

Лекция 7.

Стационарные состояния в центрально - симметричном поле. Задача Кеплера.

Задача об определении стационарных состояний частицы в центрально-симметричном потенциале является важнейшей для атомной физики, поскольку любой атом, и в том числе простейший – атом водорода, представляет собой систему с центральной симметрией. Эта же задача важна и в физике атомного ядра, поскольку в первом приближении нуклоны в ядре также движутся в центральном поле.

Пусть поле внешних сил описывается центральным потенциалом $V = V(|\vec{r}|)$, потенциал зависит лишь от удаления частицы от силового центра. В частном случае

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (7.1)$$

такой потенциал описывает взаимодействие электрона с атомным ядром с зарядом Z .

Для задач с центральной симметрией удобно использовать сферическую систему координат, в которой положение частицы описывается длиной радиус-вектора r и двумя углами θ и φ (см. рис.7.1). Запишем поэтому стационарное уравнение Шредингера в виде:

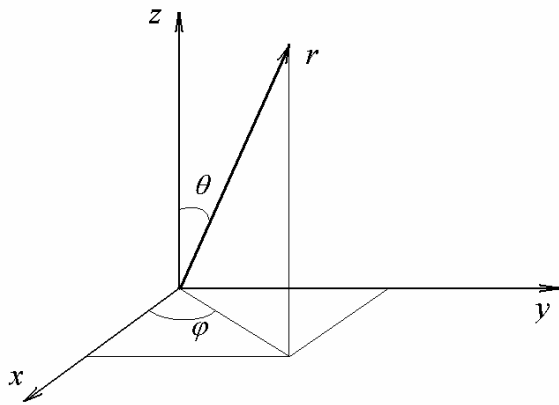


Рис.7.1. Сферическая система координат.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) + V(r) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi). \quad (7.2)$$

Прежде чем приступить к решению задачи на собственные значения (7.2) обратим внимание на то, что в случае поля с центральной симметрией оператор Гамильтона коммутирует с оператором квадрата момента количества движения \hat{L}^2 и оператором его z -проекции \hat{L}_z , то есть

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (7.3)$$

Эти равенства легко получаются прямым вычислением коммутаторов, если вспомнить, что

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}, \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \partial / \partial \varphi, \end{aligned} \quad (7.4)$$

и учесть, что потенциал не зависит от углов θ и φ . Вспомним также, что оператор \hat{L}^2 коммутирует с оператором любой из проекций момента, в том числе, с \hat{L}_z :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Это значит, что в произвольном центрально-симметричном поле можно найти такие состояния, в которых сразу три физических величины, а именно энергия, квадрат момента количества движения и его проекция на ось z имеют точно определенные значения.

Именно к нахождению таких состояний мы сейчас и перейдем. При этом найденные нами решения задачи (7.2) будут справедливы для любого центрального поля. Затем более подробно мы остановимся на особенностях решения задачи для случая кулоновского потенциала (7.1)

Наличие центрально симметрии потенциала позволяет искать решение задачи (7.2) методом разделения переменных

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (7.5)$$

где соответственно $R(r)$ - радиальная, а $Y(\theta, \varphi)$ - угловая волновые функции. Подставим разложение (7.5) в уравнение (7.2). Получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}Y(\theta, \varphi)\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}R(r)\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta, \varphi) + V(r)R(r)Y(\theta, \varphi) = ER(r)Y(\theta, \varphi),$$

откуда после несложных преобразований находим:

$$\frac{r}{R(r)}\frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}(E - V(r)) = -\frac{\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)}. \quad (7.6)$$

Левая часть уравнения (7.6) зависит только от радиальной координаты, в то время как правая – только от совокупности угловых координат. Следовательно, каждая из частей уравнения есть некоторая константа λ . Тогда имеем

$$-\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi). \quad (7.7)$$

Решение задачи (7.7) в математике хорошо известно: это сферические функции $Y_{\ell m}$, причем $\lambda = \ell(\ell + 1)$. Здесь ℓ - любое целое неотрицательное число, т.е. $\ell = 0, 1, 2, \dots$, а m для каждого ℓ пробегает целочисленный набор значений от $-\ell$ до ℓ : $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, всего $2\ell + 1$ значений.

