

Атомная физика

Лекция 17

М.Ю. Рябикин

канд. физ.-мат. наук, в.н.с. ИПФ РАН

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ВШОПФ

2025

Движение в центрально- симметричном поле

Движение в центрально-симметричном поле

Задача о движении двух взаимодействующих друг с другом частиц в КМ, как и в КЛМ, может быть сведена к задаче об одной частице. Гамильтониан двух частиц, взаимодействующих по закону $U(r)$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(r). \quad (17.1)$$

Введём вместо радиус-векторов частиц \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 новые переменные \mathbf{R} и \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}; \quad (17.2)$$

\mathbf{r} – вектор взаимного расстояния, \mathbf{R} – радиус-вектор центра инерции частиц. \rightarrow

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \quad (17.3)$$

(Δ_R и Δ – операторы Лапласа, соответственно, по компонентам векторов \mathbf{R} и \mathbf{r} ;

$m_1 + m_2$ – полная масса системы; $m_0 = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведённая масса). \rightarrow

Гамильтониан распадается на сумму двух независимых частей. Как мы знаем, в этом случае можно искать ВФ в виде произведения $\varphi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$, где функция $\varphi(\mathbf{R})$ описывает движение центра инерции (как свободное движение частицы с массой $m_1 + m_2$), а $\psi(\mathbf{r})$ описывает относительное движение частиц (как движение частицы с массой m_0 в центрально-симметричном поле $U(r)$).

Собственная функция гамильтониана системы из нескольких невзаимодействующих частей.

Если гамильтониан системы представляет собой сумму двух частей

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (14.12)$$

одна из которых содержит только координаты q_1 , а другая – координаты q_2 (и производные по ним), то собственные функции оператора \hat{H} могут быть представлены в виде произведений собственных функций операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2), \quad (14.13)$$

где $\hat{H}_1\psi_1(q_1) = E_{n_1}\psi_1(q_1)$ и $\hat{H}_2\psi_2(q_2) = E_{n_2}\psi_2(q_2)$, а собственные значения энергии равны суммам собственных значений этих операторов:

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2}. \quad (14.14)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1\psi_2 = (\hat{H}_1\psi_1)\psi_2 + \psi_1(\hat{H}_2\psi_2) = \\ &= E_{n_1}\psi_1\psi_2 + E_{n_2}\psi_1\psi_2 = (E_{n_1} + E_{n_2})\psi_1\psi_2 = (E_{n_1} + E_{n_2})\psi. \end{aligned}$$

Стационарное уравнение Шредингера для частицы в центрально-симметричном поле имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)]\psi = 0 \quad (17.4)$$

(под E понимаем энергию относительного движения частиц). Воспользуемся известным нам выражением для оператора Лапласа в сферических координатах \rightarrow

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)]\psi = 0. \quad (17.5)$$

Введем сюда оператор квадрата момента \rightarrow

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{r^2} \psi \right] + U(r)\psi = E\psi. \quad (17.6)$$

Оператор \hat{I} не зависит от времени. Он, как и любой другой оператор, коммутирует сам с собой. Он также коммутирует и с остальными слагаемыми в гамильтониане в (17.6), т.к. эти слагаемые не содержат угловых переменных. $\rightarrow \hat{I}$ – сохраняющаяся величина. Будем далее рассматривать стационарные состояния с определёнными значениями момента и его z -проекции, характеризующимися квантовыми числами l и m .

Заданием значений l и m определяется угловая зависимость ВФ. → Ищем решение уравнения (17.6) в виде

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (17.7)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферические функции. Поскольку, $\hat{\mathbf{I}}^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$, то для радиальной функции получаем уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (17.8)$$

Это уравнение не содержит значения $l_z = m$, что соответствует известному нам $(2l+1)$ -кратному вырождению уровней по направлению момента.

Будем искать радиальную часть ВФ. Подстановкой

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (17.9)$$

уравнение (17.8) приводится к виду

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (17.10)$$

Если потенциальная энергия $U(r)$ везде конечна, то должна быть конечной во всем пространстве, включая начало координат, также и волновая функция ψ , в том числе и её радиальная часть $R(r)$. $\rightarrow \chi(r)$ должна обращаться в нуль при $r=0$:

$$\chi(0) = 0. \quad (17.11)$$

В действительности это условие сохраняется также и для поля, обращающегося при $r \rightarrow 0$ в бесконечность (Ландау, Лифшиц, т.3, § 35).

