

Глава 16. Атом водорода в квантовой механике

В этой главе излагается решение уравнения Шредингера в рамках задачи Кеплера. Мы убедимся, что без учёта релятивистских эффектов положение энергетических уровней получается таким же, как и в теории Бора–Зоммерфельда, но определяемая волновой функцией форма орбиталей в квантовой теории отличается от классических траекторий. В случае кулоновского поля существуют аналитические выражения для волновых функций, что позволяет вычислить средние значения физических параметров и, например, получить представление о размерах атома в различных состояниях.

Анализ задачи с позиций квантовой механики позволяет выяснить природу основного состояния любого атома, понять причину сгущения уровней вблизи границы ионизации, а также дать ответ на вопрос о вырождении энергетических уровней. Квантовые числа углового момента, которые определяют структуру волновой функции, необходимы при классификации спектров сложных атомов, для которых аналитическое решение уравнения Шредингера невозможно.

Проблема атома водорода и, в особенности, водородоподобных ионов с большим зарядом ядра, требует учёта релятивистских эффектов. Один из них — зависимость массы электрона от скорости — в главе 13 рассмотрен в классическом приближении. Мы увидели, что при переходе к тяжёлым атомам этот эффект растёт быстро, пропорционально Z^4 , но, тем не менее, остаётся малым вплоть до элементов группы железа. Аналогичными свойствами обладает спин–орбитальное взаимодействие. Его роль заключается в снятии вырождения уровней, характерного для нерелятивистской модели атома. Задача о кулоновском поле имеет аналитическое решение и в релятивистском случае. Но для атомов вплоть до элементов группы железа оба упомянутых эффекта малы по сравнению с электростатическим взаимодействием и могут быть рассмотрены как малые поправки к полученным в этой главе формулам.

16.1 Приведённая масса

Рассмотрим взаимодействие двух заряженных частиц по закону Кулона. С потенциальной энергией (13.3.3) стационарное уравнение Шредингера для волновой функции системы ψ_{sys} имеет вид

$$(1.1) \quad \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi_{\text{sys}}}{\partial \mathbf{r}_e^2} + \frac{\hbar^2}{2m_Z} \frac{\partial^2 \psi_{\text{sys}}}{\partial \mathbf{r}_Z^2} + \left(E_{\text{tot}} + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{\text{sys}} = 0.$$

Здесь \mathbf{r}_e и \mathbf{r}_Z — радиус–векторы, соответственно, электрона и ядра, E_{tot} — полная энергия системы. Введём положение центра инерции частиц

$$(1.2) \quad \mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_Z \mathbf{r}_Z}{m_e + m_Z}$$

и электрона относительно ядра

$$(1.3) \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_Z.$$

Две последние формулы соответствуют определениям (13.2.3) и (13.2.4) классической механики. Выполним замену переменных в операторах дифференцирования в левой части (1.1):

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_e^2} = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \left(\frac{m_e}{m_e + m_z} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_z^2} = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \left(\frac{m_z}{m_e + m_z} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}.$$

Подставив (1.4) в (1.1), приходим к уравнению

$$(1.5) \quad \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_z} \right) \frac{\partial^2 \psi_{\text{sys}}}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{m_e + m_z} \cdot \frac{\partial^2 \psi_{\text{sys}}}{\partial \mathbf{R}^2} + \left(E_{\text{tot}} + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{\text{sys}} = 0.$$

Оно допускает разделение переменных. Представим волновую функцию в виде произведения

$$(1.6) \quad \psi_{\text{sys}} = \psi(\mathbf{r}) \cdot \psi(\mathbf{R}),$$

где первый множитель не зависит от \mathbf{R} , а второй — от \mathbf{r} . Разделим (1.5) на ψ_{sys} и второе слагаемое слева перенесём в правую часть:

$$(1.7) \quad \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_z} \right) \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} + \left(E_{\text{tot}} + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\psi(\mathbf{R})} \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{m_e + m_z} \cdot \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2}.$$

Левая и правая части последнего уравнения зависят от разных переменных, поэтому каждая из них должна быть равна константе. Полная энергия E_{tot} системы складывается из её внутренней энергии E и энергии E_{mc} движения центра масс электрона и ядра:

$$(1.8) \quad E_{\text{tot}} = E + E_{\text{mc}}$$

Уравнение

$$\frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{m_e + m_z} \cdot \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2} + E_{\text{mc}} = 0$$

описывает равномерное прямолинейное движение центра масс, а уравнение

$$(1.9) \quad \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} + \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = 0$$

есть искомое уравнение Шредингера для относительного движения. Как и в классической механике, задача сводится к движению вокруг ядра частицы, занимающей место электрона, но масса её равна приведённой массе системы (13.2.6).

