3.10. Движение в кулоновском поле.

3.10.1. Уравнение для радиальной части волновой функции.

Для радиальной части волновой функции частицы $R(r)$ в центральном поле мы имеем следующее уравнение (см §3.7, (3.7.8)-(3.7.9)):

$$\Delta_r R(r)+\left(k^2-\frac{\lambda}{r^2}\right)R(r)=0 \qquad (3.10.1)$$

где

$$\Delta_r=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right),\ k^2(r)=\frac{2m}{\hbar^2}(E-U(r)),$$

а параметр $\lambda=l(l+1)$, поскольку для угловой части волновой функции в §3.9 получили уравнение в виде:

$$\hat{\Lambda}Y_{lm}(\theta,\varphi)=-l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi). \qquad (3.10.2)$$

Иногда вводят эффективный потенциал U_l:

$$U_l(r)=U(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}, \qquad (3.10.3)$$

где второе слагаемое в (3.10.3) называют *центробежным потенциалом*. Ранее (см §3.7, формула (3.7.10)) делали замену переменных $R(r)=\chi(r)/r$ и получили следующее уравнение для функции $\chi(r)$:

$$\chi''(r)+\left(k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r)=0 \qquad (3.10.4)$$

Преимущество этого уравнения по сравнению с (3.10.1) в том, что в нем отсутствует первая производная.

Рассмотрим движение электрона в *кулоновском поле*. Взаимодействие электрона с полем заряда ядра атома Ze (где e – заряд электрона, а Z – заряд ядра в электронных единицах заряда):

$$U(r)=-\frac{Ze^2}{r}, \qquad (3.10.5)$$

При $Z = 1$ имеем атом водорода, а при $Z > 1$ – положительно заряженный ион с одним электроном. Тогда получаем радиальное уравнение Шредингера в виде:

$$R''+\frac{2}{r}R'+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \qquad (3.10.6)$$

Или с учетом замены (3.7.10)

$$\chi''+\left[\frac{2m}{\hbar^2}E+\frac{2m}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi=0 \qquad (3.10.7)$$

Уравнение (3.10.7) проще записать и решать в *атомной системе единиц*, в которой мировые константы приняты за единицу: $\hbar=m=e=1$. Тогда основные единицы в атомной системе определяются:

Единица длины: $a_0=\dfrac{\hbar^2}{me^2}=0.529\cdot10^{-8}\,cm$ (Боровский радиус).

Единица времени: $t_0=\dfrac{\hbar^3}{me^4}=2.419\cdot10^{-17}\,c$.

Единица энергии: $\varepsilon_0=\dfrac{me^4}{\hbar^2}=4.36\cdot10^{-11}\,\text{эрг}=27.212\,\text{эВ}$.

Все остальные производные единицы (скорость, импульс, момент импульса и другие) выражаются через основные единицы. Атомная система единиц в основном используется в атомной физике.

3.10.2. Радиальное уравнение для атома водорода.

Рассмотрим атом водорода $Z = 1$. Уравнение (3.10.7) в атомной системе единиц записывается в виде

$$\chi'' + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \qquad (3.10.8)$$

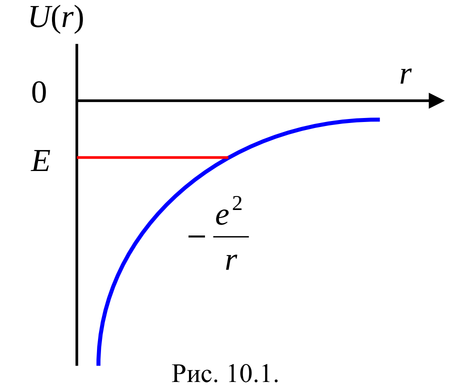

Рис. 10.1.

Будем решать это уравнение, чтобы найти радиальные волновые функции и энергии состояний. Нас интересуют отрицательные значения энергии $E < 0$, которые определяют связанные состояния (дискретный спектр) электрона в кулоновском поле (рис. 10.1). Введем в уравнение новую переменную ρ и константу n:

$$\rho = \frac{2r}{n}, \qquad n = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \qquad (3.10.9)$$

Получим производные от функции $\chi(r)$ по новой переменной:

$$\chi'_r = \chi'_\rho \rho'_r = \frac{2}{n}\chi'_\rho,$$

$$\chi''_r = \frac{4}{n^2}\chi''_\rho,$$

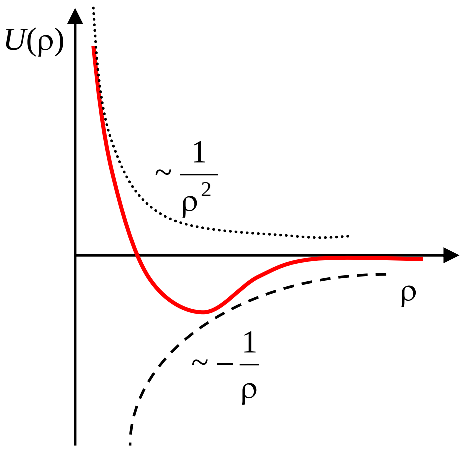

Рис. 10.2.

