/2$ – ***<u>спиновое квантовое число</u>***

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

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

<u>Принцип</u> *(запрета)* ***<u>Паули</u>***

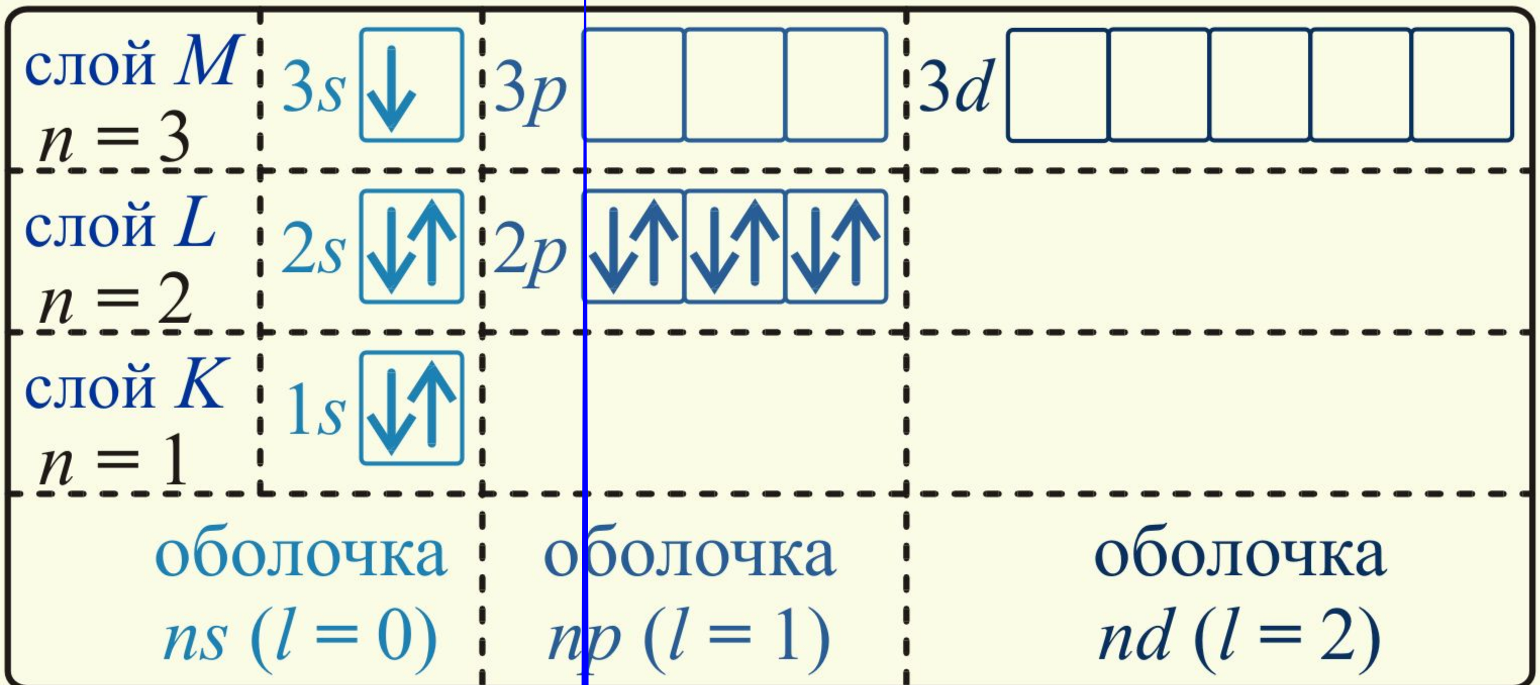
В квантовой системе (атоме) **не может быть** двух электронов, обладающих одинаковой совокупностью четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s.

Иными словами,

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

Совокупность электронов с одинаковым n образуют ***<u>слой</u>***, с одинаковыми n и l – образуют ***<u>оболочку</u>***.

