

ЛЕКЦИЯ 15

Атом водорода

В квантовой механике существуют две важные модели, с помощью которых удастся решить многие практические задачи:

- Осциллятор;
- Атом водорода.

Отличие в рассмотрении этих моделей состоит в том, что движение осциллятора вначале рассматривается в одномерном случае, а затем решение распространяется на многомерное пространство, в то время как модель атома водорода — изначально трехмерная задача, возникающая как результат рассмотрения задачи двух тел.

На прошлой лекции была показана связь классического и квантового описания системы двух тел: метод разделения переменных и дальнейшее решение совпадают, однако свойства квантовой системы определяют различия между классической и квантовой механикой.

Было показано, что относительное движение определяет спектр системы, называемой атомом водорода. При рассмотрении задачи двух тел для атома водорода не будем пользоваться понятием приведенной массы μ , введенной на прошлой лекции:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$$

Поделив числитель и знаменатель на μ_2 и считая, что ядро бесконечно тяжелое, получим:

$$\mu_1 \ll \mu_2 \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{\mu_1}{1 + \frac{\mu_1}{\mu_2}} \approx \mu_1 \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right) \simeq \mu_1,$$

то есть приведенная масса системы практически совпадает с массой электрона.

На прошлой лекции было показано, что в центральном поле всегда можно разделить радиальную и угловые переменные:

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (15.1)$$

причем движение рассматривается в сферической системе координат.

Таким образом, чтобы определить состояние квантовой системы, необходимо определить полный набор физических величин (или соответствующих им квантовых чисел). Эти величины и будут определять состояние этой системы.

Поскольку рассматривается стационарная задача, то одна из основных физических величин — энергия, является собственным значением оператора Гамильтона системы. В центральном поле были определены интегралы движения, одновременно измеримые с энергией, то есть коммутирующие с гамильтонианом.

Ранее на лекциях было показано, что с оператором Гамильтона коммутирует квадрат орбитального момента \hat{L}^2 и любая его проекция, например \hat{L}_z :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_k] = 0,$$

где k — индекс произвольной компоненты.

Лекция 15. Атом водорода

Было также получено значение коммутатора различных компонент оператора момента количества движения:

$$[\hat{L}_k, \hat{L}_m] = ie_{kmn}\hat{L}_n. \quad (15.2)$$

Было также показано, что всего два квантовых числа определяют состояние с некоторым орбитальным моментом и, соответственно, угловое движение $Y(\theta, \varphi)$ определяется собственными состояниями оператора момента количества движения.

На прошлой лекции были также получены собственные значения операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z , равные, соответственно, $l(l+1)$ и m , где

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Следовательно, функцию $Y(\theta, \varphi)$ можно записать с использованием определяющих ее квантовых чисел:

$$Y(\theta, \varphi) \rightarrow Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Энергетический спектр определяется энергией взаимодействия, которая, очевидно, не зависит от углов θ, φ , поэтому присутствует только в радиальной части волновой функции:

$$R(r) \rightarrow R_{E,l}(r).$$

Волновая функция (15.1), таким образом, принимает следующий вид:

$$\Psi_{E,l,m}(\vec{r}) = R_{E,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (15.3)$$

Из коммутационного соотношения (15.2) между различными проекциями оператора момента видно, что состояние частицы в центральном поле имеет вырожденный спектр по проекциям. Никакие две проекции момента, несмотря на то, что они являются интегралами движения, не могут быть измерены одновременно, поэтому кратность вырождения спектра равна

$$2l+1.$$

Следовательно, в общем случае уровни энергии и энергетический спектр, зависящий от квадрата момента количества движения, являются вырожденными, в отличие от обычных одномерных задач.

15.1. Атом водорода

Перейдем к рассмотрению энергетического спектра атома водорода.

К волновой функции (15.3) выдвигается требование конечной нормы — она должна быть нормирована на единицу, причем нормировка выполняется интегрированием по всему объему.