которые подставим в (3.10.8). Тогда уравнение (3.10.8) преобразуется к виду:

$$\chi'' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi = 0 \qquad (3.10.10)$$

Итак, эффективная потенциальная энергия равна:

$$U(\rho) = -\frac{n}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}.$$

Потенциальная яма, образованная кулоновским и центробежным потенциалами, изображена на рис. 10.2 красной (сплошной) кривой. Потенциал имеет отталкивательный характер на малых расстояниях за счет центробежной энергии и притягивающий характер на больших расстояниях за счет кулоновского взаимодействия. Аналогичную потенциальную яму получали в классической механике, когда рассматривали движение классической частицы в центрально-симметричном поле (Классическая Механика, Глава 1, §1.13) и рассеяние частиц на кулоновском центре.

3.10.3. Асимптотические решения.

Рассмотрим вначале решения уравнения (3.10.10) в предельных случаях – асимптотические решения при $\rho \to 0$ и $\rho \to \infty$.

1) Рассмотрим сначала асимптотическое решение на бесконечности: $\rho \to \infty$. Пренебрегая малыми членами в уравнении (3.10.10), получаем следующее уравнение:

$$\chi''_\infty - \frac{\chi_\infty}{4} = 0 \qquad (3.10.11)$$

Общее решение уравнения (3.10.11) имеет вид:

$$\chi_\infty = C_1 e^{-\rho/2} + C_2 e^{\rho/2} \qquad (3.10.12)$$

Нас интересует решение, убывающее на бесконечности, таким образом, коэффициент при втором слагаемом $C_2 = 0$. Тогда имеем асимптотическое решение на бесконечности равно:

$$\chi_\infty = exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \tag{3.10.13}$$

2) Теперь рассмотрим решение на малых расстояниях: $\rho \to 0$. Множим уравнение (3.10.10) на ρ^2 и пренебрегаем малыми членами:

$$\rho^2\chi'' + \left[-\frac{\rho^2}{4} + n\rho - l(l+1)\right]\chi = 0$$

$$\rho^2\chi'' - l(l+1)\chi = 0 \tag{3.10.14}$$

Ищем решение (3.10.14) в виде:

$$\chi = c\rho^s,$$

где c – константа, а s – неизвестная степень. Находим производные:

$$\chi' = cs\rho^{s-1}, \qquad \chi'' = cs(s-1)\rho^{s-2},$$

и подставим их в (3.10.14):

$$cs(s-1)\rho^s - l(l+1)c\rho^s = 0 \quad \text{или}$$

$$s(s-1) = l(l+1)$$

Решая это алгебраическое уравнение относительно s, получаем 2 решения с $s = l+1$ и $s = -l$.

а). при $s = -l$ получаем решение при $\rho \to 0$ в виде $\chi_0(\rho) = C\rho^{-l}$ или $R_0(\rho) = C\rho^{-(l+1)}$. Однако это решение не годится, поскольку для всех возможных значений орбитального квантового числа (l = 0,1,2,3,...) оно расходится в начале координат (при $\rho = 0$).

б). при $s = l+1$, имеем решение $\chi_0 = c\rho^{l+1}$ или $R_0 = C\rho^l$. Это решение удовлетворяет нашей задаче. Следовательно, на малых расстояниях $\rho \to 0$ мы получаем следующее асимптотическое решение:

$$\chi_0 = c\rho^{l+1} \tag{3.10.15}$$

3.10.4. <u>Общее решение уравнения</u>.

Ищем общее решение уравнения (3.10.10) в виде:

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho/2}w(\rho), \tag{3.10.16}$$

выделив асимптотические поведения функции в предельных случаях. Какие требования предъявляются к функции $w(\rho)$, определяющей поведение функции на промежуточных расстояниях? На больших расстояниях функция $w(\rho)$ должна возрастать не быстрее, чем ρ^t, где t – конечное число, чтобы не «перебить» затухающую экспоненту. Итак, имеем условие на функцию $w(\rho) \le \rho^t$ при больших ρ.