16.2. Новые параметры

В связанном состоянии энергия частицы E , как известно, отрицательна. Вместо неё будем пользоваться «дебройлевским» волновым числом:

$$(2.1) \quad k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Введём масштаб длины

$$(2.2) \quad b = \frac{2Zme^2}{\hbar^2} = \frac{2Z}{a_0} \frac{m}{m_e}.$$

Напомним, что a_0 — боровский радиус (1.2.7). В этих обозначениях уравнение (1.9) приобретает следующий вид:

$$(2.3) \quad \Delta\psi + \left(-k^2 + \frac{b}{r}\right)\psi = 0$$

Удобно перейти к сферическим координатам, в которых оператор Лапласа равен сумме

$$(2.4) \quad \Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi},$$

где слагаемые

$$(2.5) \quad \begin{cases} \Delta_r &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \\ \Delta_{\theta,\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \end{cases}$$

называются, соответственно, «радиальным» и «угловым» лапласианом. Напомним, что угловой лапласиан, согласно (12.5.1), с точностью до знака равен оператору квадрата момента количества движения \mathbf{I}^2 . Перейдём к решению задачи.

16.3. Разделение сферических переменных

Покажем, что в сферических координатах задача допускает дальнейшее разделение переменных. Волновую функцию ищем в виде произведения

$$(3.1) \quad \psi(\mathbf{r}) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi).$$

Подставим (3.1) в (2.3), разделим полученное уравнение на $\psi(\mathbf{r})$ и перенесём в правую часть слагаемое с оператором, действующим на угловые переменные:

$$r^2 \left[\frac{\Delta_r R}{R} - k^2 + \frac{b}{r} \right] = -\frac{\Delta_{\theta,\varphi} Y}{Y}.$$

Слева и справа от знака равенства стоят функции от разных аргументов. Следовательно, обе они равны одной и той же константе:

$$(3.2) \quad r^2 \left[\frac{\Delta_r R}{R} - k^2 + \frac{b}{r} \right] = \lambda$$

$$(3.3) \quad -\frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y}{Y} = \lambda$$

Уравнение (3.3) совпадает с (12.5.3) и, таким образом, представляет собой задачу на собственные значения квадрата момента. Согласно (12.5.5) и (12.6.2), она имеет ограниченное и однозначное решение

$$Y = Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

только при

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Подставляя это значение λ в (3.2), получим обыкновенное дифференциальное уравнение для радиальной части волновой функции:

$$(3.4) \quad \Delta_r R + \left[-k^2 + \frac{b}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Прежде, чем приступить к его решению, проведём качественные исследования некоторых свойств радиального движения.

16.4. Свойства движения в кулоновском поле

Наличие основного состояния и сгущение уровней вблизи границы ионизации — оба этих свойства кулоновского поля являются следствием соотношения неопределённостей.

Рассмотрим волновую функцию электрона, локализованного внутри малой сферы радиуса r_0 . Неопределённость в значениях его координат приблизительно равна r_0 , неопределённость в значении импульса, соответственно, порядка \hbar/r_0 , а среднее значение кинетической энергии T составляет \hbar^2/mr_0^2 . Полная энергия, равная сумме

$$(4.1) \quad E = T + U \sim \frac{\hbar^2}{mr_0^2} - \frac{Ze^2}{r_0},$$

не может неограниченно убывать по мере уменьшения r_0 . Следовательно, дискретный спектр начинается с некоторого отрицательного конечного значения. Иными словами, в кулоновском поле имеется основное состояние.

Этот результат отличается от движения в потенциальной яме бесконечной глубины, где отрицательная энергия дискретных уровней неограниченно растёт по абсолютной величине. Различие обусловлено степенью крутизны потенциальной функции. Если в (4.1) вместо кулоновского потенциала подставить, например

$$U \sim r^{-\alpha}$$

с достаточно большим показателем степени,

$$\alpha > 2,$$

то энергия E при уменьшении r_0 становится отрицательной, неограниченно увеличиваясь по абсолютной величине. Но если средняя энергия может принимать такие значения, то это означает, что существуют сколь угодно глубокие уровни. Потенциальная яма имеет стенки, более крутые, чем любая степенная функция, следовательно, её уровни энергии действительно не должны иметь нижней границы.