<u>Пример</u>: электронная конфигурация основного состояния атома $_{11}\mathrm{Na}$ ($Z = 11$)



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

$$_{11}\mathrm{Na} = \underbrace{1s^2\, 2s^2\, 2p^6}\, 3s^1 = (\mathrm{Ne})^{10}\, 3s^1$$

$$_{17}\mathrm{Cl} = (\mathrm{Ne})^{10}\, 3s^2 3p^5$$

§§ Энергетические зоны

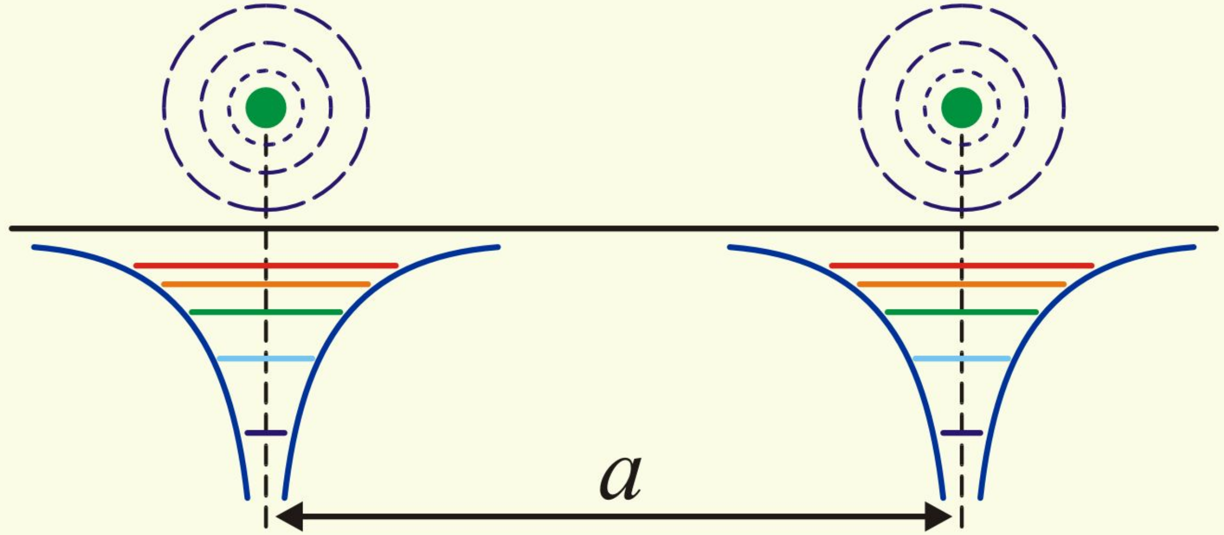
Теория конденсированного вещества строится на основе квантовой механики

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

Сейчас есть возможность проводить такие расчеты из ***<u>первых принципов</u>***

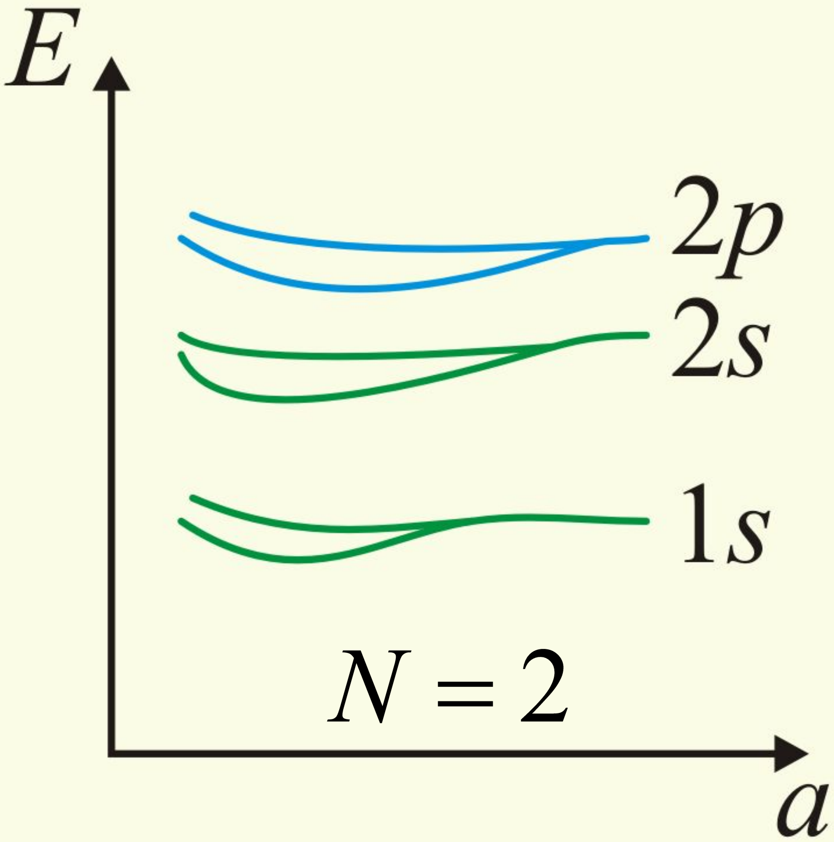
Рассмотрим радикально упрощенную одномерную модель.