Уравнение (17.10) по форме совпадает с уравнением Шредингера для одномерного движения в поле с потенциальной энергией

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (17.12)$$

равной сумме энергии $U(r)$ и слагаемого

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{l(l+1)}{r^2} = \frac{\hbar^2 \mathbf{l}^2}{2m_0 r^2}, \quad (17.13)$$

называемого *центробежной энергией*. \rightarrow Задача о движении в центрально-симметричном поле сводится к задаче об одномерном движении в области, ограниченной с одной стороны (граничное условие при $r=0$).

Атом водорода

Атом водорода содержит один электрон и ядро, представляющее собой протон – частицу, имеющую элементарный положительный заряд $+e$ и массу m_p

$$m_p \approx 1836 m_e. \quad (17.14)$$

Размер ядра примерно на 4 порядка меньше размера атома \rightarrow будем полагать ядро и электрон точечными частицами. Кулоновское взаимодействие между электроном и ядром описывается сферически симметричной функцией потенциальной энергии

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (17.15)$$

где r – расстояние между электроном и ядром.

Как мы знаем, задача двух тел, в том числе задача об атоме водорода, сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой в центральном поле $U(r)$. Функция Гамильтона рассматриваемой системы:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + U(r). \quad (17.16)$$

Здесь m_0 – приведённая масса. (17.14) \rightarrow приведённая масса приближённо равна массе электрона m_e .

Стационарные состояния атома водорода

Заменим величины, входящие в функцию Гамильтона (17.16), на операторы \rightarrow оператор Гамильтона:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta - \frac{e^2}{r}. \quad (17.17)$$

Будем использовать сферическую систему координат. Согласно (17.7), искомая ВФ в этом случае может быть представлена в виде произведения $\psi = R(r) Y(\theta, \varphi)$, где $R(r)$ – радиальная часть, а $Y(\theta, \varphi)$ – угловая часть ВФ.

Подставим потенциал (17.15) в радиальное уравнение (17.8) и преобразуем это уравнение к виду

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0. \quad (17.18)$$

Решение радиального уравнения (17.18) см. в курсах квантовой механики. Ниже приведем основные результаты этого решения.

Вид решения уравнения (17.18) зависит от знака энергии E электрона. При положительных значениях ($E > 0$) спектр энергии непрерывный (\rightarrow инфинитное движение), при отрицательных ($E < 0$) – дискретный (\rightarrow финитное движение).

Решения радиального уравнения для состояний дискретного спектра – радиальные ВФ

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho^l Q_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (17.19)$$

где введена замена переменной

$$\rho = \frac{2r}{na_0}. \quad (17.20)$$

Параметр

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \times 10^{-8} \text{ см} \quad (17.21)$$

– *первый боровский радиус* (его смысл в КМ выясним позже).

Функции $Q_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ – *обобщённые полиномы Лагерра*; C_{nl} – нормировочные коэффициенты.

О полиномах Лагерра

В качестве вспомогательных функций при анализе обобщённых полиномов Лагерра вводятся *обычные* полиномы Лагерра.

Обычные полиномы Лагерра p -й степени определяются следующей формулой:

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^p). \quad (17.22)$$

При этом для значения индекса $p = 0$ полагается, что $L_0(x) = 1$.

Обобщённый полином Лагерра определяется через обычный полином Лагерра следующим образом:

$$Q_p^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_p(x). \quad (17.23)$$

В более явном виде обобщённые полиномы Лагерра определяются следующей формулой:

$$Q_p^k(x) = (-1)^k \frac{p!}{(p-k)!} e^x x^{-k} \frac{d^{p-k}}{dx^{p-k}} e^{-x} x^p. \quad (17.24)$$

Выпишем также представление полиномов $Q_p^k(x)$ в виде конечного ряда

$$Q_p^k(x) = \sum_{j=0}^{p-k} (-1)^{j+1} \frac{(p!)^2 x^j}{(p-k-j)!(k+j)!j!}. \quad (17.25)$$

Заметим, что радиальные ВФ зависят от двух целочисленных параметров – квантовых чисел n и l . Дискретный параметр l появился в радиальном уравнении (17.8) в ходе решения исходного уравнения Шредингера как следствие квантования квадрата углового момента. Второй дискретный параметр n появился при решении уравнения (17.18) из-за условия ограниченности (конечности) ВФ во всём бесконечном интервале значений радиальной координаты $0 \leq r \leq \infty$. Именно при целочисленных значениях этого параметра последний множитель в функции (17.19) является полиномом. В противном случае этот множитель экспоненциально расходится на бесконечности.