Ещё раз обратим внимание на то, что существование основного состояния атома является чисто квантовым явлением. В классической механике при равном нулю моменте обязательно имеет место падение электрона на ядро.

Теперь исследуем характер энергетического спектра электрона, находящегося на больших расстояниях от ядра. Рассмотрим волновой пакет, «заполняющий» шаровой слой большого радиуса r_0 и толщины $\Delta r \ll r_0$. Тогда порядок величины кинетической энергии будет $\hbar^2/m(\Delta r)^2$. Теперь увеличиваем r_0 и, пропорционально ему, Δr_0 . Для электрона в кулоновском потенциале при достаточно больших значениях r_0 сумма

$$(4.2) \quad \frac{\hbar^2}{m(\Delta r_0)^2} - \frac{Ze^2}{r_0}$$

станет отрицательной. Таким образом, существуют стационарные состояния с отрицательной энергией, в которых частица может находиться на больших расстояниях от ядра. Но это означает, что существуют сколь угодно малые по абсолютной величине уровни энергии. Иными словами, дискретный спектр содержит бесконечно много уровней, сгущающихся к границе ионизации. Снова мы видим кардинальное отличие от решения задачи о потенциальной яме. Причина та же: большая крутизна потенциальной функции. Из (4.2) легко убедиться, что в случае $\alpha > 2$ никакого сгущения уровней ожидать не приходится.

По сути дела, мы убедились, что у каждой атомной системы есть основное состояние с конечным значением энергии, и её уровни сгущаются по мере приближения к границе ионизации. Оба эти заключения следуют из того, что потенциальная функция любого иона и атома близка к закону Кулона как вблизи ядра, так и на очень больших расстояниях от него. Вблизи ядра можно пренебречь влиянием электронов, и потенциальную энергию (отрицательную) описывает формула Ze^2/r . Вдали от него справедлива изложенная в разделе 13.8 модель атомного остатка. Потенциальная энергия оптического электрона в этой модели также описывается законом Кулона и пропорциональна отношению $(Z - N + 1)e^2/r$, где N — число электронов в ионе или атоме.

16.5. Эффективный потенциал

Покажем, что решение радиальной части (3.4) волнового уравнения не имеет вырождения. На время вернёмся к обозначениям первого раздела. Вынесем за скобки множитель $2m/\hbar^2$ и с учётом (2.1) и (2.2) получим:

$$(5.1) \quad \Delta_r R + \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R = 0$$

Подстановкой

$$(5.2) \quad R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$$

(5.1) приводится к виду

$$(5.3) \quad \frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] \chi = 0.$$

Последнее уравнение описывает одномерное движение в поле с потенциальной энергией

$$(5.4) \quad U_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}.$$

На первом месте здесь стоит потенциальная энергия электрона. Числитель второго слагаемого равен собственному значению квадрата момента. В связи с этим величину

$$(5.5) \quad U_{\text{cf}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

в квантовой теории, как и в классической механике, принято называть «центробежным потенциалом», а сумму (5.4) — «эффективным потенциалом». Профиль эффективного потенциала схематически изображён на рис.16.5.1.

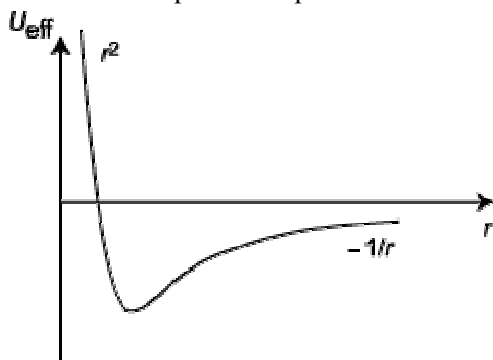


Рис.16.5.1. Эффективный потенциал
кеплеровой задачи для
радиального движения.

На больших расстояниях от ядра превалирует кулоновский потенциал, а на малых — центробежный. Поэтому эффективный потенциал имеет минимум. Его зависимость от r напоминает яму конечной глубины, но в отличие от ямы здесь пологие края.

Уравнение (5.3) показывает, что задача о радиальном движении в кулоновском поле сводится к задаче об одномерном движении в области, ограниченной с одной стороны. Как показано во втором разделе девятой главы, ограниченное одномерное движение является невырожденным. Отсюда следует заключение об отсутствии вырождения по радиальной координате и в случае кулоновского поля. Таким образом, вырождение волновой функции кулоновского поля обусловлено исключительно её угловой частью.