С физической точки зрения уравнение (7.7) представляет собой задачу на собственные значения оператора квадрата момента количества движения:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}, \quad (7.8)$$

т.е. сферическая функция $Y_{\ell m}$ определяет состояние с точно определенным значением квадрата момента количества движения, причем

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1). \quad (7.9)$$

Свойства сферических функций хорошо изучены. Общее представление для $Y_{\ell m}$ имеет следующий вид

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (7.10)$$

где $P_{\ell}^{(m)}(\cos \theta)$ - присоединенный полином Лежандра. В частном случае $m = 0$ присоединенные полиномы превращаются в обычные полиномы Лежандра $P_{\ell}(\cos \theta)$. Приведем явные выражения для первых нескольких сферических функций (без учета нормировки):

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = 1$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sin(\theta) \exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1), \quad Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sin(\theta)\cos(\theta)\exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sin^2(\theta)\exp(\pm 2i\varphi).$$

Некоторые свойства сферических функций, а также полиномов Лежандра и присоединенных полиномов обсуждаются в Приложении 4.

Нетрудно видеть, что сферические функции являются также собственными функциями оператора z - проекции момента количества движения с собственным значением $m\hbar$. Действительно

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta, \varphi),$$

поэтому квантовое число m определяет величину L_z в состоянии, описываемом функцией $Y_{\ell m}$. Таким образом, мы нашли состояния, в которых величина квадрата момента и его z - проекции имеют точно определенные значения. Такие состояния описываются сферическими функциями $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, при этом

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad L_z = m\hbar,$$

причем $\ell = 0, 1, 2, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$.

Введенные нами сферические функции удовлетворяют следующему условию нормировки

$$\int Y_{\ell' m'}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) d\Omega = N_{\ell m} \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'}.$$

Здесь

$$N_{\ell m} = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!}.$$

В дальнейшем нам будет удобно использовать нормированные на единицу сферические функции, т.е.

$$\int |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1. \quad (7.11)$$

Такие функции отличаются от введенных ранее умножением на численный множитель $\sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}}$. В дальнейшем мы сохраним для этих функций то же обозначение $Y_{\ell m}$.

Что касается двух других проекций момента количества движения, то в рассматриваемых нами состояниях они не имеют точно определенного значения¹. В этом смысле в квантовой теории вектор момента не имеет строго определенного направления в пространстве. Точно известны лишь его длина и проекция на одну из осей (например, ось z)². Можно показать, что для любого состояния $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ средние значения двух других проекций равны нулю:

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0.$$

Вычислим теперь дисперсии $\langle L_x^2 \rangle$ и $\langle L_y^2 \rangle$. Полагая, что вследствие симметрии задачи эти дисперсии равны между собой, и используя очевидное соотношение

$$\langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + L_z^2 = L^2,$$

получим

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (\ell(\ell + 1) - m^2).$$

¹ Это утверждение справедливо для всех состояний с ненулевым значением орбитального квантового числа. В случае $\ell = 0$ все три проекции орбитального момента имеют точно определенное значение, равное нулю.

² Можно, конечно, построить набор состояний с заданной величиной проекции момента на любую ось, например, на ось x . В этом случае проекция на ось z не будет иметь точно определенного значения.

Как видно, максимальное значение дисперсии измеряемых значений x - и y - проекций момента импульса реализуется для состояния с $L_z = 0$, а минимальное – для состояния с максимально возможной величиной $L_z = \pm \ell \hbar$. В этом случае:

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \ell.$$

В случае $\ell \gg 1$ для состояния $Y_{\ell\ell}$ имеем

$$\frac{\sqrt{\langle L_x^2 \rangle}}{|L|} \approx \frac{1}{\sqrt{\ell}} \ll 1.$$

Поскольку, как уже отмечалось, в этом состоянии $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$, то в предельном случае $\ell \gg 1$ и $m = \ell$ реализуется классический случай: вектор момента имеет определенное направление в пространстве (направлен вдоль оси z).

Договоримся теперь о следующей терминологии. Квантовое число ℓ будем называть орбитальным квантовым числом. Оно задает значение квадрата момента количества движения. Обычно состояния с различными значениями ℓ обозначают буквами латинского алфавита. Состояние с $\ell = 0$ называют s -состоянием, с $\ell = 1$ - p -состоянием, $\ell = 2$ - d -состоянием, $\ell = 3$ - f -состоянием, и далее по латинскому алфавиту³:

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$s, p, d, f, g, h, \dots$$

Например, когда говорят о p -электроне, то это означает, что электрон находится в состоянии с орбитальным квантовым числом равным единице.

Величина $\rho_\theta(\theta) = |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2$ определяет угловое распределение электронной плотности в состоянии с заданным ℓ . Как видно, это распределение характеризуется аксиальной симметрией. Распределения угловой плотности для s - и p - состояний с различными z -проекциями момента ($m = 0, \pm 1$) приведены на рис.7.2.