Параметр n называется *главным квантовым числом* и может принимать в принципе любые значения из натурального ряда

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (17.26)$$

В ходе решения уравнения (17.18) выясняется, что орбитальное квантовое число l в радиальной ВФ (17.19) может иметь лишь **конечное** количество значений, ограниченное величиной главного квантового числа:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (17.27)$$

Т.е., в отличие от случая свободного электрона, для связанного электрона величина l не только квантуется, но и может иметь только конечное количество значений. Это в ещё большей степени отличает КМ решение задачи от классического.

Теперь можно записать общий вид ВФ:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (17.28)$$

Так как ВФ (17.28) характеризует финитное движение электрона внутри атома, она должна быть нормирована на единицу. Для вычисления нормировочного множителя нужно вычислять интеграл от квадрата модуля этой функции по всему бесконечному объёму.

Элементарный объём 3D пространства в сферических координатах есть

$$dV = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi. \quad (17.29)$$

ВФ (17.28) имеет факторизованный вид \rightarrow нормировку можно делать отдельно для радиального и углового множителей в этой функции. Нормировку угловой части мы уже обсуждали при рассмотрении теории углового момента. Вычисление интеграла в условии нормировки радиальной функции

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 \, dr = 1 \quad (17.30)$$

даёт явный вид нормировочного коэффициента радиальной части ВФ.

Нормировочный коэффициент радиальной части ВФ:

$$C_{nl} = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \quad (17.31)$$

Радиальные функции стационарных состояний атома водорода для нескольких низших значений главного и орбитального квантовых чисел:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (17.32a)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \quad (17.32б)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right), \quad (17.32в)$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right), \quad (17.32г)$$

$$R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right), \quad (17.32д)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right). \quad (17.32е)$$

С учётом всех нормировочных коэффициентов ВФ произвольного стационарного связанного состояния электрона в атоме водорода записывается как

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = (-1)^{k+1} \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \times \\ \times \rho^l Q_{n+l}^{2l+1}(\rho) \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (17.33)$$

где связь переменной ρ с координатой r определяется выражением (17.20).

Определение величины k см. в лекции, посвящённой моменту импульса.

Тройка дискретных целочисленных параметров – квантовых чисел n , l и m , от которых зависит ВФ $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, по существу определяет весь набор стационарных связанных состояний электрона в атоме водорода.

Перейдём к собственным значениям оператора Гамильтона (17.17), т.е. к энергиям найденных стационарных состояний. Требование ограниченности ВФ-й $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ приводит к следующим значениям энергии электрона в стационарном состоянии:

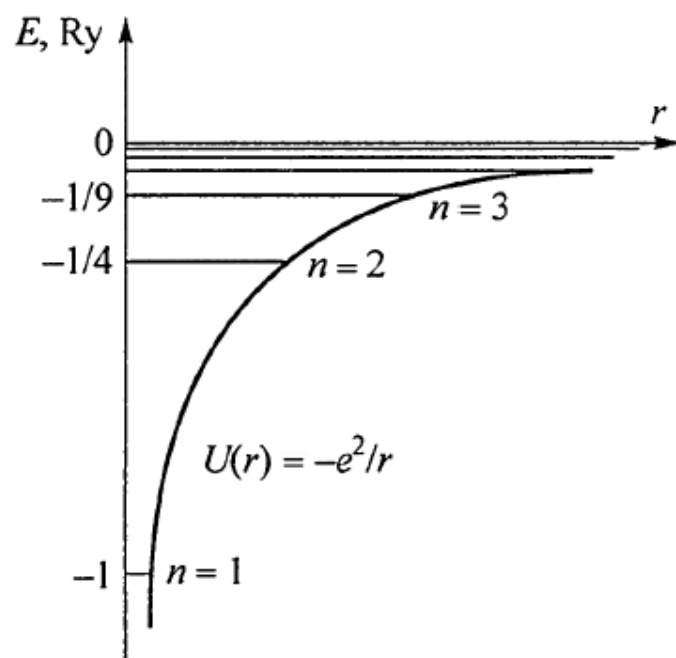
$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (17.34)$$

(см. курсы квантовой механики).

Вычисление коэффициента $m_0 e^4 / 2 \hbar^2$ показывает, что он совпадает с характерной энергией Ридберга $Ry \approx 13.6$ эВ, входящей в выражение для энергии атома водорода

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \text{ которое ранее было получено из экспериментальных наблюдений}$$

спектральных линий атома водорода и на основе постулатов Бора.



(17.34) → С ростом главного квантового числа энергии стационарных состояний атома водорода возрастают неравномерно, сгущаясь к значению $E = 0$. Такой характер спектра определяется видом функции потенциальной энергии $U(r) = -e^2/r$.

