СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

3.Тема: УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА[1]

3.1. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ – УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В классической механике движение точечного тела описывается вторым законом Ньютона. Для движения вдоль оси ОХ имеем:

$$\mathbf{m\frac{d^2x}{dt^2} = F_x} \quad (1).$$

Наличие волновых свойств у микрочастиц делает невозможной трактовку их как механических частиц, поэтому уравнения движения Ньютона, описывающие движения макрочастиц, непригодны для описания движения микрочастиц. Теория, описывающая поведение микрочастиц, должна учитывать все их свойства, не только корпускулярные, но и волновые.

Де Бройль, первым предположивший наличие волновых свойств у электронов, такой теории не создал. Он не нашел уравнения, которое явилось бы для микрочастиц тем, чем является уравнение Ньютона для макроскопических частиц. Такое уравнение было найдено Шредингером в 1926 г. Также как и уравнение Ньютона, уравнение Шредингера не выводится, оно постулируется. ***Справедливость уравнения Шредингера определяется тем, в какой мере его применение подтверждается экспериментально.*** Подтверждение правильности этого уравнения на опыте придало ему характер закона природы.

Поскольку положение частицы в пространстве в данный момень времени определяется в квантовой механике заданием волновой функции Ψ(x,y,z,t), точнее $|\Psi|^2$, определяющей лишь вероятность нахождения частицы в точке x,y,z в момент времени t, основное уравнение квантовой механики должно быть уравнением относительно функции Ψ(x,y,z,t). Кроме того, это уравнение должно быть волновым уравнением, ибо из него должны получить объяснение эксперименты по дифракции микрочастиц, указывающие на их волновую природу. Уравнение Шредингера (далее УШ) имеет вид:

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

здесь m –масса микрочастицы, U(x,y,z,t) – потенциальная энергия частицы в силовом поле, где частица движется, $\Delta\Psi = \partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2$ - лапласиан функции Ψ = Ψ(x,y,z,t) –искомой волновой функцией частицы, i – мнимая единица.

Это уравнение представляет собой основное уравнение нерелятивистской квантовой механики, т.е. справедливо для любой частицы, движущейся со скоростью $v \ll c$. В релятивистской области уравнение Шредингера заменяется более сложным релятивистским уравнением Дирака, рассмотрение которого выходит за рамки нашего курса.

УШ дополняется важными условиями, которые накладываются на функцию Ψ(x,y,z,t) как на решение этого дифференциального уравнения второго порядка. Эти условия следующие:

1. Функция Ψ(x,y,z,t) должна быть конечной, непрерывной, однозначной.
2. Производные $\frac{\partial\Psi}{\partial x},\frac{\partial\Psi}{\partial y},\frac{\partial\Psi}{\partial z},\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ должны быть непрерывны.
3. Функция Ψ(x,y,z,t) должна быть квадратично интегрируема, т.е. $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2 dV$ должен быть конечным. ($\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2 dV$ =1).

Третье условие в простейших случаях сводится к условию нормировки вероятностей. Первые два условия не являются какими-либо особенными. Это обычные требования, накладываемые на искомые решения дифференциального уравнения. Третье условие относительно квадратичной интегрируемости Ψ связано с тем, что физический смысл имеет не сама функция Ψ, а квадрат ее модуля.

---

[1] Шредингер Эрвин (1887-1961гг)- австрийский физик-теоретик, разработал волновую механику (1926г), сформулировал ее основное уравнение (уравнение Шредингера). Нобелевская премия 1933 г. совместно с П. Дираком.

Уравнение (2) часто называют временным УШ, т.к. оно содержит $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$. Однако, для большого числа физических явлений, происходящих в микромире, например, для описания поведения электрона в атоме, в ряде случаев важно иметь находить ***стационарные*** решения УШ, не содержащие времени. Т.е. для тех случаев, когда ***потенциальная энергия частицы не зависит от времени: U=U(x,y,z).*** Для решения таких задач нужно получить так называемое ***«стационарное»*** УШ, в котором исключена зависимость Ψ от времени.