Отметим еще одно важное свойство состояний в центрально – симметричном поле. Эти состояния также характеризуются определенной четностью. Действительно, инверсия координаты $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ означает, что сферические координаты точки (r, θ, φ) преобразуются в $(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$. Поскольку сферическая функция $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ обладает свойством

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi),$$

то все состояния с четным значением орбитального квантового числа (s, d, g, \dots) характеризуются положительной четностью, а

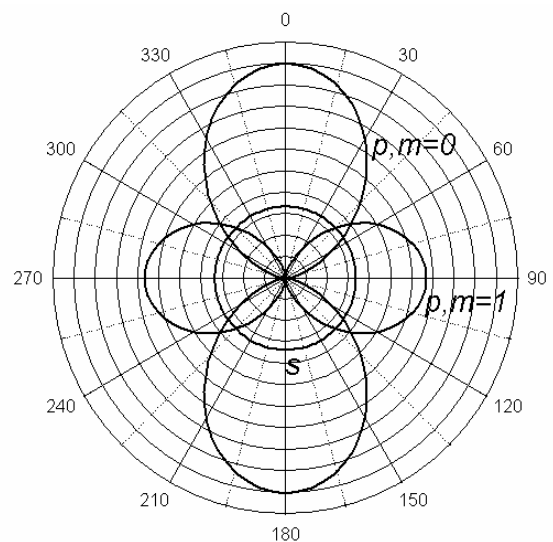


Рис.7.2. Угловые распределения плотности вероятности для s - и p - состояний.

³ Происхождение такой терминологии обусловлено названием серий в спектрах атомов щелочных металлов и будет обсуждаться позже.

состояния с нечетным значением ℓ (p, f, h, \dots) – отрицательной четностью.

Завершим теперь решение задачи на собственные значения и собственные функции оператора Гамильтона. С учетом сделанного выше, из (7.6) получим уравнение для радиальной волной функции $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (7.12)$$

Вводя новую функцию

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

получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)u(r) = Eu(r), \quad (7.13)$$

где

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}. \quad (7.14)$$

Таким образом, для функции $u(r)$ имеем обычное одномерное уравнение Шредингера, но с эффективным потенциалом. Добавку $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2mr^2$ называют центробежным потенциалом. Точно такое же слагаемое $L^2/2mr^2$ возникает и в решении классической задачи о движении в центрально симметричном поле. Именно этот потенциал «отжимает» частицу от центра, препятствуя ее падению на силовой центр. Квантовая специфика заключается только в том, что квадрат момента количества движения принимает строго определенный дискретный набор значений.

Как видно, вследствие центральной симметрии задачи эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(r)$ не зависит от магнитного квантового числа. Это означает, что состояния с заданным ℓ , но различными m , описываются одним и тем же радиальным волновым уравнением. Следовательно, такие состояния характеризуются одинаковыми радиальными волновыми функциями и имеют совпадающий набор энергетических уровней. Таким образом, состояния с заданным ℓ , но различными m , оказываются вырождены по проекции орбитального момента, причем кратность вырождения $g = 2\ell + 1$. Это очень важная особенность решения задачи

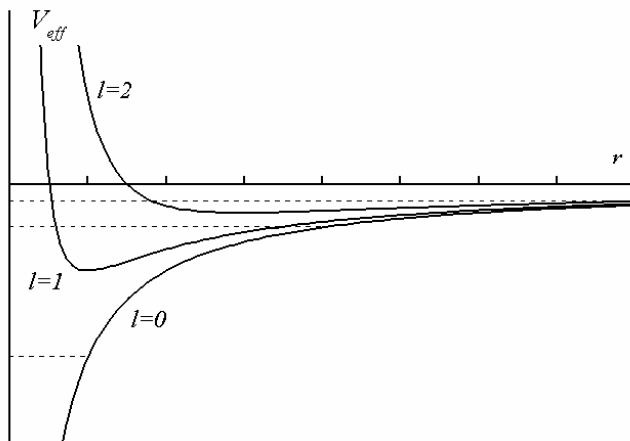


Рис.7.3. Эффективный потенциал, в котором происходит радиальное движение частицы.

решения задачи (7.2) в произвольном центрально-симметричном поле.

Перейдем теперь к более подробному обсуждению случая кулоновского потенциала. В этом случае эффективный потенциал, в котором происходит радиальное движение частицы, записывается в виде

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}. \quad (7.15)$$

Графики функций для различных значений ℓ приведены на рис.7.3. Для s -состояний эффективный потенциал совпадает с кулоновским,

для состояний с ненулевым моментом в области малых r возникает центробежный барьер, тем больший, чем больше значение орбитального квантового числа.

