Рассмотрим более приближенную к реальности задачу – об атоме водорода. Точнее, мы будем рассматривать более общий случай – с произвольным сферически симметричным потенциалом:

$$U(\vec{r}) = U(r)$$

Мы её будем решать

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) + U(r)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

в сферической СК. Лапласиан там имеет такой страшный вид:

$$\Delta f = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

Глядя на столь сложный вид лапласиана, хочется спросить: а стоит ли переход в сферическую СК того?

Ответ: стоит, т.к. так и только так удаётся разделить переменные. Тогда лапласиан делится на две части: одна действует на радиальную часть, а другая на угловую:

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)$$ *(два способа записи)*

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

Также представим $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$, где $Y(\theta,\varphi)$ есть сферическая функция.

Ликбез для 4-го семестра, у которого ещё не было ММФ:

Вот есть такие функции (называются сферическими!), которые вы будете подробно изучать на ММФ.

Выглядят так:

Все они являются СФ оператора $\Delta_{\theta,\varphi}$ и имеют собственное значение $l(l+1)$, где l – первый индекс.

Тогда

$$\Delta\Psi(x) = \left(\Delta_r + \Delta_{\theta,\varphi}\right)R(r)Y(\theta,\varphi) = Y(\theta,\varphi)\left(\Delta_r R(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}\right)$$

Подставляем это в

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) + U(r)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

И после сокращения на $Y(\theta,\varphi)$ получаем:

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta_r R(r) + U(r)R(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = ER(r)$$

Комментарии:

1) Мы добились главного: от функций 3 переменных перешли к функции 1 переменной. Т.е. перешли к одномерной краевой задаче.
2) Все выкладки выше были проделаны для произвольного потенциала $U(r)$ – не обязательно кулоновского $\frac{1}{r}$. Эта общность (казалось бы, ненужная) нам пригодится в следующей методичке.

Итак, наша задача – решить эту одномерную краевую задачу. Да, это не просто дифур, а краевая задача. Граничные условия:

$$\begin{cases} -\frac{h^2}{2m}\Delta_r R(r) + U(r)R(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = ER(r) \\ R(0)\text{конечно}, \qquad R(+\infty) = 0 \end{cases}$$

Не будет лишним напомнить, что это прямо классическая задача Ш-Л: дифур второго порядка, два граничных условия и один неизвестный параметр E. Цель: найти все значения параметра E, при котором есть нетривиальное решение.

Задача похожа на одномерную, но немного отличается оператор (не просто вторая производная, а $\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)$) и ещё появилась «центробежная» поправка $\frac{l(l+1)}{r^2}$, учитывающая энергию вращения (она появляется и в теормехе).

Но если мы сделаем удобную замену переменных

$$u(r) = rR(r),$$

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

(такой же эффективный потенциал у нас теормехе),

то мы упростим наш дифур до ровно того вида, который у нас был в одномерии:

$$\begin{cases} -\frac{\frac{h^2}{2m}d^2u}{dr^2} + U_{\text{эфф}}(r)u(r) = Eu(r) \\ u(0) = 0, \qquad u(+\infty) = 0 \end{cases}$$

Посмотрим, что с этим делать, следуя учебнику Попова. Он предлагает обезразмерить:

Обезразмерим уравнение . Вводя $\xi = r/a_0$ и $\varepsilon = |E|/Ry$ (здесь $a_0 = \hbar^2/me^2$ боровский радиус, $Ry = \hbar^2/2ma_0^2$), перепишем уравнение (7.13) в виде

$$\frac{d^2u(\xi)}{d\xi^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}u(\xi) + \left(\frac{2Z}{\xi} - \varepsilon\right)u(\xi) = 0 .$$

А далее мы пытаемся УГАДАТЬ решение – вид, в котором мы будем его искать. С этой целью мы ищем асимптотики:

Установим, прежде всего, асимптотическое поведение радиальной волновой функции $u(\xi)$ в области больших значений $\xi \to \infty$. В этой области уравнение (7.16) имеет вид

$$u''(\xi) \approx \varepsilon u(\xi),$$

откуда находим

$$u(\xi \to \infty) \sim \exp\left(-\sqrt{\varepsilon}\xi\right). \qquad (7.17)$$

С другой стороны, в области малых ξ ($\xi \to 0$) наиболее существенным оказывается центробежный потенциал. Поэтому в этой области имеем:

$$u''(\xi) - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}u(\xi) \approx 0 .$$

Ограниченное в точке $\xi = 0$ решение этого уравнения имеет вид

$$u(\xi) \sim \xi^{\ell+1}. \qquad (7.18)$$

С учетом асимптотик (7.17) и (7.18) решение радиального уравнения (7.16) следует искать в виде