Пусть атомы находятся далеко друг от друга.



a – межъядерное расстояние

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

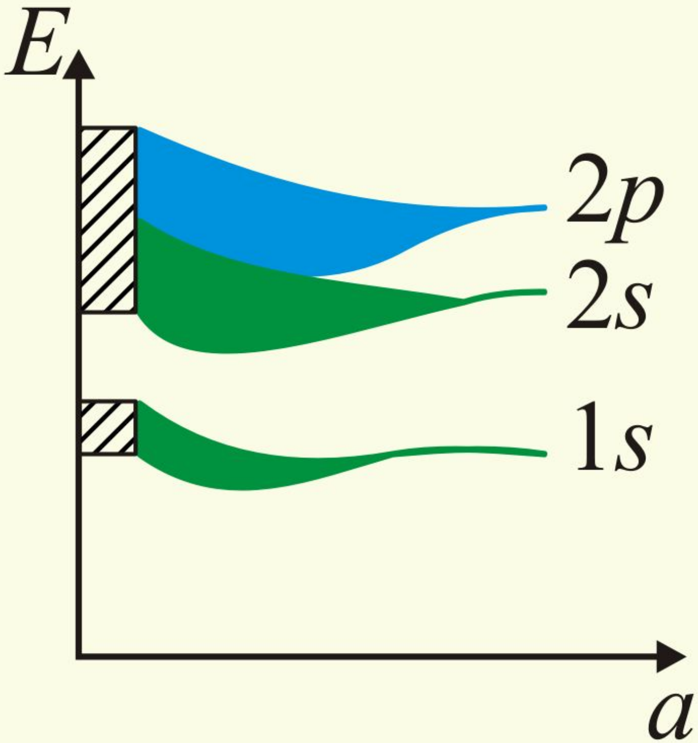


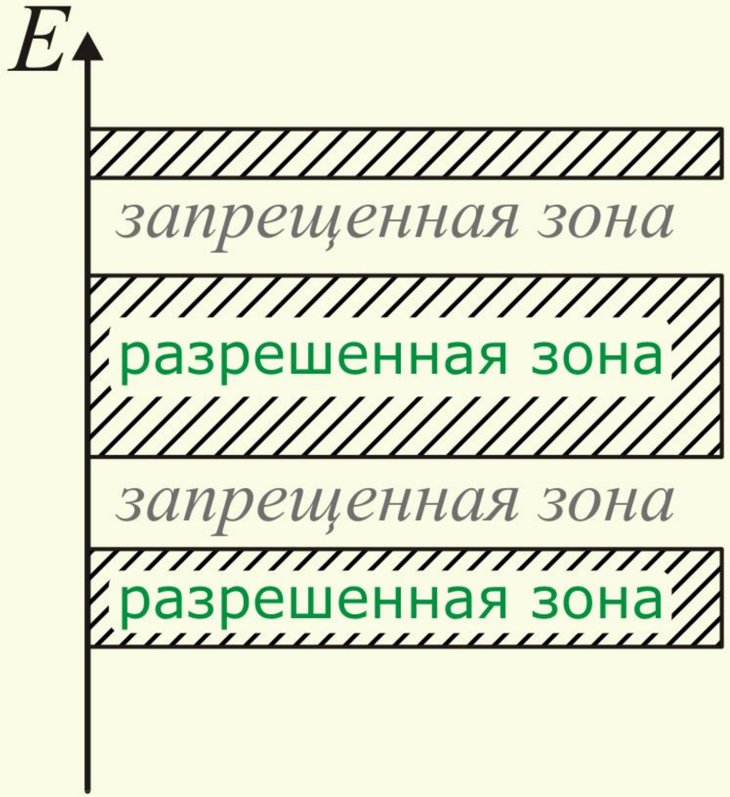
На малом расстоянии электронные уровни смещаются из-за действия поля соседних атомов,

при этом снимается вырождение с сохранением общего числа уровней

Далее оба атома следует рассматривать как одну квантовую систему

Рассмотрим твердое тело ($N = \infty$)