Наша задача теперь проанализировать решение радиального уравнения (7.13) с потенциалом (7.15). Решение задачи можно искать как в области отрицательных значений энергии $E < 0$, так и при $E > 0$. Мы ограничимся рассмотрением только случая $E < 0$, соответствующего связанному состоянию частицы в кулоновском потенциале⁴.

Обезразмерим уравнение (7.13). 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

$$\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} u(\xi) + \left(\frac{2Z}{\xi} - \varepsilon \right) u(\xi) = 0. \quad (7.16)$$

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

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

откуда находим

$$u(\xi \rightarrow \infty) \sim \exp(-\sqrt{\varepsilon}\xi). \quad (7.17)$$

С другой стороны, в области малых ξ ($\xi \rightarrow 0$) 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⁴ В случае положительного значения энергии возникает непрерывный энергетический спектр. Решение уравнения (7.13) можно найти для любого $E > 0$.

точности совпало с предсказаниями теории Бора. При этом состояния с различными ℓ , принадлежащими одному и тому же значению n , оказываются вырожденными, т.е. в случае кулоновского поля возникает дополнительное «случайное» вырождение по орбитальному квантовому числу. Учитывая также вырождение уровней по проекции орбитального момента, легко определить кратность вырождения состояний с данным значением главного квантового числа

$$g = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2. \quad (7.23)$$

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.

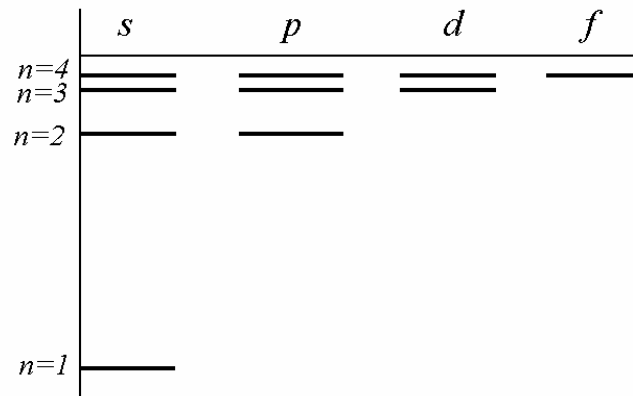


Рис.7.4. Диаграмма энергетических уровней атома водорода.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

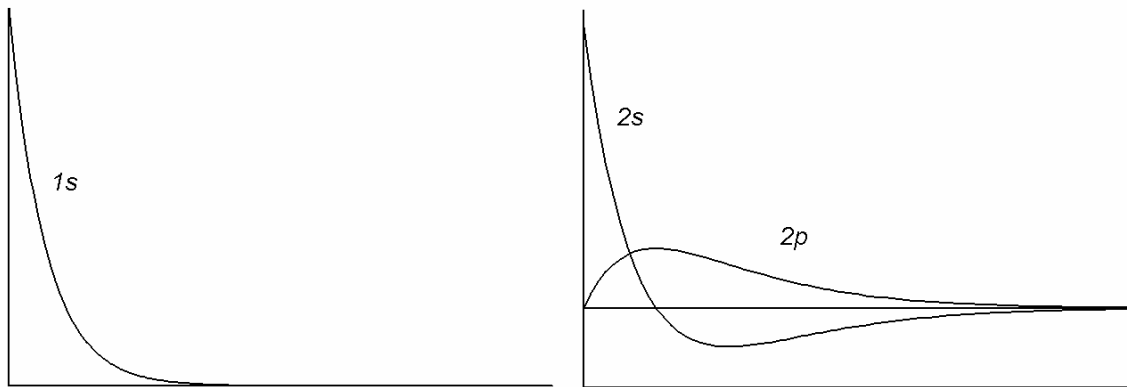


Рис.7.5. Радиальные волновые функции атома водорода.

потенциальным барьером. Для s - состояний потенциальный барьер отсутствует, в результате волновая функция оказывается отлична от нуля в начале координат. Это приводит к тому, что именно структура s - состояний оказывается наиболее чувствительной к особенностям потенциала вблизи центральной точки, поскольку существует ненулевая вероятность обнаружить частицу в малой области пространства вблизи силового центра. Фактически в таких состояниях атомный электрон с некоторой вероятностью может оказаться внутри атомного ядра, что делает необходимым учитывать его неточность при точном расчете положения s - уровней. В дальнейшем мы рассмотрим целый ряд эффектов, обусловленных, в конечном счете, этой особенностью состояний с нулевым значением орбитального момента.