С учетом асимптотик (7.17) и (7.18) решение радиального уравнения (7.16) следует искать в виде

$$u(\xi) = \xi^{\ell+1}v(\xi)\exp(-\alpha\xi), \qquad (7.19)$$

где $\alpha = \sqrt{\varepsilon}$. При этом функция $v(\xi)$ должна быть полиномом конечной степени n_r:

$$v(\xi) = \sum_{k=0}^{n_r} C_k \xi^k .$$

Как и в случае гармонического осциллятора, это условие может быть выполнено лишь для строго определенных значений ε, определяемых из условия

$$n_r + \ell + 1 = Z/\sqrt{\varepsilon} . \qquad (7.20)$$

Здесь $n_r = 0,1,2,...$ - степень полинома и называется радиальным квантовым числом. Из (7.20) получаем

$$E = -\frac{Z^2 Ry}{(n_r + \ell + 1)^2} . \qquad (7.21)$$

Вводя главное квантовое число $n = n_r + \ell + 1$, перепишем (7.21) в виде

$$E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} . \qquad (7.22)$$

Здесь n принимает положительные целочисленные значения $n = 1,2,3,...$ При этом видно, что значения орбитального квантового числа изменяются в следующих пределах $\ell = 0,1,2,...,n-1$. Полученное выражение для уровней энергии водородоподобного иона в

точности совпало с предсказаниями теории Бора.

Тут я прерву Попова. Что за теория Бора?

Ещё вот до всей этой теории $E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2}$ из очень грубых соображений, основываясь на квазиклассическом приближении. Сейчас же мы проделали ТОЧНЫЙ вывод.

Таким образом, основное состояние $1s$ является невырожденным, состояния $2s$ и $2p$ имеют одинаковую энергию, кратность вырождения равна четырем (существует три p состояния, отличающихся значением магнитного квантового числа). Далее имеется набор состояний $3s$, $3p$ и $3d$ (их всего девять – одно s-, три p- и пять d-состояний), также имеющих одинаковое значение энергии. Энергетическая диаграмма нижних состояний в атоме водорода (или водородоподобном ионе) приведена на рис.7.4.

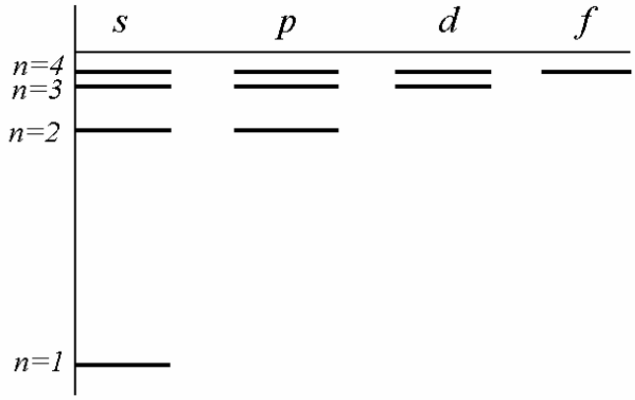


Рис.7.4. Диаграмма энергетических уровней атома водорода.

Вернемся теперь к обсуждению радиальных волновых функций в задаче Кеплера. Полиномы $v(\xi)$, через которые выражается решение уравнения (7.16) называются обобщенными полиномами Лагерра, и их свойства хорошо изучены в математике. Эти полиномы могут быть определены как

$$L_s^q(\xi) = \exp(\xi)\xi^{-q}\frac{d^s}{d\xi^s}\left(\xi^{q+s}\exp(-\xi)\right). \qquad (7.24)$$

Тем, кто сейчас в 4-м семе, скажу, что они будут у вас в 5-м семестре на ММФ.

Тогда общее выражение для радиальной волновой функции $R_{n\ell}(r)$ имеет следующий вид:

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell}\cdot r^{\ell}\exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)\cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2Zr/na_0), \qquad (7.25)$$

где нормировочный коэффициент $N_{n\ell}$ определяется из условия нормировки.

Таким образом, задача об определении волновых функций стационарных состояний решена. Волновая функция частицы в центрально симметричном поле характеризуется тремя квантовыми числами n, ℓ, m и может быть представлена в виде

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi), \qquad (7.26)$$

в случае кулоновского поля радиальные функции $R_{n\ell}(r)$ представимы в виде (7.25). При этом квантовые числа могут принимать следующий набор значений

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

$$\ell = 0\ ,1\ ,2\ ,...,n-1,$$

$$m = -\ell\ ,-\ell+1\ ,...\ell-1\ ,\ell.$$

Нормировочный коэффициент $N_{n\ell}$ должен быть определен из условия:

$$\int |\psi_{n\ell m}|^2 r^2 dr d\Omega = 1. \qquad (7.27)$$

С учетом представления (7.26), поскольку мы договорились использовать нормированные на единицу сферические функции, условие нормировки радиальных функций записывается в виде

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^2 dr = 1. \qquad (7.28)$$

Здесь мы учли, что обобщенные полиномы Лагерра являются действительными функциями.