В силу разделения переменных интеграл также может быть разделен на угловую и радиальную часть, то есть они должны быть независимо нормированы на единицу.

Условие нормировки для радиальной части волновой функции имеет вид:

$$\int_0^\infty |R_{E,l}|^2 r^2 dr = 1, \quad (15.4)$$

поскольку якобиан в сферических координатах имеет вид:

$$J = r^2 \sin \theta.$$

Введя следующую замену переменных

$$R_{E,l} = \frac{\chi_{E,l}}{r}, \quad (15.5)$$

получим, условие нормировки (15.4) формально выглядит так же, как в одномерном случае:

$$\int_0^\infty |\chi_{E,l}|^2 dr = 1,$$

однако интегрирование ведется по полуоси.

Рассмотрим радиальное уравнение Шредингера, определяющее радиальную волновую функцию:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R_{E,l} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_{E,l} - \frac{Ze^2}{r} R_{E,l} = E R_{E,l}, \quad (15.6)$$

где Z — заряд ядра, а второе слагаемое, соответствующее центробежной энергии, появляется из-за разделения переменных.

Подставляя в радиальное уравнение Шредингера выбранную замену переменных (15.5), получим, поскольку

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} = \frac{1}{r^2} r^2 \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r^2} 2r \frac{d}{dr} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr},$$

что в радиальном уравнении Шредингера для функции $\chi_{E,l}$ первая производная будет отсутствовать.

Действительно,

$$\frac{d^2}{dr^2} \frac{\chi_{E,l}}{r} = \frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr} - \frac{1}{r^2} \chi \right\} = -\frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{2}{r^3} \chi = \frac{1}{r} \frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{2}{r^3} \chi,$$

а

$$\frac{2}{r} \frac{d}{dr} \frac{\chi_{E,l}}{r} = \frac{2}{r} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr} - \frac{1}{r^2} \chi \right\} = \frac{2}{r^2} \frac{d\chi}{dr} - \frac{2}{r^3} \chi.$$

Следовательно,

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right\} \frac{\chi_{E,l}}{r} = \frac{1}{r} \frac{d^2\chi_{E,l}}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi_{E,l}}{dr} + \frac{2}{r^3} \chi_{E,l} + \frac{2}{r^2} \frac{d\chi_{E,l}}{dr} - \frac{2}{r^3} \chi_{E,l} = \frac{1}{r} \frac{d^2\chi_{E,l}}{dr^2},$$

то есть уравнение Шредингера (15.6), после сокращения на $\frac{1}{r}$, в точности принимает вид, аналогичный одномерному уравнению Шредингера.

Однако не стоит забывать, что, в отличие от одномерного уравнения Шредингера, получающееся уравнение определено только на положительной полуоси, то есть при

$$0 \leq r < +\infty.$$

Сократив на размерный множитель $-\frac{\hbar^2}{2m}$ при старшей производной, получим радиальное уравнение Шредингера для функции χ (индексы при χ опустим для краткости записи):

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \right) \chi = 0, \quad (15.7)$$

где энергия

$$E_{\text{эфф}} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1)$$

соответствует **центробежной энергии**.

На рисунке 15.1 представлена зависимость энергии кулоновского взаимодействия (кривая 1), центробежной энергии (кривая 2) и их суммы (эффективного потенциала, представленного кривой 3) в зависимости от расстояния до ядра.

В получающейся потенциальной яме при

$$E < 0$$

частица может иметь связанные состояния.

При достаточно больших значениях l связанных состояний может не существовать, что будет показано в дальнейшем.

Аналогично задаче об осцилляторе, удобно ввести соответствующую систему единиц. В нашем случае такая система позволяет пользоваться безразмерными переменными при решении задачи.