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

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

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

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

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:

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

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

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

Распределения радиальной электронной плотности вероятности для $1s$, $2s$ и $2p$ состояний приведены на рис.7.6. Как видно, геометрический фактор, приводит к тому, что

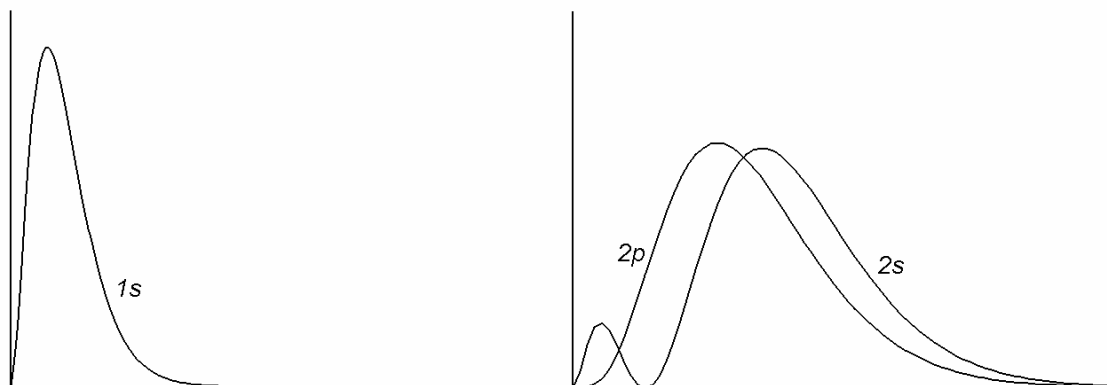


Рис.7.6. Радиальные распределения плотности вероятности в атоме водорода.

радиальная плотность вероятности в точке $r = 0$ обращается ноль для всех, в том числе и s -состояний. При этом простой расчет показывает, что наиболее вероятное удаление электрона от ядра в водородоподобном ионе в основном состоянии определяется выражением

$$r^* = a_0/Z,$$

что соответствует радиусу первой орбиты в боровской модели атома.

Стационарные состояния, определяемые функциями $\psi_{n\ell m}(\vec{r})$, по аналогии с моделью Бора иногда называют квантовыми орбитами. В квантовой химии вместо слова орбита используют понятие орбитали. Фактически атомная или молекулярная орбиталь – это некоторое стационарное состояние электрона в атоме или молекуле, характеризующее определенным значением энергии и волновой функцией, являющейся решением стационарного уравнения Шредингера.

Рассмотрев квантовомеханическую теорию строения атома, обсудим теперь вопрос, как в рамках волновой картины увидеть предельный переход к классическому атому, в котором происходит движение электрона по некоторой траектории вокруг

атомного ядра? Для ответа на этот вопрос вспомним о квантовомеханическом векторе плотности тока вероятности, введенном нами в Л_4:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*).$$

Поскольку что в сферической системе координат вектор градиента имеет следующие проекции (см. рис.7.7)

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

и принимая во внимание, что радиальные волновые функции и присоединенные полиномы Лежандра являются действительными функциями, находим, что только φ - компонента тока вероятности отлична от нуля. Это означает, что в стационарном состоянии в атоме для состояний с ненулевым значением магнитного квантового числа⁵ вокруг ядра циркулирует ток вероятности

$$j_\varphi = \frac{\hbar}{2mr \sin(\theta)i} R_{nl}^2(r) (P_\ell^{m_\ell}(\cos \theta))^2 \left(\exp(-im_\ell \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \exp(im_\ell \varphi) + \exp(im_\ell \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \exp(-im_\ell \varphi) \right) = \frac{\hbar m_\ell}{mr \sin(\theta)} |\psi_{n\ell m_\ell}|^2. \quad (7.32)$$

Рассмотрим теперь сильно возбужденное состояние ($n \gg 1$) с максимально возможными квантовыми числами ℓ и m_ℓ ($\ell = n-1$, $m_\ell = \ell = n-1$). Для этого случая угловое распределение плотности вероятности имеет вид

имеет вид

$$\rho(\theta) \sim |\psi_{n\ell m_\ell}|^2 \sim |P_\ell^\ell(\cos \theta)|^2 \sim \sin^{2\ell}(\theta).$$

При больших значениях ℓ данное распределение оказывается «плоским», то есть ток циркулирует вокруг ядра в плоскости $z = 0$, учет радиального распределения $R_{n,n-1}^2(r)$ приводит к тому, что этот ток локализован преимущественно в области, удаленной на расстояние $n^2 a_0$ от ядра. Учитывая, что для больших значений ℓ орбитальный момент $L \approx \hbar \ell$, выражение (7.32) можно переписать в виде

$$j_\varphi \approx \frac{\hbar \ell}{mr \sin(\theta)} |\psi_{n\ell \ell}|^2 \approx \rho v,$$