3.2. СТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Для получения стационарного УШ используют метод разделения переменных. Волновую функцию представляют в виде произведения координатной ψ(x,y,z) и временной φ(t) компонент:

$$\Psi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\cdot\varphi(t). \quad (3)$$

Затем, подставляя Ψ во временное УШ, производя дифференцирование и перенося в правую и левую части уравнения члены, зависящие только от координат и только от времени, получаем следующее уравнение:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{\psi}\cdot\Delta\psi - U(x,y,z) = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{1}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial t} \quad (4)$$

Это уравнение удовлетворяется только при одном условии – обе части равны постоянной величине (const). Можно показать, что эта постоянная равна полной энергии нерелятивистской частицы с обратным знаком, т.е. const = –E. В таком случае:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{\psi}\cdot\Delta\psi - U(x,y,z) = -E \quad (5)$$

$$-E = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{1}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial t} \quad (6).$$

Уравнение (6) легко интегрируется, его решением является :

$$\varphi(t) = C\cdot e^{-i\cdot\frac{E}{\hbar}\cdot t} \quad (7).$$

Из вида этой функции ясно, что эта зависимость является плоской монохроматической волной с частотой **E/*ħ*.**

Таким образом, если потенциальная энергия частицы зависит только от координат, то решение полного (иначе «временного») УШ может быть представлено в виде:

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\cdot e^{-i\cdot\frac{E}{\hbar}\cdot t} \quad (8),$$

где ψ(x,y,z) – координатная компонента ВФ.

Уравнение (5) относительно координатной компоненты ВФ ψ(x,y,z) называется стационарным УШ. Стационарное УШ можно представить в виде (5′):

Как уже известно, вероятность нахождения микрочастицы в данной точке пространства в данный момент времени определяется квадратом модуля ВФ **$|\Psi(x,y,z,t)|^2$**. Найдем квадрат модуля полной волновой функции для стационарных состояний:

$|\Psi(x,y,z,t)|^2 =$

Из (9) следует, что ***в стационарных состояниях (U = U(x,y,z)) вероятность обнаружения микрочастицы в элементе объема не зависит от времени. Т.е. распределение вероятности в пространстве не зависит от времени, т.е. является стационарным.***

Таким образом, для решения задачи о движении частицы в стационарных состояниях достаточно найти решение стационарного УШ, т.е. определить координатную часть ВФ и возможные значения энергии частицы Е.

4. ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ И СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ ИХ СОСТОЯНИЯ. **ПРИМЕНЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА**

4.1.Движение свободной микрочастицы

Для случая одномерного движения микрочастицы (МКЧ) вдоль оси X ВФ: $\Psi=\Psi(x,t)$, потенциальная энергия МКЧ: $U=U(x,t)$, и временное УШ имеет вид:

$$-\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+U\cdot\Psi, \qquad (10)$$

где m-масса МКЧ. Если потенциальная энергия частицы является только функцией координат (например, кулоновское поле), т.е. $U=U(x)$, то в (10) можно произвести разделение переменных и выделить стационарное УШ относительно координатной части ВФ, а для одномерного движения координатная часть ВФ: $\psi=\psi(x)$. В этом случае стационарное УШ имеет вид:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\cdot(E-U)\cdot\psi=0. \quad (11)$$

где Е – полная энергия частицы.

Рассмотрим свободную частицу[2], движущуюся вдоль оси X. В этом случае полная энергия частицы представляет собой кинетическую энергию: $E=p^2/2m$ или используя, что импульс МКЧ связан с длиной волны де Бройля как: $p=h/\lambda_Б=\hbar k$, получаем:

$$E=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получим:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\cdot\frac{\hbar^2k^2}{2m}\cdot\psi=0 \text{ или } \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+k^2\psi=0. \quad (13)$$