Такую систему единиц называют **атомной системой единиц**. Основная оценочная формула в квантовой механике имеет вид:

$$\frac{\hbar^2}{ma_0^2} = E_{\text{лок}},$$

где $E_{\text{лок}}$ — энергия, связанная с локализацией частицы в пространстве с линейными размерами a_0 .

Характерная энергия локализации $E_{\text{лок}}$ должна соответствовать характерной энергии взаимодействия между частицами:

$$\frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{Ze^2}{a_0}, \quad Z = 1. \quad (15.8)$$

Случая, когда

$$Z \neq 1$$

соответствует система единиц для водородоподобного атома.

Из выражения (15.8) легко выразить характерный размер для атома водорода:

$$ma_0^2 = \frac{\hbar^2 a_0}{e^2} \Rightarrow a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

и характерную энергию взаимодействия:

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{me^4}{\hbar^2} \simeq 27 \text{ эВ.}$$

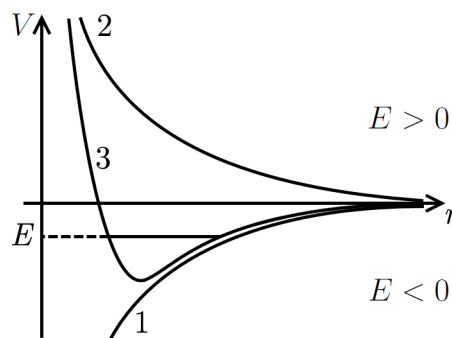


Рис. 15.1.

В атомных единицах удобно в дальнейшем решать уравнение Шредингера (15.7) для функции χ .

Введем безразмерную энергию

$$\varepsilon = \frac{E}{E_0}$$

и безразмерный радиус

$$\rho = \frac{r}{a_0}.$$

После такой замены в уравнении Шредингера (15.7) пропадут все размерные множители, и, рассматривая центральный потенциал как отдельное слагаемое, получим:

$$\chi'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \chi + 2 \left(\varepsilon + \frac{Z}{\rho} \right) \chi = 0. \quad (15.9)$$

Теперь для решения этой задачи необходимо установить граничные условия, определяющие тип решаемой задачи.

Решим задачу о нахождении связанных состояний. На волновую функцию связанных состояний в этом случае накладывается следующее ограничение: частица должна находиться в конечной области пространства.

Это означает, что вероятность обнаружить частицу на бесконечно больших расстояниях равна нулю, следовательно:

$$R \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0. \quad (15.10)$$

При рассмотрении одномерной задачи это условие приняло бы следующий вид:

$$R \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad R \Big|_{x \rightarrow -\infty} = 0,$$

что означало бы «закрепление» волновой функции на обоих концах.

В нашем случае в нуле потенциал принимает бесконечно большое значение, поэтому второе граничное условие также необходимо задавать при

$$r = 0.$$

Запишем граничное условие на функцию χ , пользуясь (15.10):

$$\chi \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0. \quad (15.11)$$

В нуле, в силу физического смысла, функция R должна быть конечная, поэтому:

$$\frac{1}{r} \chi \Big|_{r \rightarrow 0} = \text{const}. \quad (15.12)$$

Из граничных условий (15.11), (15.12) можно определить асимптотику волновой функции. Для выделения асимптотики оставим в уравнении (15.9) только члены, определяющие эту асимптотику на бесконечности.

Напомним, что, согласно рисунку 15.1, связанным состояниям соответствует энергия

$$\varepsilon < 0.$$

Следовательно, уравнение (15.9) примет следующий вид:

$$\chi'' - 2\varepsilon|\chi| = 0, \quad \rho \rightarrow \infty.$$

Решение этого уравнения должно иметь экспоненциальный характер:

$$\chi|_{\rho \rightarrow \infty} \sim e^{-\sqrt{2|\varepsilon|}\rho}. \quad (15.13)$$

Это решение позволяет определить общую особенность связанных состояний (за исключением осциллятора): асимптотика волновой функции на бесконечном расстоянии определяется энергией связанных состояний $|\varepsilon|$.