Перейдём к определению энергетических уровней, поставив условие ограниченности волновой функции.

16.6. Вычисление радиальной части волновой функции

Раскроем радиальную часть лапласиана Δ_r :

$$\Delta_r R = R'' + \frac{2}{r} R'.$$

Подставив полученное выражение в (3.4), приходим к уравнению

$$(6.1) \quad R'' + \frac{2}{r} R' + \left[-k^2 + \frac{b}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Его, как и уравнение, описывающее линейный осциллятор, решаем методом разложения в ряд с предварительным выделением особых точек.

Особые точки

В рассматриваемой здесь задаче присутствуют две особенности: бесконечно удалённая точка $r \rightarrow \infty$ и начало координат $r = 0$. Введём обозначения R_∞ для волновой функции на больших расстояниях от ядра и R_0 — вблизи него. Для выяснения зависимости $R_\infty(r)$ опустим в (6.1) все слагаемые, содержащиеся в знаменателе r . Получающееся в результате уравнение

$$R_\infty'' - k^2 R_\infty = 0$$

имеет решение

$$R_\infty = C_{\infty 1} \cdot e^{-kr} + C_{\infty 2} \cdot e^{kr}.$$

Из условия ограниченности волновой функции вытекает требование

$$C_{\infty 2} = 0$$

и окончательно приходим к результату

$$(6.2) \quad R_\infty = C_{\infty 1} \cdot e^{-kr}$$

Поведение волновой функции вблизи ядра определяется как раз теми слагаемыми, которые мы опустили при поиске R_∞ . Предположим, что орбитальный момент отличен от нуля: $l > 0$. Тогда в квадратных скобках (6.1) можно пренебречь первым и вторым членами по сравнению с центробежным потенциалом:

$$(6.3) \quad R_0'' + \frac{2}{r} R_0' - \frac{l(l+1)}{r^2} R_0 = 0.$$

Решение последнего уравнения ищем в виде степенной функции

$$(6.4) \quad R_0 = Cr^\mu,$$

для которой надо найти значение показателя степени μ . После подстановки (6.4) в (6.3) приходим к квадратному уравнению для μ :

$$\mu(\mu+1) = l(l+1),$$

два корня которого равны:

$$\mu_1 = l, \quad \mu_2 = -(l+1).$$

Таким образом, решением уравнения (6.3) является линейная комбинация

$$R_0 = C_{01} \cdot r^l + C_{02} \cdot r^{-(l+1)}.$$

Из требования ограниченности волновой функции следует

$$C_{02} = 0.$$

Окончательно:

$$(6.5) \quad R_0 = C_{01} r^l.$$

В случае $l = 0$ уравнение (6.3) имеет решение

$$R_0 = \text{const},$$

что формально не противоречит (6.5).

Итак, формулы (6.2) и (6.5) описывают поведение волновой функции, соответственно, в бесконечно удалённой точке и вблизи начала координат.

Разложение в ряд

Решение для произвольного диапазона радиальной координаты будем искать в виде

$$(6.6) \quad R(r) = R_0(r) \cdot f(r) \cdot R_\infty(r) = r^l \cdot f(r) \cdot e^{-kr},$$

причём константы C_{01} и $C_{\infty 1}$ из (6.5) и (6.2) включены в искомую функцию $f(r)$. Её мы представляем в виде ряда

$$(6.7) \quad f(r) = \sum_{\nu} A_{\nu} r^{\nu}.$$

Запишем выражение для радиальной функции:

$$(6.8) \quad R(r) = e^{-kr} \sum_{\nu} A_{\nu} r^{\nu+l}.$$

Исключим из исходного уравнения (6.1) слагаемое с первой производной. Для этого выполним замену переменной:

$$(6.9) \quad R(r) = P(r)/r.$$

Функция $P(r)$ может быть разложена в ряд аналогично (6.8):

$$(6.10a) \quad P(r) = e^{-kr} \cdot F(r),$$

$$(6.10b) \quad F(r) = \sum_{\nu} A_{\nu} r^{\nu+l+1}.$$

Оператор Лапласа, применённый к функции $P(r)$, содержит только вторую производную:

$$(6.11) \quad \Delta_r R = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dP}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (rP' - P) = \frac{P''}{r}.$$