Важной особенностью спектра (17.34) является то, что энергии стационарных состояний зависят только от одного (главного) квантового числа, в то время как ВФ-и этих состояний зависят от трёх квантовых чисел → несколько разных состояний электрона в атоме водорода характеризуются одинаковой энергией.

При этом каждое собственное значение энергии оказывается вырожденным не только по магнитному квантовому числу m (как при всяком движении в центрально-симметричном поле), но и по числу l (*случайное* или *кулоновское* вырождение).

Можно подсчитать количество разных состояний с одинаковым значением энергии. Для фиксированного орбитального числа l количество разных значений магнитного числа ($m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$) равно $2l+1$. При заданном главном квантовом числе n орбитальное число l принимает ряд значений $l=0, 1, \dots, n-1 \rightarrow$ искомое количество состояний выражается суммой арифметической прогрессии

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (17.35)$$

\rightarrow Одинаковую энергию имеют n^2 различных стационарных состояний (или, как говорят, стационарные состояния атома водорода **n^2 -кратно вырождены** по энергии).

Хотя кулоновское вырождение часто называют случайным, на самом деле оно не случайно, а связано с дополнительной симметрией гамильтониана для данной задачи. Такая симметрия выражается коммутацией гамильтониана (17.17) с оператором

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2}([\mathbf{p}|\mathbf{l}] - [\mathbf{l}|\mathbf{p}]) \quad (17.36)$$

(используются атомные единицы). В классической механике этому оператору соответствует сохраняющийся в притягивающем кулоновском поле вектор

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - [\mathbf{p}|\mathbf{l}] = \text{const}, \quad (17.37)$$

называемый вектором Рунге-Ленца (см. Ландау, Лифшиц, т.1, § 15). Согласно правилам КМ, наличие дополнительной симметрии гамильтониана приводит к дополнительному вырождению уровней (см. Ландау, Лифшиц, т.3, § 10).

Более подробно, путем несложных, но весьма громоздких вычислений можно доказать следующие свойства коммутативности оператора Рунге-Ленца:

1) Как и в КлМ, в КМ имеет место сохранение вектора (в КМ – векторного оператора) Рунге-Ленца, т.е. коммутативность каждой из его компонент с не зависящим явно от времени гамильтонианом:

$$\left[\hat{H}, \hat{A}_\alpha \right] = 0. \quad (17.36a)$$

2) Операторы компонент вектора Рунге-Ленца не коммутируют с оператором квадрата углового момента:

$$\left[\hat{I}^2, \hat{A}_\alpha \right] \neq 0. \quad (17.36b)$$

Из коммутационных соотношений (17.36a,б) следует дополнительное вырождение уровней в кулоновском поле по орбитальному квантовому числу l .

Пояснение. Пусть есть две сохраняющиеся величины, операторы которых некоммутативны (в нашем случае это вектор \mathbf{A} и квадрат момента \mathbf{I}^2 .) Обозначим эти величины f и g . Покажем, что уровни энергии в этом случае вырождены.

Пусть ψ – собственная функция коммутирующих операторов \hat{H} и \hat{f} ($\hat{f}\psi = f\psi$). Тогда функция $\hat{g}\psi$ не совпадает с ψ . В противном случае величина g тоже имела бы определенное значение, что невозможно по условию (операторы \hat{f} и \hat{g} некоммутативны и поэтому величины f и g не могут быть измерены одновременно). С другой стороны, по условию $\hat{g}\psi$ есть собственная функция гамильтониана (\hat{g} коммутирует с гамильтонианом):

$\hat{H}(\hat{g}\psi) = \hat{g}\hat{H}\psi = E(\hat{g}\psi)$. Таким образом, функция $\hat{g}\psi$ соответствует тому же значению энергии E , что и ψ , но $\hat{g}\psi \neq \text{const} \times \psi$. Значит, $\hat{g}\psi$ – другая функция, также являющаяся собственной функцией гамильтониана, т.е. уровень энергии E вырожден.

Из этой теоремы, например, следует вырождение по магнитному квантовому числу m для любого центрально-симметричного поля, т.к. операторы различных компонент углового момента коммутируют с гамильтонианом, но не коммутируют между собой:

$$[\hat{H}, \hat{l}_\alpha] = 0 \rightarrow \begin{cases} [\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 \\ [\hat{H}, \hat{l}_\pm] = 0 \end{cases} \quad \text{но:} \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_\pm] \neq 0.$$

Аналогично:

$$\begin{cases} [\hat{H}, \hat{l}^2] = 0 \\ [\hat{H}, \hat{A}_\alpha] = 0 \end{cases} \quad \text{но:} \quad [\hat{l}^2, \hat{A}_\alpha] \neq 0,$$

откуда следует вырождение спектра оператора \hat{H} по орбитальному квантовому числу l .