На малых расстояниях, когда

$$\rho \rightarrow 0,$$

уравнение (15.9) имеет вид

$$\chi'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi = 0, \quad (15.14)$$

поскольку остальные слагаемые имеют меньшую скорость роста при малых ρ .

Решение этого уравнения будем искать в виде

$$\chi \sim \rho^s.$$

Подставляя это решение в уравнение (15.14), получим:

$$s(s-1) - l(l+1) = 0.$$

Не решая это квадратное относительно s уравнение, легко найти оба корня:

$$s_1 = l+1, \quad s_2 = -l.$$

При

$$s_2 = -l$$

решение уравнения Шредингера будет бесконечно большим при малых ρ , поэтому оно не имеет физического смысла.

Следовательно,

$$\chi|_{\rho \rightarrow 0} \sim \rho^{l+1} \Rightarrow R_{E,l}|_{r \rightarrow 0} \sim r^l.$$

Исходя из этих результатов можно сказать, что радиальная волновая функция всегда может быть представлена в виде:

$$\chi = \rho^{l+1}w(\rho)e^{-\sqrt{2|\varepsilon|}\rho},$$

где $w(\rho)$ — некоторая функция, определяющая решение уравнения Шредингера (15.9) на всей полуоси, то есть при

$$0 \leq \rho < +\infty.$$

Рассмотрим подробнее свойства, которыми должна обладать функция $w(\rho)$.

Свойство 15.1. При малых ρ

$$w(\rho)|_{\rho \rightarrow 0} = \text{const} \neq 0.$$

□ Нули функции χ уже были определены по асимптотике. Если бы функция $w(\rho)$ обращалась в ноль, это означало бы, что асимптотика определена неверно. ■

Свойство 15.2. При больших ρ функция $w(\rho)$ не может расти быстрее, чем падает экспонента (15.13):

$$w(\rho) \Big|_{\rho \rightarrow \infty} < e^{\sqrt{2|\varepsilon|}\rho}.$$

Чтобы решение уравнения Шредингера было проще писать, произведем двойную замену переменных:

$$\sqrt{2|\varepsilon|} = \kappa \quad \Rightarrow \quad 2|\varepsilon| = \kappa^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = -\frac{\kappa^2}{2}. \quad (15.15)$$

В этом случае уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\chi'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \chi - \left(\kappa^2 - \frac{2Z}{\rho} \right) \chi = 0.$$

Произведем теперь следующую замену переменных:

$$\kappa \rho = \frac{x}{2}.$$

Тогда уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\chi'' - \frac{l(l+1)}{x^2} \chi + \left(\frac{Z}{\kappa x} - \frac{1}{4} \right) \chi = 0, \quad (15.16)$$

где волновая функция χ определяется следующим образом:

$$\chi = x^{l+1} w(x) e^{-\frac{x}{2}}. \quad (15.17)$$

Не будем воспроизводить все выкладки при подстановке выражения (15.17) в уравнение (15.16), а лишь укажем основные этапы этой подстановки.

Функция, соответствующая асимптотике на бесконечности

$$e^{-\frac{x}{2}}$$

приведет к тому, что из уравнения (15.16) исчезнет

$$-\frac{1}{4}\chi.$$

В свою очередь функция, соответствующая асимптотике в нуле

$$x^{l+1}$$

будет причиной того, что из уравнения (15.16) исчезнет слагаемое

$$-\frac{l(l+1)}{x^2}\chi.$$

Однако, за счет подстановки выражения (15.17) в уравнение (15.16) возникнут некоторые дополнительные слагаемые.