Теперь перепишем уравнение (6.1) в виде:

$$(6.12) \quad P'' + \left[-k^2 + \frac{b}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P = 0.$$

Подставив в него $P(r)$ из (6.10a), получим уравнение для функции $F(r)$:

$$(6.13) \quad F'' - 2kF' + \left[\frac{b}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] F = 0.$$

Дважды дифференцируя ряд (6.10b):

$$F' = \sum_{\nu} (\nu + l + 1) A_{\nu} r^{\nu+l}$$

$$F'' = \sum_{\nu} (\nu + l + 1)(\nu + l) A_{\nu} r^{\nu+l-1}$$

и подставляя его в (6.13), получим бесконечную систему уравнений для коэффициентов разложения:

$$(6.14) \quad \sum_{\nu} (\nu + l + 1)(\nu + l) A_{\nu} r^{\nu+l-1} - 2k \cdot \sum_{\nu} (\nu + l + 1) A_{\nu} r^{\nu+l} +$$

$$+ b \cdot \sum_{\nu} A_{\nu} r^{\nu+l} - l(l+1) \cdot \sum_{\nu} A_{\nu} r^{\nu+l-1} = 0.$$

Увеличим на единицу индекс суммирования в первом и последнем членах суммы, после чего вынесем за скобки общий множитель $r^{\nu+l}$:

$$(6.15) \quad \sum_{\nu} \left\{ \left[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1) \right] A_{\nu+1} - \right.$$

$$\left. - \left[2k(\nu + l + 1) - b \right] A_{\nu} \right\} r^{\nu+l} = 0$$

Поскольку последнее равенство выполняется при произвольных значениях переменной r , коэффициенты при всех степенях $r^{\nu+l}$ должны быть равны нулю. Отсюда следует рекуррентное соотношение:

$$(6.16) \quad \frac{A_{\nu+1}}{A_{\nu}} = \frac{2k(\nu + l + 1) - b}{(\nu + l + 1)(\nu + l + 2) - l(l+1)}.$$

Задав значение A_0 , мы можем вычислить коэффициент разложения с любым номером.

Только конечная сумма даёт ограниченное решение

Покажем, что, как и в случае линейного осциллятора (глава 11), условию ограниченности волновой функции $R(r)$ удовлетворяет только конечная сумма, но не бесконечный ряд. Для этого достаточно убедиться, что такой ряд растёт быстрее, чем e^{kr} . В самом деле, при неограниченном возрастании номера ν отношение коэффициентов ряда (6.16) стремится к пределу

$$(6.17) \quad \frac{A_{\nu+1}}{A_{\nu}} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{2k}{\nu}.$$

А в разложении экспоненты:

$$e^{kr} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{v!} (kr)^v = \sum_v B_v r^v, \quad B_v = \frac{k^v}{v!}$$

отношение коэффициентов равно

$$(6.18) \quad \frac{B_{v+1}}{B_v} = \frac{k}{v+1} \xrightarrow{v \rightarrow \infty} \frac{k}{v}.$$

Сравнение (6.17) и (6.18) показывает, что в случае бесконечного ряда волновая функция $R(r)$ не стремится к нулю при неограниченном удалении от ядра. Физический смысл имеет только решение уравнения (6.13) в виде конечной суммы.

Условие квантования энергии

В конечной сумме существует номер $v = n_r$ такой, что

$$(6.19) \quad A_{n_r} \neq 0, \quad A_{n_r+1} = 0.$$

Параметр n_r называется *радиальным* квантовым числом. Он аналогичен введённой в предыдущей главе величине n_r и, как мы увидим ниже, принимает тот же ряд значений (15.1.23). Согласно (6.16) и (6.19), решение существует только в том случае, если k удовлетворяет условию

$$2k(n_r + l + 1) - b = 0.$$

Таким образом, волновое число электрона квантуется: оно определяется линейной комбинацией

$$(6.20) \quad n = n_r + l + 1,$$

называемой *главным квантовым числом*. Снова прослеживается аналогия с классической моделью атома: (6.20) получается из (15.1.11) заменой n_ϕ на $l + 1$. Эта замена обусловлена принципиально разной интерпретацией состояний с равным нулю моментом в квантовой теории и классической механике. Выпишем в явной форме правило квантования волнового числа:

$$(6.21) \quad k = k_n = \frac{b}{2n} = \frac{Z}{na_0}.$$

Из соотношений (2.1) и (6.21) получим условие квантования энергии:

$$E = E_n = -\frac{(\hbar k_n)^2}{2m} = -\frac{1}{2m} \left(\frac{Z\hbar}{na_0} \right)^2 = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

