Лекция 11

Спектр атома водорода / также другие водородоподобные атомы

H $(p^+ e^-)$ $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$ поскольку $\frac{m_e}{m_p} \sim \frac{1}{2000}$

$U(r) = -\frac{e^2}{r}$ – поле Кулона

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]\chi = 0$$ ← радиальное У.Ш.

Из параметров задачи составим величины размерности:

расстояния $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \cdot 10^{-8}$ см

энергии

$E_0 = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6$ eV – называется Ридберг

тогда $\rho \equiv \frac{r}{a_B}$ $E = -E_0 \varepsilon$ ← минус поскольку энергия связан. состояния отрицательна

$$\Rightarrow \frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \left[-\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\chi = 0$$

Как ведёт себя решение при $\rho \to 0$ и $\rho \to \infty$?

а) $\rho \to \infty$ $\chi'' - \varepsilon\chi = 0 \Rightarrow \chi \sim e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho}$ ($\chi \sim e^{+\sqrt{\varepsilon}\rho}$ не подходит, мы ищем связан. состояния с нормир. волновой функцией)

в) $\rho \to 0$ $\chi'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi = 0$ ← ищем решение в виде $\chi \sim \rho^\alpha \Rightarrow \alpha(\alpha-1) = l(l+1)$

$\Rightarrow \alpha = l+1$, $\alpha = -l$

$\chi \sim \rho^{-l}$ – не подходит, поскольку не выполн. условие $\chi(r=0) = 0$.

После определения поведения χ при $r \to 0$ и $r \to \infty$ будет естествен. представить точное решение в виде

$$\chi \equiv \rho^{\ell+1} \cdot e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} \cdot f(\rho)$$

и получаем уравнение на функцию $f(\rho)$

$$f'' + 2\left(\frac{\ell+1}{\rho} - \sqrt{\varepsilon}\right) f' + \frac{2}{\rho}\left(1 - \sqrt{\varepsilon}(\ell+1)\right) f = 0$$

Ищем решение в виде степенного ряда

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \Rightarrow$$

рекуррентное соотношение

$$c_{k+1} = 2\left[\frac{(k+\ell+1)\sqrt{\varepsilon} - 1}{(k+1)(k+2\ell+2)}\right] c_k$$

При $k \to \infty$ $\quad c_{k+1} \approx 2\sqrt{\varepsilon}\,\frac{c_k}{k} \quad \Rightarrow$ при $k \to \infty$ $\quad c_k \sim \frac{(2\sqrt{\varepsilon})^k}{k!}$

и $f(\rho) \approx e^{2\sqrt{\varepsilon}\rho} \quad \Rightarrow \quad \chi \sim \rho^{\ell+1} e^{+\sqrt{\varepsilon}\rho}$ ← χ - расходится при $\rho \to \infty$

Состояния дискретного спектра получаются если ряд обрывается в определённый момент и $f(\rho)$ - полином у которого max. степень ρ^{n_2} где $n_2 = 0, 1, 2, \ldots$

или $\quad c_{k=n_2} \neq 0 \quad$ и $\quad c_{k=n_2+1},\ c_{k=n_2+2}$ и .... $= 0$.

Из рекуррентных соотношений следует

$$(n_2 + \ell + 1)\sqrt{\varepsilon} - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{(n_2+\ell+1)^2}$$

определим $\quad n \equiv n_2 + \ell + 1 \quad$ - главное квантовое число, $n = 1, 2, 3, \ldots$

$$\Rightarrow \quad E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$ - дискретный спектр атома водорода.

Определим кратность вырождения для уровня энергии с главным квантовым числом — n

$l = \{0, 1, \dots, n-1\}$. Для момента l — имеется $2l+1$ — различных значений m.

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \qquad \left(\sum_{l=0}^{n} l = \frac{n(n+1)}{2}\right)$$

Волновые функции связанных состояний

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

условие ортонормированности

$$\int r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi\, \Psi^*_{n',l',m'}(r,\theta,\varphi)\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \delta_{n,n'}\,\delta_{l,l'}\,\delta_{m,m'}$$

$$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$$

$$\hat{H} \quad \hat{l}^2 \quad \hat{l}_z$$

Волновые ф-ции отвечающие различным значениям эрмитового оператора — ортогональны.