В результате получим уравнение для функции $w(x)$:

$$xw'' + (2(l+1) - x)w' + \left(\frac{Z}{x} - l - 1\right)w = 0. \quad (15.18)$$

Это уравнение является одним из основных уравнений в теории специальных функций — оно соответствует уравнению вырожденной гипергеометрической функции:

$$xy'' - (\gamma - x)y' - \alpha y = 0. \quad (15.19)$$

Решение этого уравнения представляется в виде суммы степенного ряда и зависит от двух параметров γ , α и переменной x :

$$y(\alpha, \gamma, x) = 1 + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1) \dots (\alpha+k)}{\gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+k)} \frac{x^{k+1}}{(k+1)!} = F_1^1(\alpha, \gamma, x), \quad (15.20)$$

где верхний и нижний индексы означают, что один из параметров находится в числителе, а другой в знаменателе.

Таким образом, решение уравнения (15.18) можно искать в виде степенного ряда:

$$w(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k.$$

Подставляя эту сумму в уравнение (15.18), получим соотношения для коэффициентов, из которых можно определить решение уравнения состояния для всех коэффициентов и прийти к формуле (15.20).

Подставляя решение в виде степенного ряда в (15.18), получим, поскольку первая и вторая производные пропорциональны x , связь двух соседних коэффициентов:

$$\sum_k \left\{ a_{k+1} [k(k+1) + 2(l+1)] + [Z\kappa^{-1} - k - l - 1] a_k \right\} x_k = 0,$$

и, следовательно,

$$a_{k+1} = -\frac{\frac{Z}{\kappa} - k - l - 1}{k(k+1) + 2(l+1)} a_k \quad (15.21)$$

Прежде чем двигаться дальше, посмотрим, соответствуют ли полученные соотношения требованиям, накладываемым на функцию w . Не будем исследовать сходимость полученного ряда, а просто рассмотрим асимптотику полученного решения (15.21).

При

$$k \rightarrow \infty$$

величины $\frac{Z}{\kappa}$ и $l+1$ равны

$$\frac{Z}{\kappa} = \text{const}, \quad l+1 = \text{const}.$$

Следовательно

$$\left. \frac{a_{k+1} x^{k+1}}{a_k x^k} \right|_{k \rightarrow +\infty} = \frac{x}{k}.$$

Лекция 15. Атом водорода

Ранее было получено, что при больших x полученное решение не должно экспоненциально расти быстрее, чем $e^{\frac{x}{2}}$. Разложение экспоненты в ряд имеет следующий вид:

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \Rightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{x^{k+1}}{(k+1)!} \cdot \left(\frac{x^k}{k!}\right)^{-1} = \frac{x}{k},$$

и, следовательно, при больших k сумма полученного ряда ведет себя асимптотически как e^x :

$$w(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \Big|_{k \rightarrow \infty} = e^x.$$

Это выполняется только в том случае, когда ряд содержит бесконечное число слагаемых. Следовательно, чтобы не нарушать асимптотику сумма ряда должна содержать конечное число слагаемых.

Это возможно осуществить только в том случае, если числитель в (15.21) обращается в ноль.

Следовательно, при некотором значении

$$k = n_r$$

все последующие коэффициенты в рекуррентном соотношении должны обращаться в ноль, поэтому

$$\frac{Z}{\kappa} - n_r - l - 1 = 0$$

и, поскольку n_r и l — целые числа, то

$$n = \frac{Z}{\kappa}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Воспользовавшись формулой (15.15), получим энергетический спектр атома водорода:

$$\varepsilon = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{\left(\frac{Z}{n}\right)^2}{2} \Rightarrow \varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Число n_r носит название «**радиальное квантовое число**» и определяет степень полинома $w_{n_r}(x)$.

Это число накладывает ограничение на возможные значения орбитального момента. При заданном значении энергии

$$n_r + l + 1 = n \Rightarrow l \leq n - n_r - 1$$

и, следовательно:

$$0 \leq l \leq n - 1.$$

Таким образом, значение радиального квантового числа определяет максимальное значение момента количества движения, которым может обладать частица чтобы иметь связанные состояния в потенциальной яме (см. рис. 15.1).