Основное состояние атома водорода.

Состояние с наименьшей энергией (основное состояние) задаётся следующими значениями квантовых чисел: $n=1$, $l=0$, $m=0$. ВФ основного состояния:

$$\begin{aligned}\psi_{100}(r) &= R_{10}(r) Y_{00} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right).\end{aligned}\tag{17.38}$$

Видно, что ВФ основного состояния обладает сферически симметричным распределением вероятности нахождения электрона в пространстве.

Энергия основного состояния равна $E_0 = -Ry \approx -13.6$ эВ. → Минимальная энергия, необходимая для того, чтобы перевести электрон из основного состояния в свободное, равна $E_i \approx 13.6$ эВ. Эта величина называется *энергией ионизации* атома водорода.

Заметим, что в основном состоянии с ВФ-ей (17.38) квадрат момента импульса L^2 и его проекция L_z могут иметь только нулевые значения. → Основное состояние атома водорода является **невыврожденным**. Заметим, однако, что на самом деле основное состояние **двукратно вырождено** из-за квантования проекции спина (см. лекцию о спине).

Для анализа пространственного распределения координат электрона в различных стационарных состояниях воспользуемся вероятностным смыслом ВФ. Величина

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (17.39)$$

есть вероятность нахождения электрона в окрестности точки с координатами (r, θ, φ) в области пространства с объёмом

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (17.40)$$

Телесный угол, соответствующий элементарному объёму (17.40):

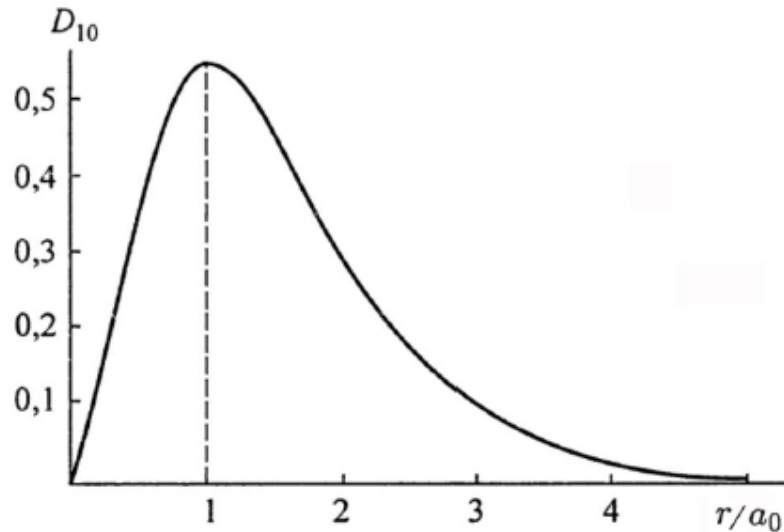
$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (17.41)$$

→ Вероятность (17.39) можно переписать в виде

$$|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \cdot |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (17.42)$$

Интегрирование по полному телесному углу ($\int |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1$, т.к. сферические функции нормированы на единицу) дает нам вероятность обнаружения электрона в сферическом слое, ограниченном радиусами r и $r+dr$, которую выразим через функцию плотности вероятности радиального распределения $D_{nl}(r)$ следующим образом:

$$|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = D_{nl}(r) dr. \quad (17.43)$$



Получаем

$$D_{10}(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \quad (17.44)$$

– плотность радиального распределения местоположения электрона в основном состоянии атома водорода (см. рисунок, где по горизонтальной оси отложено отношение величин r и a_0).