Вычисляем производные, чтобы подставить их в уравнение (3.10.10).

$$\chi' = (l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}w - \frac{1}{2}\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}w + \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}w'$$

$$\chi'' = \rho^{l-1}e^{-\frac{\rho}{2}}\left[\rho^2 w'' + w'\left(-\rho^2 + 2(l+1)\rho\right) + w\left(l(l+1) - (l+1)\rho + \frac{1}{4}\rho^2\right)\right]$$

Подставляя производные в (3.10.10) и сокращая на $\rho^{l-1}e^{-\rho/2}$, получаем уравнение для определения $w(\rho)$:

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho)w' + (n - l - 1)w = 0 \tag{3.10.17}$$

Последнее уравнение специально исследовано в математической физике – оно определяет специальные функции – *вырожденные гипергеометрические функции*

$$w = F(-n + l + 1, 2l + 2, \rho) \tag{3.10.18}$$

В теории специальных функций уравнение для вырожденных гипергеометрических функций $F(b,a,\rho)$ имеет следующий вид:

$$\rho w'' + (a - \rho)w' - bw = 0$$

Его решение есть функция, которая может быть представлена в виде специальных бесконечных рядов:

$$F(b,a,\rho)=1+\frac{b}{a}\frac{\rho}{1!}+\frac{b(b+1)}{a(a+1)}\frac{\rho^2}{2!}+\frac{b(b+1)(b+2)}{a(a+1)(a+2)}\frac{\rho^3}{3!}+....$$

Эти ряды сходятся при всех конечных ρ. Однако, при больших значениях ρ ($\rho \to \infty$), они расходятся, причем ведут себя как $\sim e^{\rho}$.

Таким образом, при больших значениях ρ, ряды, представляющие решение $w(\rho)$, расходятся и растут быстрее, чем убывает $e^{-\rho/2}$. Следовательно, получаем, что такое общее решение $\chi(\rho)=\rho^{l+1}e^{-\rho/2}w(\rho)$ не годится.

Однако можно найти подходящее решение, если этот ряд оборвать и сделать его конечным. Ряд становится конечным, если параметр b либо равен нулю, либо целому отрицательному числу. Поскольку имеем

$$b=-n+l+1=0,-1,-2,\ldots,$$

то с необходимостью получаем, что n есть *целое число* и, следовательно, можно записать:

$$n \geq l+1 \tag{3.10.19}$$

Поскольку минимальное значение орбитального квантового числа $l = 0$, то минимальное значение $n = 1$.

Итак, решение существует, когда ряды конечны и тогда имеем:

$$n \geq l+1 \qquad \begin{cases} n=1,2,3,4,... \\ l=0,1,2,3,... \end{cases} \tag{3.10.20}$$

Здесь имеем n – *главное квантовое число*, l – *орбитальное квантовое число*.

Вспомним из (3.10.9), что главное квантовое число определяет энергию частицы. Откуда в атомной системе единиц имеем для энергии:

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.10.21}$$

Вспоминая запись единицы энергии в атомной системе единиц, получаем энергию в обычной системе единиц (*СГСЕ*):

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{3.10.22}$$

Для $Z > 1$ имеем:

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} \tag{3.10.23}$$

Итак, получаем дискретный набор энергий – *дискретный спектр энергии электрона* в кулоновском поле. Эти значения соответствуют уровням энергии электрона в атоме водорода или в водородоподобном ионе с зарядом Z.

При n целом и большем или равном $l + 1$ вырожденные гипергеометрические функции превращаются в конечные полиномы – *полиномы Лагерра* :

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \qquad \text{где } \rho=\frac{2r}{n}.$$

Итак, радиальные волновые функции имеют вид:

$$\chi_{nl}=C\rho^{l+1}e^{-\rho/2}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{3.10.24}$$

$$R_{nl}(\rho)=C\rho^{l}e^{-\rho/2}L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{3.10.25}$$

Напомним, что полная волновая функция атома водорода имеет теперь 3 “значка” – квантовые числа, которые характеризуют состояние электрона, и записывается в виде:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.10.26}$$

Угловые части полной волновой функции нормированы, поэтому коэффициент в (3.10.24) находится из нормировки радиальной части:

$$\int_0^\infty \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2 dr = \int_0^\infty \left|\chi_{nl}(r)\right|^2 dr = 1 \qquad (3.10.27)$$

Вычисляя интегралы (3.10.27) с функциями (3.10.24), получаем в атомной системе единиц:

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{\left[(n+l)!\right]^3}}\left(\frac{2r}{n}\right)^l e^{-r/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right) \qquad (3.10.28)$$

В обычной системе единиц радиальные части волновой функции записываются:

$$R_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 a_0^{3/2}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{\left[(n+l)!\right]^3}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \qquad (3.10.29)$$

Полиномы Лагерра могут быть получены из производящей формулы:

$$L_k^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s}\left[e^{\rho}\frac{d^k}{d\rho^k}\left(\rho^k e^{-\rho}\right)\right] \qquad (3.10.30)$$

Поведение радиальных волновых функций для ряда состояний атома водорода рассмотрим в следующем параграфе.