В результате, энергетический спектр атома водорода оказался вырожденным сильнее, чем для частицы в центральном поле. В размерной форме энергетический спектр имеет вид:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot Z^2 \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (15.22)$$

Сравнивая дифференциальное уравнение (15.18) для $w(x)$ с уравнением для вырожденной гипергеометрической поверхности (15.19), увидим, что:

$$\gamma = 2l + 1, \quad \alpha = -\frac{Z}{\kappa} + l + 1 = -n + l + 1.$$

Поскольку

$$l \in \mathbb{Z}, \quad n \in \mathbb{N},$$

то параметры γ и α могут принимать только целые значения.

Определение 15.1. Вырожденная гипергеометрическая функция при целых значениях γ и α называется **полиномом Лагера**.

Следовательно, функция $w(x)$ может быть определена с помощью полиномов Лагера. Аналогично этому ранее было получено, например, что функция, определяющая состояние частицы в квадратичном потенциале, задается с помощью полиномов Эрмита, полученными из рассмотрения другой асимптотики.

Вернемся теперь к волновой функции Ψ :

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = A \underbrace{\left(\frac{r}{na}\right)^l w_{n-l-1}\left(\frac{r}{na}\right) e^{-\frac{r}{na}}}_{R(r)} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad n - l - 1 = n_r,$$

где A — некоторый нормировочный коэффициент.

Радиальная функция, с одной стороны, определяется некоторой асимптотикой

$$\left(\frac{r}{na}\right)^l, \quad e^{-\frac{r}{na}},$$

а с другой стороны — полиномом

$$w_{n_r}\left(\frac{r}{na}\right),$$

число нулей которого равно его степени.

Следовательно, радиальное квантовое число n_r определяет число нулей радиальной части волновой функции в области

$$0 \leq r < +\infty.$$

Зная число n_r , можно качественно получить вид радиальной волновой функции. Построим несколько первых радиальных волновых функций для атома водорода, у которого

$$Z = 1.$$

Первой радиальной функции соответствует минимальное квантовое число n и, следовательно, только одно значение орбитального момента:

$$n = 1, \quad l = n - 1 = 0.$$

Следовательно, радиальная волновая функция будет иметь вид:

$$R_{10}(r) = \frac{1}{2a_0^3} e^{-\frac{r}{a}}, \quad \left(\frac{r}{na}\right)^0 = \text{const}, \quad w_0 = \text{const}.$$

В безразмерных единицах эта же радиальная функция будет иметь следующий вид:

$$R_{10}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\rho}.$$

Вид этой волновой функции представлен на рисунке 15.2. Зависимость плотности вероятности $|\Psi|^2$ от радиуса, представленная на рисунке 15.3, качественно имеет такой же вид.

Из этих рассуждений видно, что в нуле волновая функция Ψ_{100} отлична от нуля.

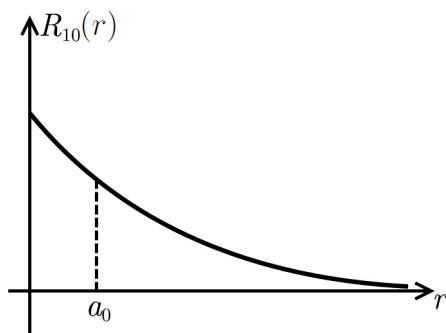


Рис. 15.2.

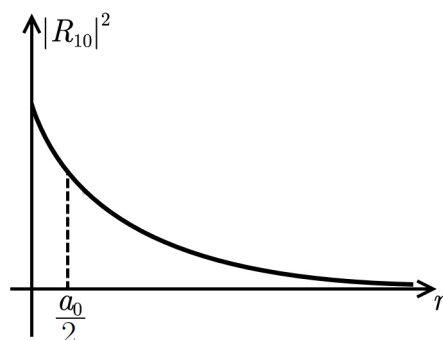


Рис. 15.3.