Частными решениями (13) являются:

$$\psi_1=A\cdot e^{ikx} \text{ и } \psi_2=B\cdot e^{-ikx},$$

а общим решением будет:

$$\psi=\psi_1+\psi_2=A\cdot e^{ikx}+B\cdot e^{-ikx}. \quad (14)$$

Умножая обе части на временную компоненту ВФ, которая в стационарном случае одинакова для любого потенциального поля, получаем:

$$\psi\cdot e^{-i\omega t}=A\cdot e^{i(kx-\omega t)}+B\cdot e^{-i(kx+\omega t)}. \quad (15)$$

Левая часть (15) представляет собой полную ВФ свободной частицы $\Psi(x,t)$ и окончательно имеем:

[2] Под свободной частицей понимается частица, движущаяся по инерции в отсутствии внешнего силового поля. Т.е. для свободной частицы потенциальная энергия равна 0.

$$\Psi(x,t) = A\cdot e^{-i(\omega t - kx)} + B\cdot e^{-i(kx+\omega t)} \quad (16)$$

(16) выражает суперпозицию двух плоских МХ волн, распространяющихся в противоположные стороны: одна в положительном направлении оси X с амплитудой A, а другая – в отрицательном с амплитудой B.

Для частицы, движущейся вдоль отрицательного направления оси X A=0, и уравнением, описывающим такое движение является:

$$\Psi(x,t) = B\cdot e^{-i(kx+\omega t)},$$

а для частицы, движущейся в положительном направлении X B=0, и уравнением является:

$$\Psi(x,t) = A\cdot e^{-i(\omega t - kx)}.$$

Из (12) видим, что поскольку для свободной частицы на значение волнового вектора **k** не накладывается никаких ограничений, то свободная частица может обладать любыми значениями энергиями E , т.е. ***энергетический спектр свободной частицы – сплошной, а энергия ее является квадратичной функцией волнового вектора.***

Вероятность нахождения МКЧ на участке dx оси X равна (для простоты выберем лишь одну из волн):

$$d\eta_x = \Psi\cdot\Psi^* \cdot dx = A\cdot A^* \cdot dx = |A|^2 dx, \quad (17)$$

т.е. она пропорциональна dx. Таким образом, имеет место не зависящая от времени вероятность обнаружить частицу в данном отрезке оси X пространства, а плотность вероятности, т.е. ***вероятность обнаружить свободную частицу в любой точке пространства одинакова.***

4.2. Движение МКЧ в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Рассмотрим движение МКЧ вдоль оси X в потенциальном поле, определенном следующим образом:

$$\mathbf{U(x)} = \begin{cases} \mathbf{0} & \mathbf{при\,0 \le x \le a} \\ \mathbf{\infty} & \mathbf{-\infty \le x < 0, \infty > x > a} \end{cases}$$

Т.е. в этом случае потенциальная энергия частицы на некотором отрезке «**a**» вдоль оси X остается неизменной и равной 0, а при переходе за пределы этого отрезка потенциальная энергия МКЧ возрастает скачком. Это означает, что МКЧ находится между двумя абсолютно твердыми и абсолютно непроницаемыми (ни при какой энергии) стенками. ***Такое потенциальное поле соответствует бесконечно глубокой потенциальной яме.*** Движение МКЧ в потенциальной яме описывается стационарным УШ:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\cdot E\cdot\psi = 0, \quad (18)$$

где E – кинетическая энергия частицы, т.к. по условию задачи внутри ямы U=0. Но, используя волновое число $k=2\pi/\lambda_Б$, (18) можно преобразовать к виду:

$$(18') \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + k^2\psi = 0 \quad \text{для области } 0 \le x \le a.$$

Общим решением этого уравнения является:

$$\psi = C_1\cdot e^{ikx} + C_2\cdot e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (19)$$

Т.к. потенциальная яма является бесконечно глубокой, то движение частицы может происходить лишь в пределах этой ямы, выйти за пределы ямы частица не может. Это означает, что вне промежутка значений x от **0** до **a** ВФ микрочастицы равна нулю.