Приведем явные выражения для радиальных волновых функций нескольких нижних энергетических состояний:

$$\begin{aligned} &1s && R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0), \\ &2s && R_{20}(r) = 2(Z/2a_0)^{3/2}(1 - Zr/2a_0)\exp(-Zr/2a_0), \\ &2p && R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}}(Z/2a_0)^{3/2} \cdot Zr/2a_0 \cdot \exp(-Zr/2a_0). \end{aligned} \qquad (7.29)$$

Графики этих функции приведены на рис.7.5. Важной особенностью рассмотренных нами состояний является то, что все состояния с отличным от нуля орбитальным моментом обращаются в нуль в начале координат, причем, чем больше значение орбитального момента, тем больше электронная плотность оказывается «отжата» от ядра центробежным

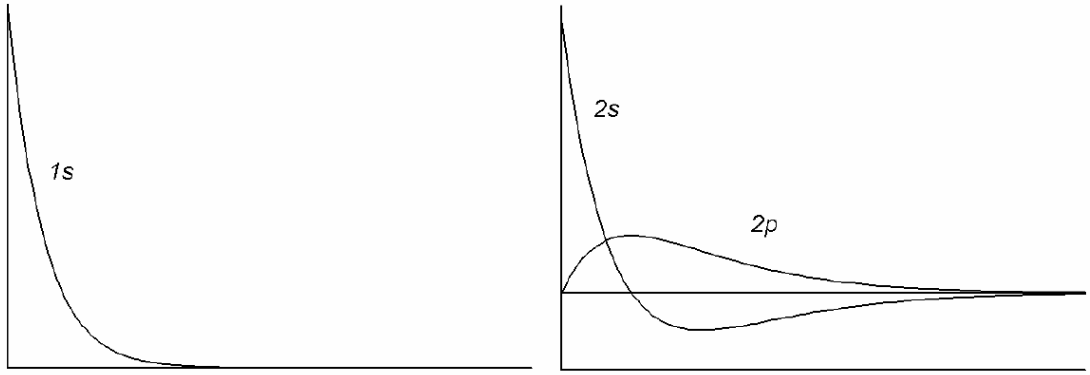
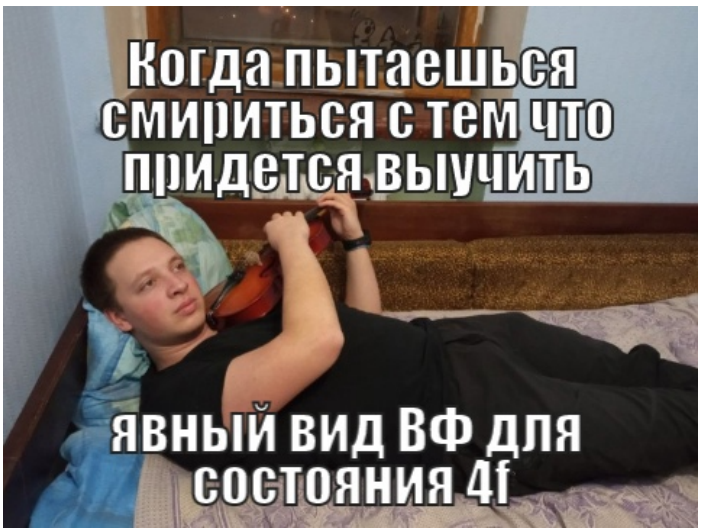


Рис.7.5. Радиальные волновые функции атома водорода.

Ненадолго прерву Попова. Как показывает опыт, выучить формулу

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \cdot r^\ell \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2Zr/na_0)$$

unreal. Вспоминаю зачёт по атомке свой. Вёл у нас Олеванов Михаил Александрович, вопрос одного из билета – написать явный вид 4f. Для этого надо подставить в формулу выше n=4, l=3 и выписать явный вид $L_0^5(\xi)$. Не выписал – на вторую попытку ☺



Это абсолютно бесполезно в эпоху Интернета, XXI век же. Это в середине XX-того века было важно написать формулу, дабы не искать в литературе. Сейчас же загуглил и всё.