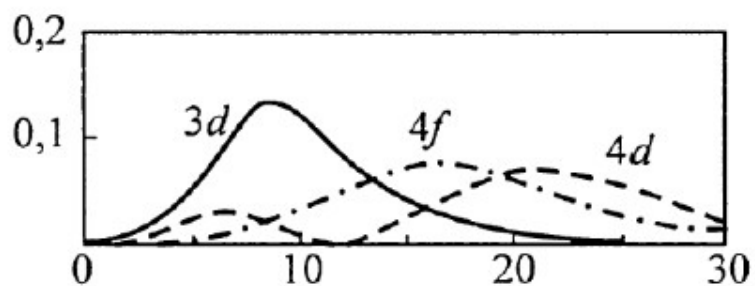
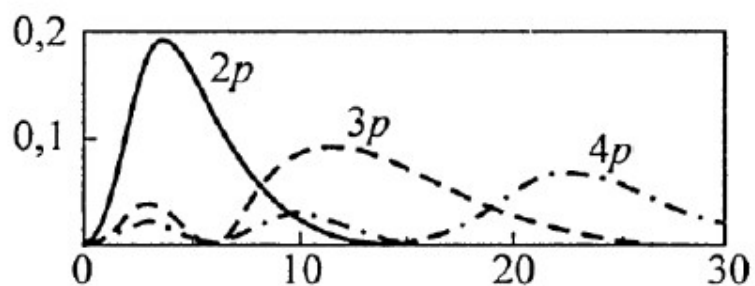
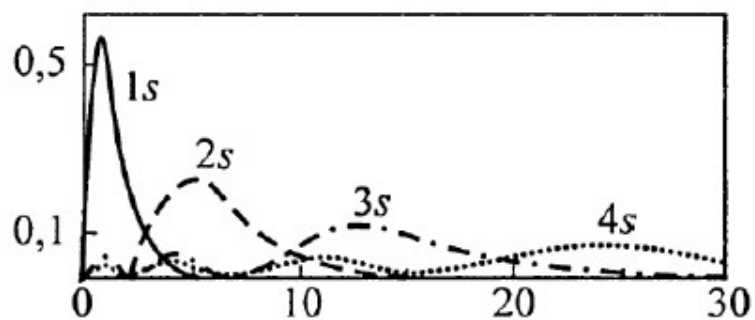
Из рисунка становится ясным физический смысл первого боровского радиуса в КМ.

Величина a_0 есть расстояние от центра атома водорода, на котором плотность радиального распределения $D_{10}(r)$ достигает максимума. Другими словами, это есть **наивероятнейшее расстояние** от электрона до ядра в основном состоянии атома водорода. При $r > a_0$ вероятностное распределение $D_{10}(r)$ экспоненциально спадает с ростом расстояния.

Можно также найти среднее расстояние от электрона до центра атома. Согласно общим правилам вычисления средних в КМ получаем

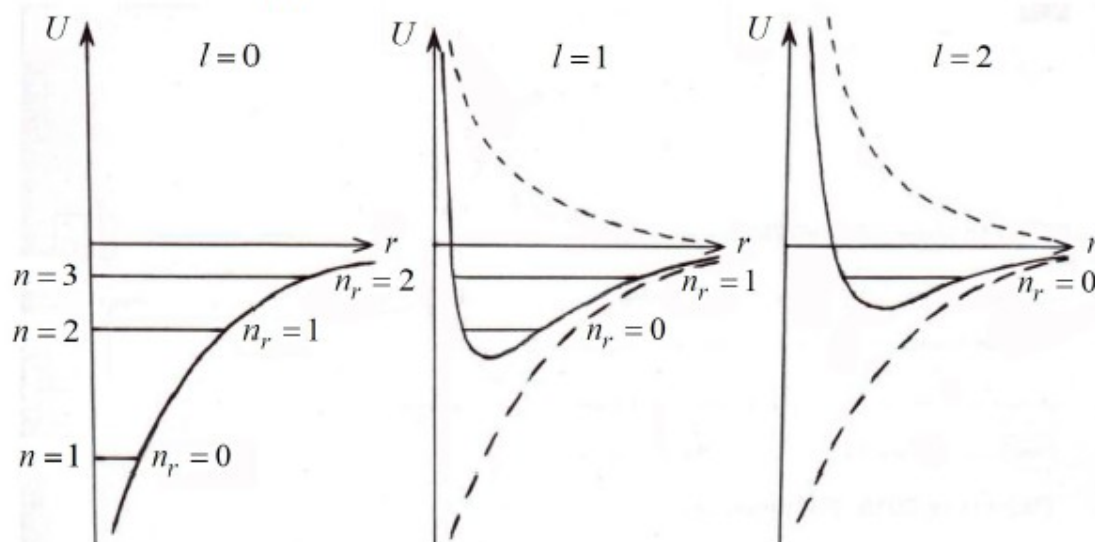
$$\bar{r} = \int r |\psi_{100}|^2 dV = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = 1,5 a_0. \quad (17.45)$$