или, вспоминая определение ридберга (13.5.3):

$$(6.22) \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Эта формула даёт *собственные значения* нашей задачи. *Собственные функции* (волновые функции) зависят от трёх координат (r, θ, φ) и трёх параметров (n, l, m):

$$(6.23) \quad \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где Y_{lm} — угловая часть волновой функции, а R_{nl} — радиальный множитель, равный

$$(6.24) \quad R_{nl}(r) = \exp(-k_n r) \cdot r^l \cdot \sum_{\nu=0}^{n-l-1} A_{\nu}^{(n)} r^{\nu}$$

Коэффициенты суммы связаны друг с другом рекуррентным соотношением

$$(6.25) \quad \frac{A_{\nu+1}^{(n)}}{A_{\nu}^{(n)}} = 2k_n \frac{\nu - n_r}{(\nu + l + 1)(\nu + l + 2) - l(l + 1)}.$$

Сумма в (6.24) является знакопеременной. В этом легко убедиться, заметив, что числитель дроби (6.25) имеет отрицательный знак.

К радиальной волновой функции применима осцилляционная теорема, о которой шла речь в разделе 9.3. Число узлов функции R_{nl} равно квантовому числу n_r .

Уточним диапазон изменения квантовых чисел n , n_r и l . Согласно (12.1), параметр l должен быть неотрицательным. Нумерация слагаемых под знаком суммы в (6.24) начинается с нуля, поэтому n_r принимает целые значения:

$$n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Энергетический уровень однозначно определяется главным квантовым числом n . Из (6.20) следует, что *при заданном значении n* орбитальное квантовое число может быть равно одному из чисел ряда:

$$(6.26) \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Если в (6.20) равны нулю оба параметра: n_r и l , — то n равно единице. Остальным парам чисел соответствуют большие значения n . Итак:

$$(6.27) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Обратим внимание на то, что орбитальное квантовое число выпало из окончательного результата (6.22), хотя в уравнении Шредингера (6.1) оно присутствует. Этот факт является следствием особо высокой степени симметрии кулоновского поля — более высокой, чем просто поле с центральной симметрией. В общем случае центрально-симметричного поля, потенциал которого падает по закону, отличному от $1/r$, энергия зависит от квантового числа l .

Нормированная волновая функция

Разложение (6.23) волновой функции на множители, каждый из которых зависит либо от радиальной, либо от угловых координат, позволяет разбить общее условие нормировки

$$\int |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\mathbf{r} = 1$$

на два: по радиальной координате

$$(6.28) \quad \int_0^{\infty} R_{nl}^2 r^2 dr = 1$$

и по угловым:

$$(6.29) \quad \int_{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1.$$

Для справочных целей выпишем полные выражения для нормированных волновых функций. Сумма в (6.24) с рекуррентным соотношением (6.25) для коэффициентов может быть выражена через так называемую *гипергеометрическую функцию*. Радиальная часть волновой функции с учётом условия нормировки равна

$$(6.30) \quad R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n}} (2k_n)^{3/2} \exp(-k_n r) (2k_n r)^l \times \\ \times F(-n_r, 2l+2, 2k_n r).$$

Здесь F — вырожденная (конфлюэнтная) гипергеометрическая функция (функция Куммера):

$$(6.31) \quad F(\alpha, \beta, z) = 1 + \frac{\alpha z}{\beta 1!} + \frac{\alpha(\alpha+1) z^2}{\beta(\beta+1) 2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2) z^3}{\beta(\beta+1)(\beta+2) 3!} + \dots,$$

которая сходится при всех конечных z ; параметр α произволен, а β предполагается не равным нулю или целому отрицательному числу. Если α есть целое отрицательное число (или нуль), то $F(\alpha, \beta, z)$ сводится к полиному степени $|\alpha|$. Радиальные волновые функции выражаются также через обобщённые полиномы Лагерра L_n^m :

$$(6.32) \quad R_{nl}(r) = - \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 2n}} (2k_n)^{3/2} e^{-k_n r} (2k_n r)^l L_{n+l}^{2l+1}(2k_n r), \\ L_n^m(x) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^x \cdot x^{-m} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} (e^{-x} x^n).$$

Угловая часть волновой функции описана в разделе (12.6).