Но что стоит запомнить всем, так самую первую функцию, соответствующую основному состояния:

Выпишем в явном виде также волновую функцию *1s* состояния электрона в водородоподобном ионе с зарядом *Z*. Принимая во внимание, что нормированная сферическая функция *s* – состояния есть

$$Y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

с учетом (7.29) получим

$$\psi_{n,\ell=0,m=0}(\vec{r})=\psi_{1s}(r)=\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}\exp\left(-Zr/a_0\right)$$

И то, вы запомните не ё, а самое главное – экспоненциальную зависимость. Разбуди вас ночью – должны мгновенно ответить:

На этом мы закончим лекционный материал и перейдём к семинарскому.

Как найти вероятность обнаружить электрон на некотором расстоянии от ядра? Для ответа на этот вопрос вспомним, что величина

$$\rho(\vec{r})d^3r = \left|\psi_{n\ell m}(\vec{r})\right|^2 d^3r \qquad (7.30)$$

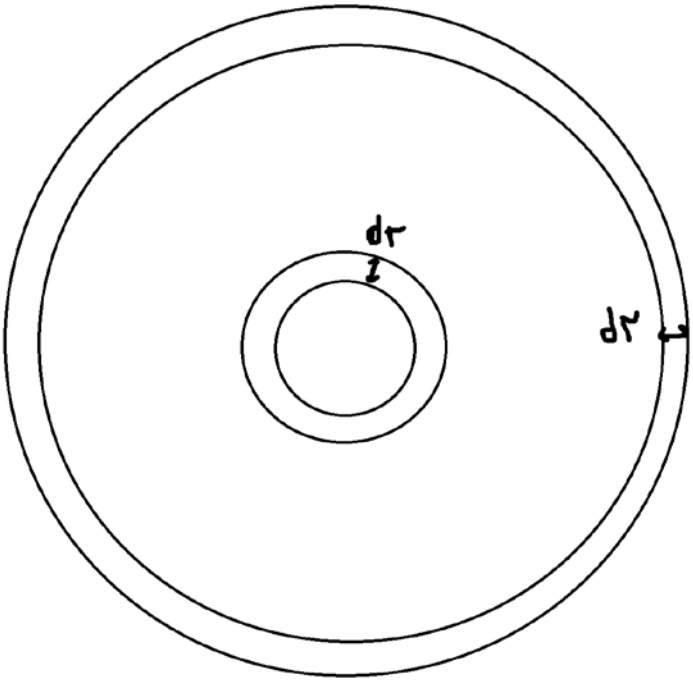
представляет собой вероятность обнаружить частицу в элементе объема d^3r вблизи точки $\vec{r}$. Если нас интересует только удаление от центра, но не интересует направление, под которым определяется вероятность, мы должны проинтегрировать (7.30) по всем углам, оставив зависимость только от радиальной координаты:

$$P(r)dr = \int_{\Omega} \left|\psi_{n\ell m}(\vec{r})\right|^2 d\Omega \cdot r^2 dr,$$

откуда с учетом (7.26) и (7.11) для радиальной плотности вероятности получаем

$$P(r) = r^2 R_{n\ell}^2(r). \qquad (7.31)$$

Тут надо пояснить, что чем больше r, тем больше сфера:



А т.к. площадь сферы пропорциональна r^2, откуда и вылезает множитель r^2.

Найдём средний и наиболее вероятный радиус для основного состояния. Т.к.

$$R_0(r) = \frac{2}{a^{3/2}} exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

то плотность вероятности найти электрон на сфере радиусом r

$$P(r) = \frac{4}{a^3} r^2 exp\left(-\frac{2r}{a}\right)$$

Чтобы найти наиболее вероятный, нужно взять производную от функции

$$r^2 exp\left(-\frac{2r}{a}\right) = a^2\left(\frac{r}{a}\right)^2 exp\left(-\frac{2r}{a}\right) = a^2\xi^2 exp(-2\xi)$$

Максимум достигается при $\xi = 1$, т.е. при $r = a$. Т.е. боровский радиус $a_0 = \hbar^2/me^2$ оправдал своё название!

Теперь найдём наиболее вероятный радиус по формуле для матожидания:

$$< r > = \int_0^\infty r * P(r)dr$$

Считаем:

$$< r > = \int_0^\infty r * P(r)dr = \frac{4}{a^3}\int_0^\infty r^3 exp\left(-\frac{2r}{a}\right)dr = \frac{4a^4}{16a^3}\int_0^\infty \left(\frac{2r}{a}\right)^3 exp\left(-\frac{2r}{a}\right)d\left(\frac{2r}{a}\right)$$

$$= \frac{a}{4}\int_0^\infty v^3 e^{-v}dv$$

$\int_0^\infty v^3 e^{-v}dv = 6$, поэтому ответ оказывается равным $1{,}5a$.

Ну и вариаций тут может много: подсчитать то же для 2s-состояния, подсчитать дисперсию и т.д.