Возбуждённые состояния атома водорода



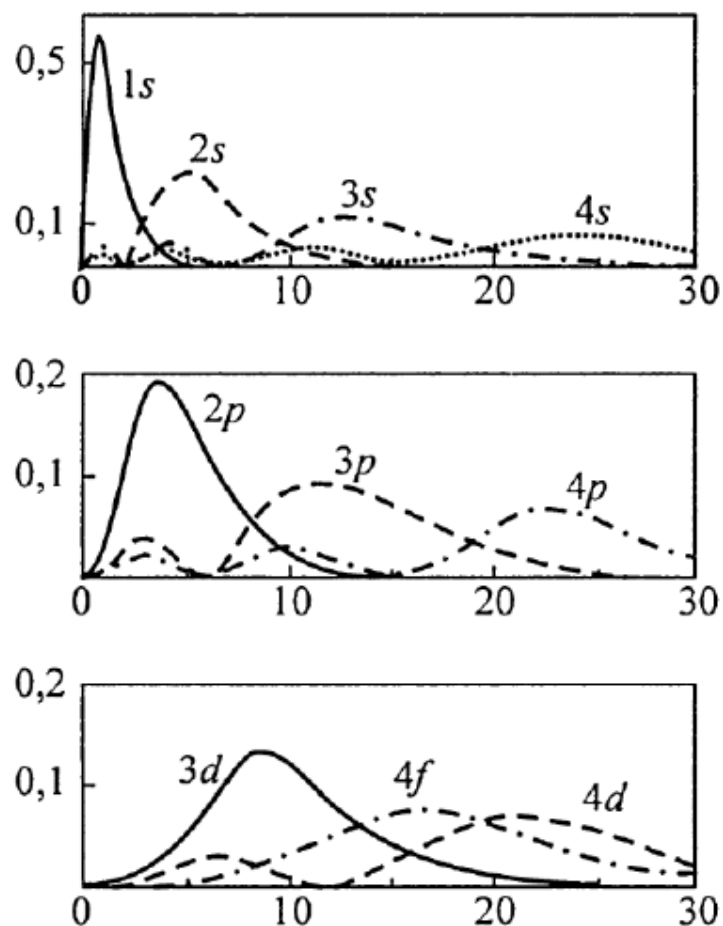
Важная особенность – наличие узлов (узловых сфер). Их количество равно $n-l-1$.

Сведение движения частицы в центрально-симметричном поле к одномерному позволяет ожидать выполнения осцилляционной теоремы. Нетрудно видеть, что роль квантового числа, по отношению к которому в данном случае выполняется эта теорема, играет величина $n_r = n - l - 1$, называемая **радиальным квантовым числом**. Из условия $l \leq n - 1$, т.е. $n \geq l + 1$, следует, что при любом заданном значении l это квантовое число пробегает ряд значений $n_r = 0, 1, 2, \dots$ (см. рисунок). Выполнимость осцилляционной теоремы по отношению к квантовому числу n_r очевидна уже из того факта, что обобщённые полиномы Лагерра являются полиномами степени $n - l - 1$, т.е. степени n_r .



На рисунке – кулоновский потенциал (длинные штрихи), центробежная энергия (короткие штрихи) и суммарный эффективный потенциал $U_{\text{эфф}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}$ (сплошная линия) при различных значениях квантового числа l . Горизонтальные линии соответствуют дискретным уровням энергии, число n_r нумерует эти уровни.

Возбуждённые состояния атома водорода



С ростом главного квантового числа максимум распределения смещается в сторону больших значений радиуса, с ростом орбитального квантового числа - в сторону меньших значений r .

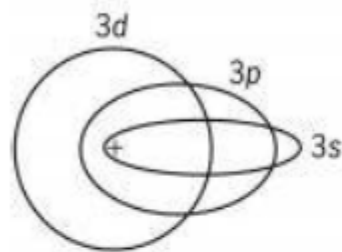
Для произвольного стационарного состояния среднее расстояние электрона от ядра выражается следующей формулой:

$$\bar{r} = \int r |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]. \quad (17.46)$$

Значения \bar{r} для нескольких возбужденных состояний приведены в таблице.

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Среднее расстояние, выраженное в боровских радиусах \bar{r}/a_0
2	0	6
2	1	5
3	0	13,5
3	1	12,5
3	2	10,5
4	0	24
4	1	23
4	2	21
4	3	18