Условие ортогональности для радиальных волновых функций для одинаковых угловых моментов имеем

$$\int_0^\infty r^2 dr\, R_{n',l}(r) R_{n,l}(r) = \int_0^\infty dr\, \chi_{n',l}(r)\chi_{n,l}(r) = \delta_{n',n}$$

Выпишем явно первые несколько волн. функций

$n=1$ $\Rightarrow$ $(n_r = 0,\ l = 0)$ S-состоян. $\quad R_{10}(\rho) = 2e^{-\rho}$

$$\int_0^\infty \rho^2 d\rho \cdot \left(2e^{-\rho}\right)^2 = \int_0^\infty \frac{1}{2}(2\rho)^2 d(2\rho)\, e^{-2\rho} = \frac{1}{2}\Gamma(3) = 1$$

$$\int_0^\infty dt\, t^{\alpha-1} e^{-t} = \Gamma(\alpha)$$

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

$$\Rightarrow \quad \Psi_{100}(r,\theta,\varphi) = \frac{e^{-r/a_B}}{\sqrt{\pi a_B^3}} \qquad E = -E_0$$

где Ридберг $E_0 = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$

$n=2$ $\quad \overset{s\text{-сост.}}{(n_r = 1, \ell = 0)}$ и $\overset{p\text{-сост.}}{(n_r = 0, \ell = 1)}$

Ψ_{200} $\qquad \Psi_{21m}$ где $m = (-1, 0, +1)$

$E = -\frac{E_0}{4}$ $\qquad \varepsilon = \frac{1}{4}$ $\qquad R_{21} \sim \rho\, e^{-\rho/2}$

p-состояния: $\quad \Psi_{21m}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{24 a_B^3}} \left(\frac{r}{a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}\, Y_{1m}(\theta,\varphi)$

s-состояние $\quad f(\rho) = c_0 + c_1\rho$

из рекурр. соотношения $\leftarrow \varepsilon = \frac{1}{4}$

$$c_1 = \frac{2(\sqrt{\varepsilon}-1)}{2} c_0 = -\frac{c_0}{2}$$

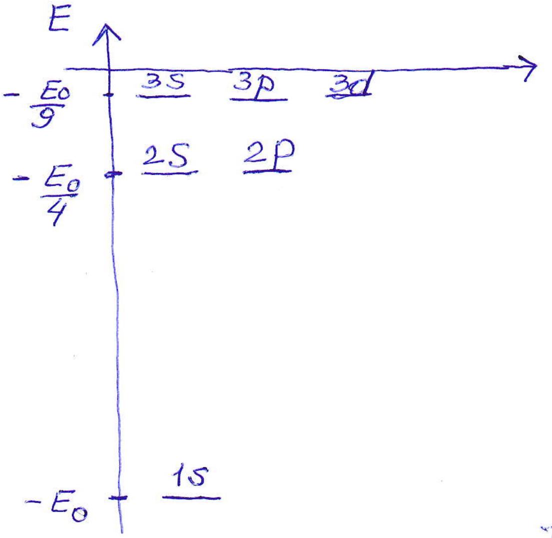
$$R_{20} \sim \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$$

$$\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

$n_r = 1$, в соответст. с осцилляц. теоремой волновая функция имеет один ноль, при $r = 2a_B$

Вид волновой функции $R_{20}(\rho)$ можно было бы также восстановить из условия

$$\int_0^\infty \rho^2 d\rho\, R_{10}(\rho) R_{20}(\rho) = 0.$$



Уровни энергии атома H вырожден., ~~Среди~~ одной энергией, $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$, обладают состояния с моментом $\ell = 0, 1, \dots, n-1$.

Поскольку четность $\to (-1)^\ell$, вырождаются состояния с разной чётн.