ρ - плотность вероятности, а $v = L/mr$ - скорость движения по орбите. Таким образом, рассматриваемое нами состояние представляет собой кольцевой ток, циркулирующий вокруг ядра, и по своей структуре напоминает кольцо Сатурна. Движение вокруг ядра хорошо локализованного пакета получится, если мы рассмотрим суперпозицию большого числа со-

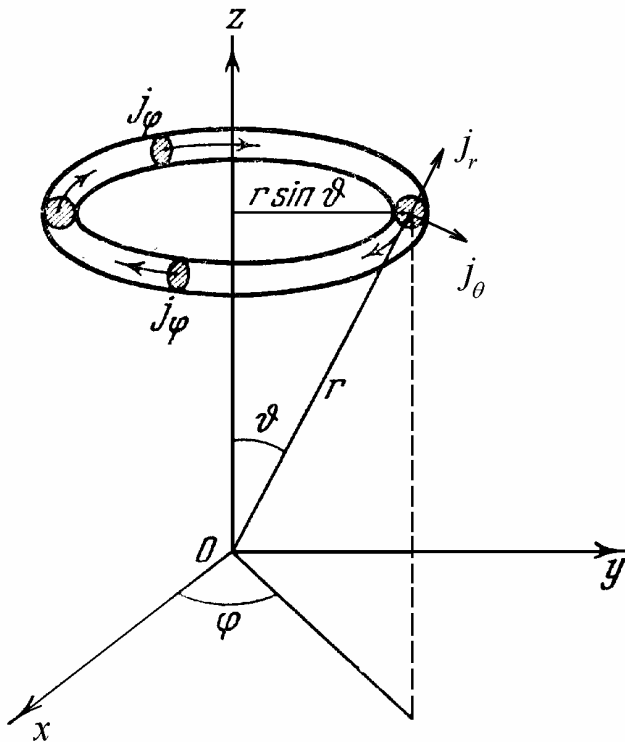


Рис.7.7. К вычислению плотности тока вероятности в атоме.

мое нами состояние представляет собой кольцевой ток, циркулирующий вокруг ядра, и по своей структуре напоминает кольцо Сатурна. Движение вокруг ядра хорошо локализованного пакета получится, если мы рассмотрим суперпозицию большого числа со-

⁵ Здесь во избежание путаницы в обозначениях магнитное квантовое число обозначено как m_ℓ .

стояний с различными значениями n и ℓ , но такими, что все они удовлетворяют соотношению $\ell \sim n \gg 1$. То есть классическая картина движения получается для волнового пакета, образованного из большого числа стационарных состояний с высокими квантовыми числами.

Отметим, что самыми «неклассическими» являются s -состояния электрона в атоме, то есть состояния с нулевым значением орбитального момента. Действительно, с классической точки зрения в таких состояниях траектория электрона в атоме является отрезком прямой и проходит через точку сингулярности потенциала. В рамках квантовой теории соотношение неопределенностей не допускает существование траектории электрона в атоме, и в состоянии с нулевым орбитальным моментом электрон описывается сферически симметричной волновой функцией, локализованной вблизи притягивающего центра, и характеризующейся нулевым значением вектора плотности тока вероятности.

В заключение этого раздела обсудим еще вопрос: почему модель Бора, основанная на представлениях классической физики (движение электрона по заданной траектории с точно определенными значениями координаты и скорости в любой момент времени) и не имеющая, казалось бы, ничего общего с квантовомеханической теорией, базирующейся на уравнении Шредингера, дает, тем не менее, правильное предсказание положения энергетических уровней?

Прежде чем ответить на этот вопрос, рассмотрим следующий приближенный метод решения стационарного уравнения Шредингера.⁶ Рассмотрим одномерное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

Перепишем его в виде

$$-\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} = 2m(E - V(x))\psi(x) = p^2(x)\psi(x). \quad (7.33)$$

Здесь $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$ - «обычный» классический импульс частицы.