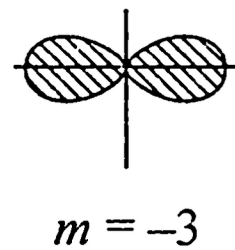
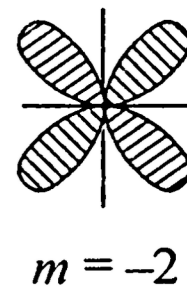
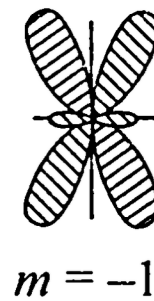
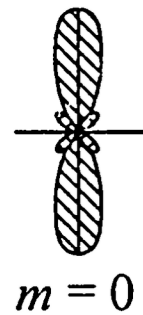
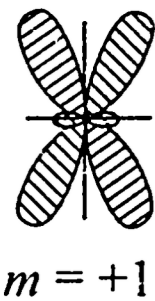
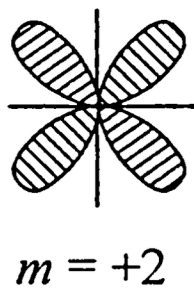
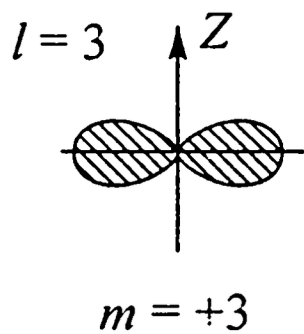
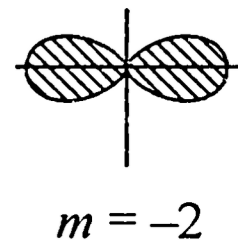
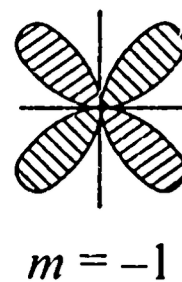
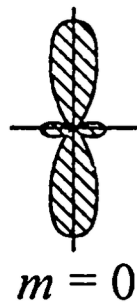
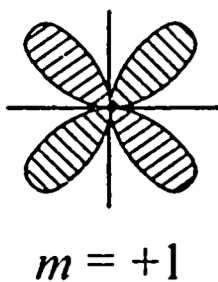
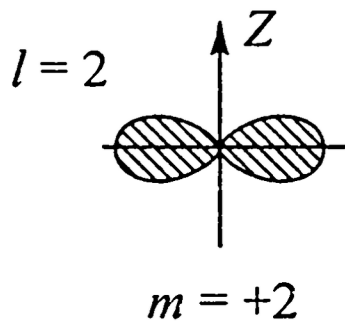
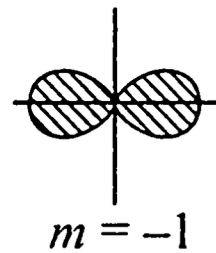
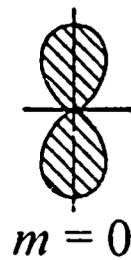
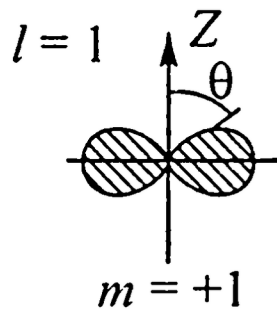
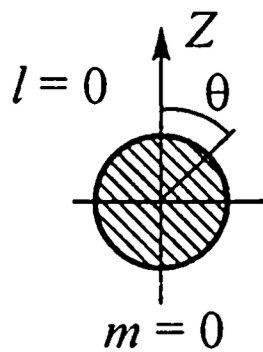
Квадратичный рост среднего расстояния электрона от ядра с ростом главного квантового числа соответствует классическому решению кеплеровой задачи, из которого следует, что линейные размеры орбит с отрицательной энергией обратно пропорциональны модулю энергии частицы.



Уменьшение \bar{r} с увеличением орбитального квантового числа l при заданном значении главного квантового числа n является выражением того факта, что с ростом момента количества движения классические орбиты становятся всё менее вытянутыми.

Далее рассмотрим угловые распределения вероятности, характеризуемые квадратом модуля сферической функции. Заметим прежде всего, что величина $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ не зависит от азимутального угла $\varphi \rightarrow$ все угловые распределения вероятности местонахождения электрона обладают симметрией вращения относительно оси z .

Угловые распределения вероятности удобно изображать в виде полярных диаграмм, где по направлению, заданному углами θ и φ , откладывается величина $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$. На следующем слайде представлены сечения тел вращения, соответствующих полярным диаграммам для стационарных состояний с орбитальными квантовыми числами $l = 0, 1, 2, 3$.



Угловые распределения $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ с орбитальным числом $l = 0$ (s -состояния) обладают сферической симметрией.

Распределения с орбитальным числом $l > 0$ обладают анизотропией. Эта анизотропия максимальна для предельных случаев $|m| = l$ и $m = 0$.

Состояния с $|m| = l$ обладают максимумом плотности вероятности в плоскости, перпендикулярной оси z , что соответствует классической картине электрона, вращающегося в горизонтальной плоскости и, следовательно, имеющего угловой момент, параллельный оси z . Напротив, распределения при $m = 0$ локализованы вблизи оси z , что соответствует классической картине электрона, движущегося в плоскости с нормалью, перпендикулярной оси z , и, следовательно, имеющего z -проекцию момента, равную нулю.