Этот факт приводит к важному квантовому явлению, которое носит название «**контактное взаимодействие между частицами**».

Суть этого явления заключается в том, что существует отличная от нуля вероятность того, что две частицы находятся в одном и том же месте. Это явление будет более подробно рассматриваться в следующем семестре при изучении контактного взаимодействия.

Пусть теперь

$$n = 2 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} l = 0 \\ l = 1 \end{cases}$$

Рассмотрим сначала функцию R_{21} . Радиальное квантовое число в этом случае равно нулю:

$$n_r = n - l - 1 = 2 - 1 - 1 = 0.$$

Следовательно, функция $R_{21}(r)$ имеет следующий вид:

$$R_{21}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\rho}{2} e^{-\frac{\rho}{2}},$$

или в размерных единицах:

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}.$$

Вид этой радиальной функции представлен на рисунке 15.4. При малых значениях r

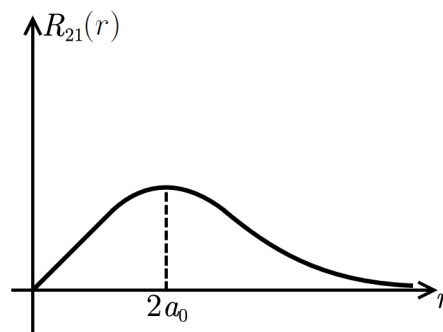


Рис. 15.4.

$$R_{21} \sim r,$$

а при больших r радиальная волновая функция убывает в два раза медленнее, чем функция $R_{10}(r)$.

Точку максимума функции R_{21} легко найти, приравняв к нулю ее производную:

$$\begin{aligned} R_{21}(r)' &= \frac{1}{\sqrt{2^3 a_0^5}} \left(r e^{-\frac{r}{2a_0}} \right)' = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_0^5}} \left\{ e^{-\frac{r}{2a_0}} + r \cdot \left(-\frac{1}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^3 a_0^5}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad r = 2a_0, \end{aligned}$$

что соответствует убыванию экспоненты в e раз.

Если

$$n = 2, l = 0 \quad \Rightarrow \quad n_r = 1$$

и радиальная функция будет иметь следующий вид:

$$R_{20}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Вид функции $w(\rho)$ легко получить из соотношения (15.21). В размерных единицах:

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}.$$

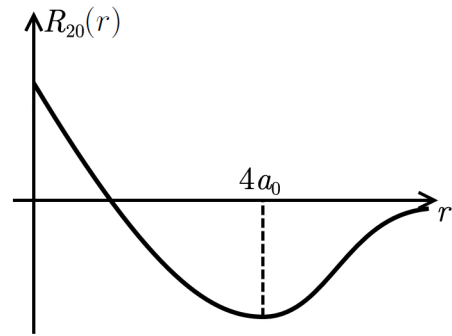


Рис. 15.5.

Вид этой функции представлен на рисунке 15.5. Точку перегиба этой функции также несложно найти, вычислив ее производную:

$$\begin{aligned} (R_{20}(r))' &= \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} \left\{ -\frac{1}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} - \frac{1}{2a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \right\} = \\ &= -\frac{1}{2a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left\{ 1 + 1 - \frac{r}{2a_0} \right\} \quad \Rightarrow \quad 2 - \frac{r}{2a_0} = \frac{4a_0 - r}{2a_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad r = 4a_0. \end{aligned}$$

Зависимость всех рассмотренных радиальных функций от радиуса (в размерном виде) представлена на рисунке 15.6.

По виду произвольной радиальной функции (см. рис. 15.7) всегда можно определить квантовые числа n и l . Асимптотика в нуле определяется величиной орбитального момента.