В литературе можно увидеть различные формулы для волновой функции в кулоновском поле. Они отличаются друг от друга комплексной константой, квадрат модуля которой равен единице. Это различие не является существенным, так как в любом физическом эксперименте измеряется вероятность обнаружения частицы, равная именно квадрату модуля волновой функции.

Заметим, что размерность волновой функции равна $\text{см}^{-d/2}$, где d — размерность задачи. В нашем случае размерным множителем в (6.30) является комбинация $(2k_n)^{3/2}$. Остальные множители — безразмерны, включая сферическую функцию $Y_{l,m}$.

16.7 Статистический вес энергетического уровня

Соберём воедино основные результаты, полученные в этой главе. Уровни электрона с отрицательной энергией в кулоновском поле квантуются:

$$(6.22) \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

причём энергия зависит только от главного квантового числа n . Квадрат модуля момента определяется орбитальным квантовым числом l , которое при заданном уровне энергии может принимать n разных значений:

$$(6.26) \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Напомним (раздел 13.5), что для краткости l часто называют абсолютной величиной момента. Существует специальная система обозначений для состояний с определённым значением l :

Табл. 16.7.1. Обозначения состояний с определёнными значениями l .

Значение l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>x</i>	<i>y</i>

Проекция вектора момента на одно из направлений (обычно обозначаемого z) пропорциональна магнитному квантовому числу m . При фиксированном значении l оно может принять одно из $2l+1$ -го значений:

$$m = \underbrace{-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l}_{2l+1}.$$

Итак, волновая функция определяется тремя квантовыми числами: n , l и m , — в то время как энергия уровня только одним из них — n . Следовательно, в кулоновском поле существуют разные состояния, которым отвечает один и тот же уровень энергии. Иными словами, имеет место вырождение энергетических уровней. В пятом разделе мы показали, что радиальное движение не вырождено, следовательно, всё вырождение обусловлено угловой частью волновой функции. Статистический вес $g(l)$ состояния с определённым значением l равен числу разных значений проекции момента на одну из осей:

$$(7.1) \quad g(l) = 2l + 1.$$

Отличительным свойством кулоновского поля является вырождение по абсолютной величине углового момента.

Вычислим статистический вес $g(n)$ энергетического уровня в кулоновском поле. Он складывается из весов отдельных l -состояний:

$$g_{\text{Coul}}(n) = \sum_{l=0}^{n-1} g(l).$$

Подставляя сюда (7.1) и вычисляя сумму арифметической прогрессии, получаем

$$(7.2) \quad g_{\text{Coul}}(n) = n^2.$$

Это статистический вес электрона в кулоновском поле, но, строго говоря, ещё не вес атома водорода. В случае реального атома необходимо учесть ещё вырождение по спиновой переменной, которую мы здесь не рассматривали. Для справки приведём окончательный результат для атома водорода и водородоподобного иона:

$$(7.3) \quad g_n(n) = 2n^2.$$

Множитель 2 перед n^2 отвечает двум возможным ориентациям спина электрона.

16.8 Два взгляда на форму орбиты

Выше мы дважды решили задачу об атоме водорода: методом Бора–Зоммерфельда и методом Шредингера. В обоих случаях присутствуют квантовые числа, описывающие момент вращения: n_ϕ — в модели Бора–Зоммерфельда и l — в уравнении Шредингера. Величина l меняется в диапазоне от нуля до $n-1$, а n_ϕ — от единицы до n . Принципиальным отличием является то, что в квантовой теории орбитальный момент может принимать нулевое значение, что объясняется принципом неопределёностей Гейзенберга. Величина n_ϕ определяет форму орбиты электрона: самые вытянутые орбиты отвечают значению $n_\phi = 1$, в то время, как для круговых орбит $n_\phi = n$. Сказанное иллюстрирует рис. 15.1.2 раздела 15.1.

Иная ситуация в квантовой теории: нулевому моменту соответствует изотропная волновая функция, а по мере увеличения l угловая зависимость $\Theta(\theta)$ постепенно усложняется. На рис.16.8.1 приведены полярные графики плотности вероятности $\Theta^2(\theta)$ для трёх значений $l = 0, 1, 2$.

