

1 Решение уравнения Шрёдингера для задачи Келлера

Уравнение Шрёдингера для задачи Келлера имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{8\pi m^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) \psi = 0. \quad (1)$$

Вводя сферические координаты r, θ, φ , приведем его к виду

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \psi + \frac{8\pi m^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) \psi = 0. \quad (2)$$

В этом уравнении переменные опять разделяются; если положить

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (3)$$

то уравнение можно расщепить на три уравнения:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{8\pi m^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0, \quad (4)$$

$$\left\{ \frac{d^2}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d}{d\theta} + \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} \Theta = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0, \quad (6)$$

где m (как и раньше) и λ — параметры разделения. Решение третьего уравнения уже известно:

$$\Phi = \begin{bmatrix} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{bmatrix}, \text{ или } \Phi = e^{im\varphi}, \quad (7)$$

где m должно быть целым, иначе решение Φ окажется неоднозначным.

Второе уравнение — это уравнение, определяющее шаровые функции $P_l^m(\cos \theta)$, где l принимает значения $l(l+1)$ а $|m| \leq l$. Для других значений уравнение не имеет конечных однозначных решений. Докажем это в общем виде, для чего объединим зависимость от θ и от ϕ в обобщенную шаровую функцию $Y_l(\theta, \phi)$. Если для краткости ввести обозначение

$$\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (8)$$

так что

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Lambda}{r^2}, \quad (9)$$

то будет ясно, что функция $Y_l(\theta, \phi)$ должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0. \quad (10)$$

Общее решение этого уравнения подходит следующим образом. Рассмотрим однородные полиномы U_l степени l по x, y, z , удовлетворяющие уравнению Лапласа

$$\Delta U_l = 0. \quad (11)$$

Определим теперь функцию Y_l отношений $x/r, y/r, z/r$ (т. е. функцию, зависящую только от углов θ и ϕ) при помощи уравнения

$$U_l = r^l Y_l. \quad (12)$$

Затем подставим эту функцию в уравнение Лапласа $\Delta U_l = 0$. Выполнив дифференцирование по r , мы приходим к уравнению

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r^l Y_l + \frac{\Lambda}{r^2} r^l Y_l = r^{l-2} \{ \Lambda Y_l + l(l+1) Y_l \} = 0. \quad (13)$$

Таким образом, введенные выше функции являются решениями дифференциального уравнения $\Delta Y_l + \lambda Y_l = 0$, только если

$$\lambda = l(l+1). \quad (14)$$

Вывод собственных значений оператора Λ

Рассмотрим задачу

$$\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0, \quad (15)$$

где Λ — угловая часть лапласиана. Лапласиан в сферических координатах имеет вид

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda. \quad (16)$$

Однородные гармонические многочлены

Пусть $U_l(x, y, z)$ — однородный многочлен степени l , удовлетворяющий уравнению Лапласа

$$\Delta U_l = 0. \quad (17)$$

Так как U_l однороден, его можно записать в виде

$$U_l(x, y, z) = r^l Y_l\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right), \quad (18)$$

где функция Y_l зависит только от углов θ, ϕ .

Подстановка в лапласиан

Подставим $U_l = r^l Y_l$ в лапласиан:

$$\Delta U_l = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r^l Y_l + \frac{1}{r^2} \Lambda(r^l Y_l). \quad (19)$$

Вычислим радиальные производные:

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^l Y_l) = l r^{l-1} Y_l, \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^l Y_l) = l(l-1)r^{l-2} Y_l, \quad (21)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) r^l Y_l = l(l+1)r^{l-2} Y_l. \quad (22)$$

Угловая часть даёт

$$\frac{1}{r^2} \Lambda(r^l Y_l) = r^{l-2} \Lambda Y_l. \quad (23)$$

Таким образом,

$$\Delta U_l = r^{l-2} (l(l+1)Y_l + \Lambda Y_l). \quad (24)$$

Условие гармоничности

Так как U_l гармонический многочлен, то

$$\Delta U_l = 0, \quad (25)$$

следовательно

$$\Lambda Y_l + l(l+1)Y_l = 0. \quad (26)$$

Собственные значения

Мы получили уравнение

$$\Lambda Y_l = -l(l+1)Y_l, \quad (27)$$

т. е. собственные значения оператора Λ равны

$$\lambda = l(l+1). \quad (28)$$

Таким образом, функции $Y_l(\theta, \phi)$, возникающие из однородных гармонических многочленов, являются собственными функциями углового лапласиана, то есть сферическими гармониками.