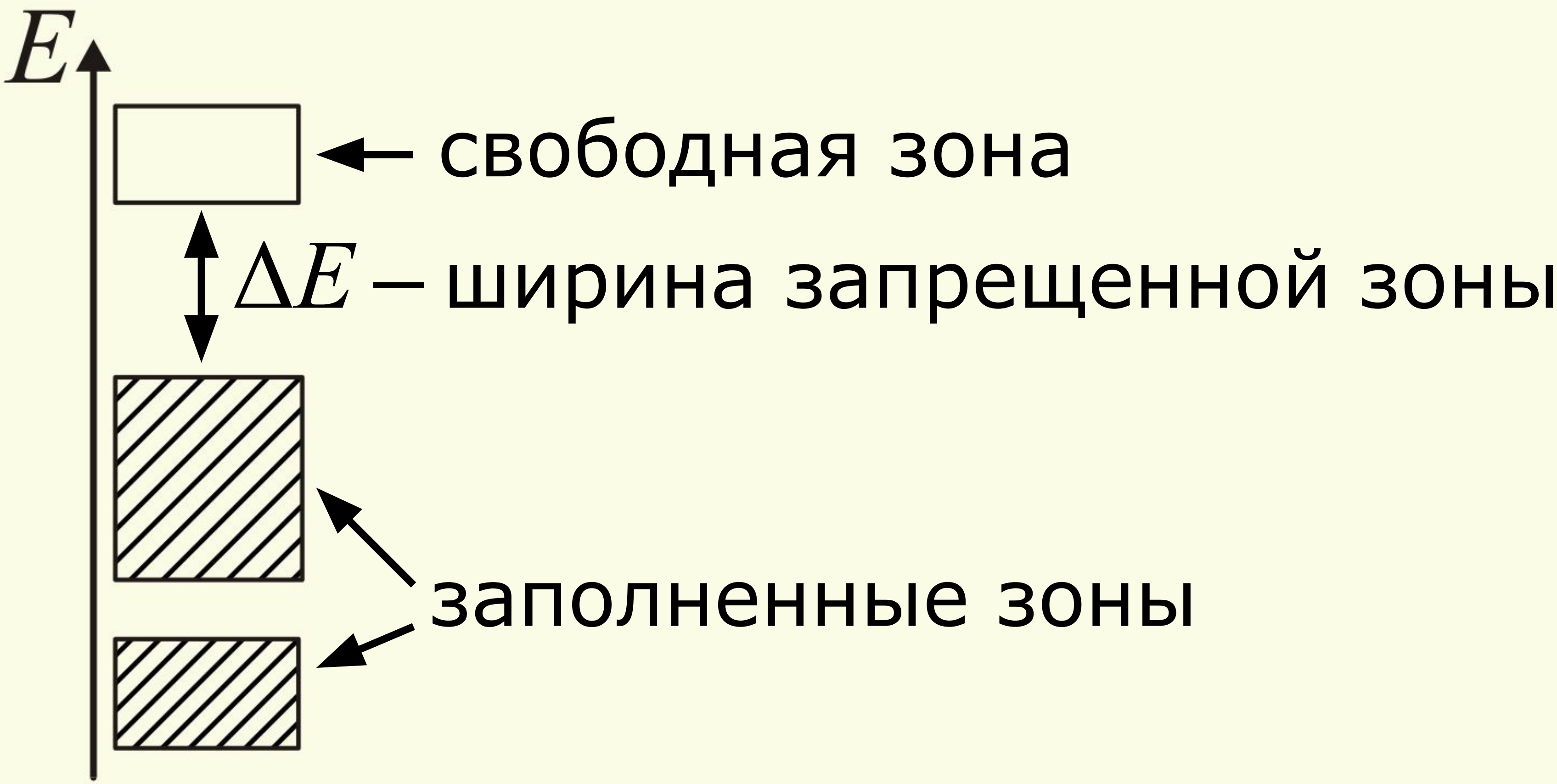




Совокупность большого числа уровней образует ***энергетические зоны*** ***разрешенные*** – электроны могут иметь данную энергию и ***запрещенные*** (нет)