Будем искать решение уравнения (7.33) в виде

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \phi(x)\right), \quad (7.34)$$

где $\phi(x)$ - некоторая новая неизвестная функция. Подставляя представление (7.34) в уравнение (7.33), получим

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 - i\hbar \frac{d^2\phi}{dx^2} = p^2(x). \quad (7.35)$$

Переход к классическому пределу предполагает малость второго слагаемого в левой части уравнения (7.35). В этом случае имеем

$$d\phi/dx = p(x),$$

откуда

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right). \quad (7.36)$$

В случае, если движение частицы носит периодический характер, в силу однозначности определения волновой функции $\psi(x)$ имеем

⁶ Фактически обсуждаемый метод представляет собой так называемое квазиклассическое приближение в квантовой механике.

$$\oint p(x)dx = 2\pi n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.37)$$

Покажем, что соотношение (7.37) в случае движения по круговой орбите эквивалентно квантовому условию Бора. Действительно, при движении по круговой орбите (см. рис.7.8)

$$p = mv = \text{const}, \quad dx = r d\varphi.$$

Поэтому

$$\oint p(x)dx = mvr \oint d\varphi = 2\pi mvr,$$

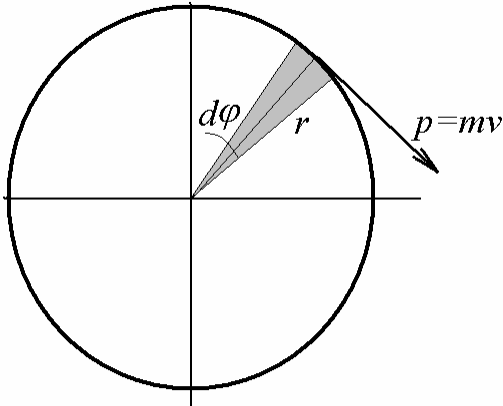


Рис.7.8.

откуда получаем $mvr = n\hbar$, т.е. боровское условие квантования момента количества движения.

В общем случае трехмерного движения аналогичным образом легко получить

$$\oint p_i dq_i = 2\pi n_i \hbar, \quad (7.38)$$

где q_i - обобщенные координаты, соответствующие обобщенному импульсу p_i ($i = 1, 2, 3$). Соотношения (7.38) известны как квазиклассические условия квантования Бора – Зоммерфельда и были получены А.Зоммерфельдом еще до создания квантовой теории, на основе модели атома Бора.

Условия квантования Бора – Зоммерфельда позволяют легко обобщить модель атома Бора на случай эллиптических орбит. Действительно, выбрав систему координат так, чтобы орбита электрона находилась в плоскости $z = 0$, запишем условия квантования Бора – Зоммерфельда в виде

$$\oint p_r dr = 2\pi n_r \hbar, \quad (7.39)$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi n_\varphi \hbar, \quad (7.40)$$

где $p_r = m\dot{r}$ и $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$ - радиальная и азимутальная проекции обобщенного импульса, n_r и n_φ - соответствующие им радиальное и азимутальное квантовые числа. Так как в центральном поле $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} = \text{const}$ (закон сохранения момента количества движения), то из условия (7.40) получаем:

$$p_\varphi = n_\varphi \hbar, \quad n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$$

т.е. условие квантования момента количества движения. Тогда можно показать, что квантовое условие для радиальной компоненты импульса (7.39) дает выражение для энергии

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}, \quad (7.41)$$

где $n = n_r + n_\varphi$. При этом значения радиального квантового числа n_r пробегают набор значений $n_r = 0, 1, 2, \dots$, причем случай $n_r = 0$ соответствует круговой орбите.

Сопоставляя полученное выражение (7.41) с квантовомеханическим результатом (7.21) замечаем, что в отличие от модели Бора – Зоммерфельда в квантовой теории существуют состояния с нулевым значением орбитального момента, что в принципе невозможно в классической задаче о движении электрона в кулоновском поле.

В заключение этого раздела остановимся на понятии «круговой» орбиты в квантовой механике. Как видно, в рамках модели Бора – Зоммерфельда существует целый набор орбит с одинаковой энергией (одинаковым значением главного квантового числа), но различными значениями орбитального момента (азимутального квантового числа). Случаю круговой орбиты соответствует состояние с максимальным значением величины момента импульса. Аналогично, в квантовомеханической теории атома водорода круговой орбите соответствует состояние с максимальным ℓ , т.е. $\ell = n - 1$. «Круговой» орбитой в квантовой теории следует считать ту, для которой дисперсия радиальной координаты является минимальной. Эту величину можно вычислить как

$$D_r = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2,$$

где

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^4 R_{n\ell}^2(r) dr, \quad \langle r \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n\ell}^2(r) dr. \quad (7.42)$$

Интегралы (7.42) могут быть вычислены аналитически для произвольного состояния $n\ell$:

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} (3n^2 - \ell(\ell + 1)), \quad \langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} (5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1)),$$

Поэтому

$$D_r = \frac{a_0^2}{4Z^2} (n^2(n^2 + 2) - \ell^2(\ell + 1)^2).$$

Очевидно, минимальное значение D_r достигается для $\ell = n - 1$: $D_r = a_0^2 n^2 (2n + 1) / 4Z^2$, а относительная неопределенность радиальной координаты