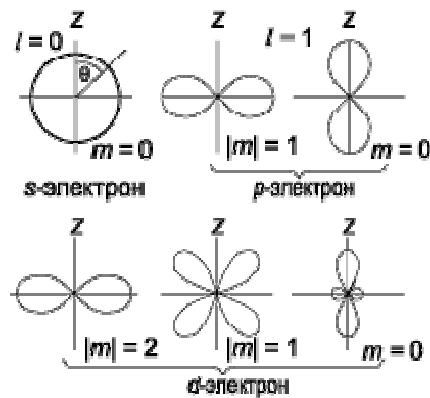


Рис.16.8.1. Угловая зависимость плотности вероятности.

Хорошо видно отличие от классических орбит электрона.

Вероятность обнаружить электрон в единичном объёме пространства

$$(8.1) \quad W(r, \theta, \varphi) d\mathbf{r} = R_{nl}^2 r^2 dr |Y_{lm}|^2 d\Omega,$$

как и волновая функция, распадается на радиальный и угловой множители. Проинтегрировав (8.1) по всем направлениям, получим вероятность найти электрон в шаровом слое между сферами радиуса r и $r + dr$:

$$W_{nl}(r) dr = R_{nl}^2 r^2$$

Рассмотрим круговую орбиту, ей соответствует $n_\phi = n$, $l = n-1$ и $n_r = 0$. Радиальная волновая функция в этом случае не имеет узлов

$$R_{n,n-1} \sim \exp(-k_n \cdot r) \cdot r^{n-1}$$

и ей соответствует вероятность

$$W_{n,n-1} \sim \exp(-2k_n r) \cdot r^{2n}.$$

Максимум этой функции приходится на

$$r_n = \frac{n}{k_n}.$$

Подставляя сюда выражение (6.21) для k_n , получаем

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0$$

то есть, боровский радиус n -й орбиты. На рис.16.8.2 приведены профили вероятности $W(r)$ для отдельных квантовых состояний.

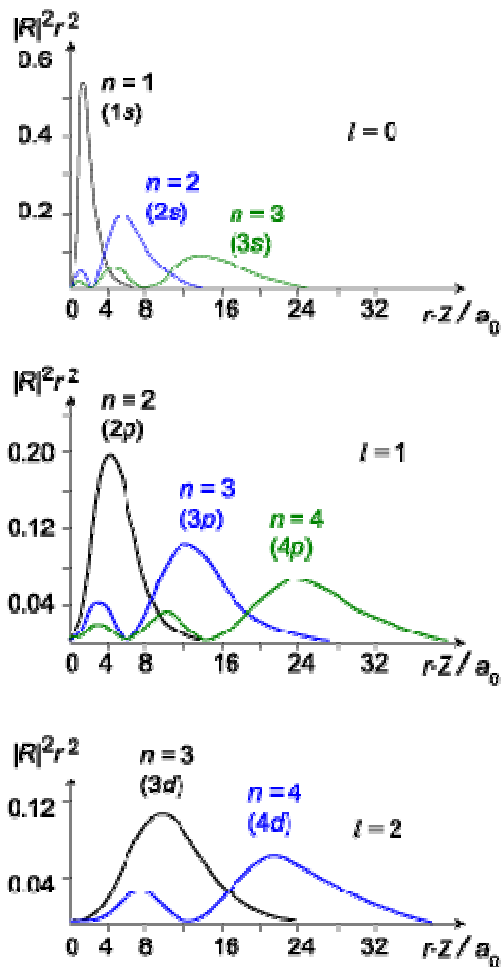


Рис.16.8.2. Радиальная зависимость плотности вероятности.

Число касаний горизонтальной оси графиком плотности вероятности в каждом случае равно n_r . У состояний $1s$, $2p$ и $3d$, где осцилляции отсутствуют, заметно удаление электрона от ядра по мере увеличения момента вращения.

Итак, расчёты, основанные на рецептах квантовой теории, подтверждают выводы классической механики по вопросу о положении энергетических уровней. Принципиально новым достижением квантового подхода является понятие волновой функции. Аппарат волновых функций позволяет вычислять *матричные элементы* всех операторов. Посредством матричных элементов выражаются все релятивистские поправки, отражающие влияние таких физических

факторов, как зависимость массы электрона от скорости, спин–орбитальное взаимодействие, а также взаимодействие иона или атома с полем излучения.

Матричные элементы атома водорода и водородоподобных ионов вычисляются аналитически. Возможности аналитического подхода к другим атомным системам более ограничены. Но, пользуясь решениями для водородоподобных систем, для каждого сложного атома можно составить схему уровней, правильно отражающую роль различных типов взаимодействия.