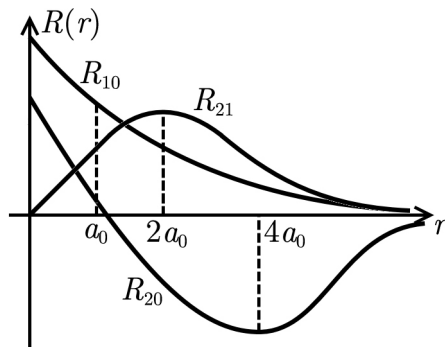


Рис. 15.6.

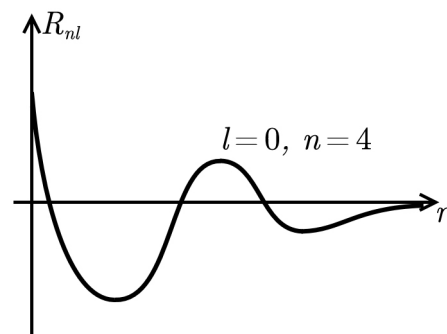


Рис. 15.7.

Если радиальная функция в нуле не равна нулю, то

$$l = 0.$$

Лекция 15. Атом водорода

Число нулей радиальной функции равно трем, поэтому

$$n_r = n - l - 1 = 3 \Rightarrow n = 4.$$

Определим теперь кратность вырождения энергетического спектра. Согласно формуле (15.22), уровни энергии зависят только от главного квантового числа и не зависят от величины орбитального момента l .

Кратность вырождения, следовательно, будет определяться суммой по всем квантовым числам, от которых энергия не зависит:

$$W = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{1 + (2(n-1) + 1)}{2} \cdot n = \frac{1 + 2n - 1}{2} \cdot n = n^2.$$

Таким образом, спектры осциллятора и атома водорода сильно отличаются, однако кратности вырождения уровней примерно одинаковы в том смысле, что энергетический спектр осциллятора также не зависит от величины орбитального момента l .

Спектр трехмерного осциллятора в декартовых координатах определяется следующим образом:

$$E = \hbar\omega \left(n_1 + n_2 + n_3 + 3 \cdot \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(N + \frac{3}{2} \right).$$

Таким образом, главное квантовое число N осциллятора определяет его спектр.

На прошлой лекции говорилось, что угловая часть волновой функции носит универсальный характер — для любого движения в центральном поле она одинакова.

Например, при решении задачи об осцилляторе в сферической системе координат, волновая функция осциллятора также будет зависеть от радиальной и угловой части.

Рассмотрим, почему кратность вырождения уровней такая высокая. Как было сказано ранее, уровни энергии являются вырожденными, если существуют интегралы движения, которые одновременно не могут быть измеримы.

Интегралом движения может быть любая проекция момента количества движения и сам момент. Следовательно, помимо моментов существует еще интеграл движения, который не коммутирует с оператором орбитального момента количества движения и его проекциями.

Интеграл движения не может быть скаляром, поскольку оператор момента количества движения коммутирует с любым скаляром. Следовательно, этим интегралом является некоторый вектор, поскольку оператор момента, как было показано ранее, не коммутирует ни с каким вектором.

Такой векторный интеграл движения существует и носит название **вектор Рунге – Ленца**, классическая запись которого выглядит следующим образом:

$$\vec{A}_{\text{кл.}} = \frac{Ze^2\vec{r}}{r} - \frac{1}{m}[\vec{p} \times \vec{M}].$$

Физической величине необходимо поставить в соответствие эрмитов оператор, причем в нем некоммутирующие операторы должны быть расположены таким образом, чтобы при перестановке их местами оператор не изменялся.

Симметризуя выражение для вектора Рунге – Ленца, получим следующий оператор:

$$\hat{A} = \frac{Ze^2\hbar\vec{r}}{r} - \frac{\hbar}{m}([\hat{p} \times \hat{l}] - [\hat{l} \times \hat{p}]).$$

Получившийся оператор коммутирует с гамильтонианом, но не коммутирует с оператором момента количества движения.