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{\sqrt{D_r}}{\langle r \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2n + 1}}.$$

Для больших значений n эта неопределенность стремится к нулю, что соответствует движению электрона по классической траектории радиуса $\langle r \rangle$. При этом состояние с максимально возможным значением проекции момента количества движения $m = \ell = n - 1$ характеризуется почти точным определенным направлением вектора \vec{L} в пространстве (см. (7.11)), что еще больше сближает представления о квантовомеханических и классических электронных орбитах. Состояния с $m = \ell = n - 1$ называют циркулярными состояниями. Именно они являются аналогом круговых орбит в классической теории.

Задачи.

- 7.1. Определить средние значения кинетической и потенциальной энергии в основном состоянии атома водорода.
- 7.2. Определить среднее и наиболее вероятное удаление электрона от ядра в атоме водорода, находящемся в состояниях $1s$, $2s$ и $2p$.
- 7.3. Нарисовать радиальные волновые функции и распределения вероятности обнаружить электрон на расстоянии r от ядра в атоме водорода, находящимся в состояниях с главным квантовым числом $n = 4$.
- 7.4. В сферической системе координат электрон в атоме водорода характеризуется волновой функцией $\psi(r, \theta, \varphi) = (\psi_{2,1,1} + \psi_{2,1,-1} + 2\psi_{2,0,0}) / \sqrt{6}$, здесь $\psi_{n,\ell,m}$ - волновая функция стационарного состояния с квантовыми числами n, ℓ, m . Какие, и с

какой вероятностью значения энергии, квадрата момента количества движения и его z – проекции могут быть измерены в этом состоянии?

- 7.5. В начальный (нулевой) момент времени состояние электрона в атоме водорода задано волновой функцией $\psi(\vec{r}) = (\psi_{1s} + \sqrt{2}\psi_{2s})/\sqrt{3}$, здесь ψ_{1s} и ψ_{2s} – волновые функции стационарных состояний. Какие, и с какой вероятностью значения энергии могут быть измерены в этом состоянии? Как зависит от времени распределение плотности вероятности обнаружить частицу в различных точках пространства.

- 7.6. Угловая часть волновой функции некоторой системы в сферических координатах определяется выражением (A – нормировочная константа):

а) $\psi(\theta, \varphi) = A \sin(2\theta) \cos(\varphi)$,

б) $\psi(\theta, \varphi) = A \cos(\theta)(1 + \sin(\theta)\sin(\varphi))$.

Какие значения квадрата момента количества движения и с какой вероятностью могут быть измерены в этом состоянии? Каковы среднее значение и дисперсия величины L^2 ?

- 7.7. Доказать, что в состоянии описываемом сферической функцией $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ средние значения x – и y – проекций орбитального момента равны нулю.

- 7.8. Определить вектор плотности тока вероятности для циркулярного состояния ($m_\ell = \ell$, $\ell = n - 1$) атома водорода. Полученное выражение сравнить с классической величиной электрического тока, создаваемого электроном в атоме водорода, движущимся по круговой орбите.

- 7.9. Найти уровни энергии и волновые функции стационарных s – состояний в сферической сферически симметричной бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме радиуса R .

- 7.10. Определить условие существования хотя бы одного связанного s – состояния частицы в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме радиусом R и глубиной V_0 .

- 7.11. Определить энергетический спектр и волновые функции стационарных состояний трехмерного изотропного гармонического осциллятора $V = m\omega^2 r^2/2$.

- 7.12. Волновая функция частицы массой m , находящейся в трехмерном изотропном гармоническом осцилляторе с частотой ω имеет вид:

а) $\psi(x, y, z) = Ax^2 \exp(-r^2/2a^2)$, б) $\psi(x, y, z) = Ayz \exp(-r^2/2a^2)$,

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$. Определить, какие значения энергии, квадрата момента количества движения и его проекции на ось z могут быть измерены в этих состояниях.

- 7.13. Для частицы, находящейся в центрально-симметричном поле, построить общий вид волновых функций с орбитальным квантовым числом ($\ell = 1$) и единичной проекцией орбитального момента на оси x (и y).

- 7.14. В атоме трития ядро ${}^3_1\text{H}$ испытывает β – распад с образованием ядра ${}^3_2\text{He}$. Определить вероятность того, что образующийся водородоподобный ион гелия будет находиться в основном состоянии. Какова будет вероятность его возбуждения в $2s$ и $2p$ состояния. Указание: Поскольку образующийся при β – распаде электрон является быстрым, изменение заряда можно считать мгновенным.