Из условия непрерывности ВФ следует, что она должна быть равна нулю на стенках ямы, т.е. должны выполняться следующие граничные условия:

1-е условие - $\psi(0)=0$, 2-е условие - $\psi(a)=0$, (20)

которые согласно (19) дают:

$C_1 + C_2 = 0$ или $C_1 = -C_2$. Пусть $C_1 \equiv C$, тогда 2-е граничное условие дает:

$$C\cdot e^{ika} - C\cdot e^{-ika} = 0, \text{ или}$$

$$e^{ika} - e^{-ika} = 0. \quad (21)$$

Используя формулу Эйлера:

$e^{\pm i\varphi} = \cos\varphi + i\cdot\sin\varphi$, из (21) получаем:

$$e^{ika} - e^{-ika} = \cos ka + i\cdot\sin ka - \cos ka + i\cdot\sin ka = 2i\cdot\sin ka = 0$$

Это означает, что решение, удовлетворяющее граничным условиям, существует не при любых значениях константы **k**, а лишь при таких, для которых

$$k_n a = n\pi \text{ , где n=1,2,3,,… (*)}$$

Значение n=0 исключаем из рассмотрения, т.к. при этом ВФ тождественно обращается в ноль. Значения n<0 также могут быть опущены, т.к. значения ВФ при n<0 равны значениям ВФ при n>0. ***Т.е. величина k должна принимать лишь определенные дискретные значения, удовлетворяющие условию (*), т.е. быть квантованной.***

Подставляя полученное значение k в формулу для энергии, получаем:

$$(22)\ E_n = \frac{k^2\hbar^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2 2m} = n^2 \cdot \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \text{, где n=1,2,3,…}$$

Посмотрим, как будет выглядеть ВФ для микрочастицы, движущейся в яме:

$$\psi = C_1 \cdot e^{ikx} + C_2 \cdot e^{-ikx} = C \cdot \left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) =$$
$$C \cdot (\cos kx + i\sin kx - \cos kx + i\sin kx) = 2iC\sin kx = A\sin kx \text{, т.е.}$$

$$\psi_n(x) = A\sin\left(n\frac{\pi x}{a}\right). \ (23)$$

Таким образом, энергия электрона в потенциальной яме не может быть произвольной. Она принимает лишь ряд дискретных значений $\mathbf{E_n}$.

Т.е. микрочастица, находящаяся в потенциальной яме, обладает дискретным рядом собственных значений энергии E_n, которые называются уровнями энергии. Целое число n, определяющее эти значения энергии, называется квантовым числом. Состояние с наименьшей энергией называется основным, все остальные возбужденными. Т.е. энергетический спектр частицы в яме – дискретный.

Расстояния между соседними уровнями энергии равно:

$$(24)\quad \Delta E = E_{n+1} - E_n = (n+1)^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} - n^2 \cdot \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = (2n+1) \cdot \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}.$$

Т.е. оно увеличивается с уменьшением массы частицы и ширины потенциальной ямы (иначе *области движения частицы*). Отношение:

$$\frac{\Delta E}{E_n} \approx \frac{2n+1}{n^2} \approx \frac{2}{n}.$$

Отсюда следует, что дискретность квантовых состояний резко проявляется при малых значениях **n** и практически утрачивается при больших.

Вероятность пребывания частицы в разных местах ямы неодинакова:

$$d\eta = |\psi_n|^2 \cdot dx = |A|^2 \cdot \sin^2\left(n\frac{\pi}{a}x\right) \cdot dx. \ (25).$$

Контрольные вопросы

1. Понятие плотности вероятности.
2.Понятие волновой функции. Физический смысл волновой функции.
3.Временное уравнение Шредингера.
4.Уравнение Шредингера для стационарного состояния.
5. Волновая функция стационарных состояний.
6. Волновая функция свободно движущейся частицы.
7.Спектр энергии свободно движущейся частицы.
8.Плотность вероятности найти свободную частицу в определенной точке пространства.
9. Волновая функция частицы в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме.
10.Спектр энергии частицы в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме. 11.Плотность вероятности найти частицу в определенной точке бесконечно глубокой потенциальной ямы.