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

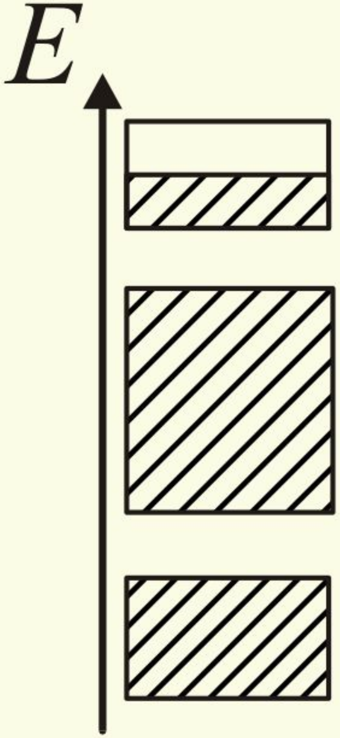
При $\Delta E \geq 5$ эВ на рисунке – зонная структура диэлектрика

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

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



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

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

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

$$P = P_{сп} + P_{вын}$$

$P_{\text{сп}}$ – вероятность спонтанного излучения

$P_{\text{вын}}$ – 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 ***<u>инверсию заселенностей</u>***.

С помощью ***<u>накачки</u>*** переводят как можно большее число частиц в возбужденное состояние.

В этом случае среда усиливает проходящий поток.

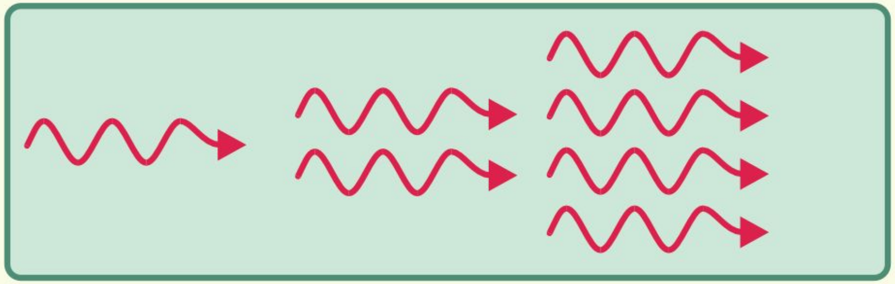
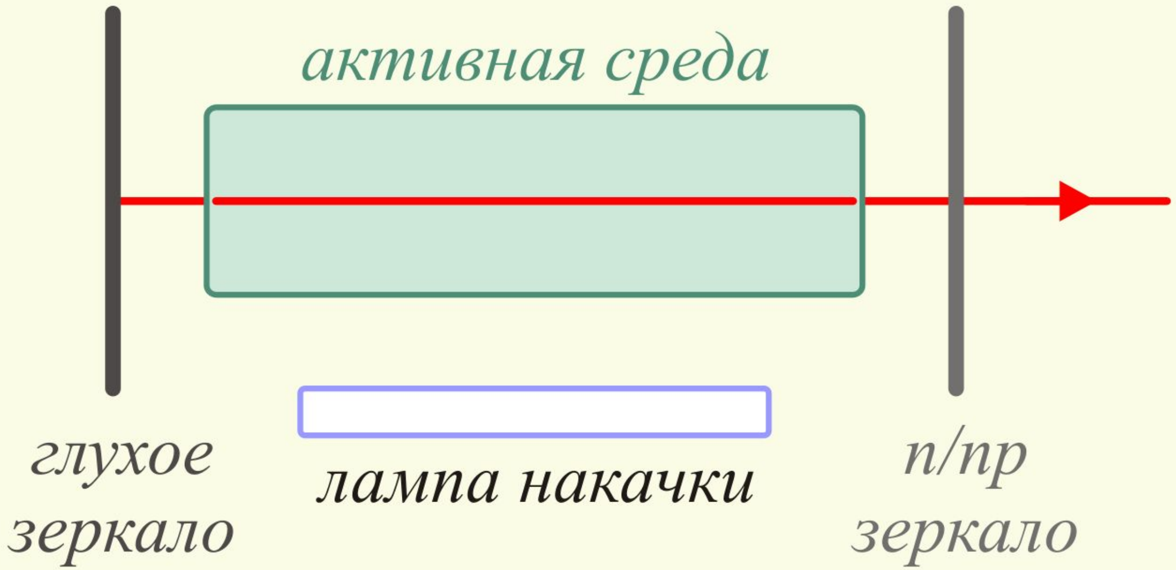


Схема лазера
оптического квантового генератора



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 ***<u>оптическая накачка</u>***

Полупроводниковые лазеры

в качестве рабочего тела используют кристалл полупроводника.

Если п/п – однородный, то инверсия заселенности достигается бомбандировкой 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