Можно доказать, что никаких другие значения λ не дают конечных, неприводимых к однообразным решений этого уравнения. В соответствии с этим соотношением

$$\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0$$

равны $l(l+1)$. Кроме того, число произвольных параметров в общем решении равно степени l равно определено. Например, полином степени l по x, y, z содержит $\frac{1}{2}(l+1)(l+2)$ произвольных коэффициентов (он имеет n членов с x^n , два члена с x^{l-1} , три с x^{l-2} и т. д. Наконец, $(l+1)$ членов, больше не содержит x). Очевидно условие $\Delta U_l = 0$ приводит к определенной зависимости между постоянными; это условие эквивалентно $\frac{1}{2}l(l-1)$ уравнениям для определений коэффициентов, так как ΔU_l есть однородная функция степени $(l-2)$, тождественно равная нулю. Поэтому U_l содержит

$$\frac{1}{2}\{(l+1)(l+2) - l(l-1)\} = 2l+1 \quad (29)$$

независимых коэффициентов. В соответствии с этим имеется $2l+1$ линейно независимых шаровых функций степени l . Если записать их в обычной форме

$$Y_l^{(m)} = P_l^m e^{im\phi}, \quad (30)$$

то они соответствуют $2l+1$ возможному значению третьего (магнитного) квантового числа m .

Теперь перейдем к дифференциальному уравнению для радиальной функции R :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{8\pi^2 m^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0. \quad (31)$$

Его решения должны быть конечными и непрерывными при всех значениях r от нуля до бесконечности. Здесь нас главным образом уравнение имеет решение, удовлетворяющее заданным условиям при которых это уравнение имеет решение E , при котором это решение не имеет конечных решений. В частности, займемся случаем $E < 0$. В теории Бора это соответствует эллиптическим орбитам, когда для уравнения электрона на бесконечное расстояние от ядра необходимо придать ему дополнительную энергию. Случай $E > 0$ соответствует гиперболическим орбитам.

Для простоты введем относительные единицы. За единицу радиуса примем боровский радиус $h^2/4\pi^2 me^2 Z$, а за единицу энергии — энергию основного состояния атома Бора, $-2\pi^2 me^4 Z^2/h^2$. Другими словами, положим (гл. V, § 1)

$$r = \rho \frac{h^2}{4\pi^2 me^2 Z}, \quad E = \varepsilon \left(\frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2} \right). \quad (32)$$

Тогда волновое уравнение принимает более простой вид

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R = 0. \quad (33)$$

Начнем с определения свойств функции R при очень больших значениях ρ . Соответственно отбросим в дифференциальном уравнении члены с $1/\rho$ и $1/\rho^2$, так что поведение на бесконечности будет определяться уравнением

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \varepsilon \right\} R_\infty = 0. \quad (34)$$

Оно имеет решение

$$R_\infty = e^{\pm\rho\sqrt{\varepsilon}}. \quad (35)$$

Однако решение со знаком «плюс» надо отбросить, так как волновая функция в этом случае неограниченно возрастает бы экспоненциальным образом при возрастании r (или ρ) и поэтому не могла бы быть собственной функцией.

Другая особенность находится у начала координат. Прежде всего уравнение при очень малых значениях r стремится к бесконечности медленнее, чем $1/\rho^2$, при условии приближенное уравнение

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} R_0 = 0. \quad (36)$$

Решением его будут функции $R_0 = \rho^l$ и $R_0 = \rho^{-l-1}$. Вторая из них неприемлема, так как обращается в бесконечность в нуле.

Итак, мы знаем поведение искомой функции вблизи двух особых точек, $\rho = 0$ и $\rho = \infty$. Разумно предположить, что вся функция R имеет вид

$$R = e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} \rho^l f(\rho), \quad (37)$$

где f — функция от ρ , которая, конечно, должна быть регулярной в обеих точках (т. е. на бесконечности не должна возрастать быстрее $e^{+\rho\sqrt{\varepsilon}}$ и которая определяет поведение интервалы в которых доминирует либо степенная ρ^l , либо экспоненциальная зависимость. Подставляем в дифференциальное уравнение для R и приравниваем коэффициенты, так как $\Lambda Y_l + \lambda Y_l = 0$, только если

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{df}{d\rho} - 2\sqrt{\varepsilon} \frac{df}{d\rho} + \frac{2}{\rho} (1 - \sqrt{\varepsilon}(l+1)) f = 0. \quad (38)$$

Попытаемся решить его, разложив f в ряд по степеням ρ (или, лучше, по степеням $2\rho\sqrt{\varepsilon}$); запишем соответственно

$$f = \sum_{v=0}^{\infty} a_v (2\rho\sqrt{\varepsilon})^v. \quad (39)$$

Подставляя это выражение в дифференциальное уравнение и несколько иначе располагая члены, получаем

$$\sum_{v=0}^{\infty} a_v (2\rho\sqrt{\varepsilon})^{v-2v} (v+2l+1) - \sum_{v=0}^{\infty} a_v (2\rho\sqrt{\varepsilon})^{v-1} \left(v+l+1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) = 0. \quad (40)$$

Этот ряд должен тождественно обращаться в нуль; таким образом, мы приходим к рекуррентному соотношению для коэффициентов

$$a_{v+1}(v+1)(v+2l+2) = a_v \left(v+l+1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right). \quad (41)$$

Разумеется, в начале координат функция f конечна и равна первому члену, как показывает подгоня анализ, быстрее, чем $e^{+\rho\sqrt{\varepsilon}}$ во всех случаях, кроме того, когда ряд для f обрывается на каком-то члене, превращаясь в конечный полином. В этом последнем случае f и обращается в бесконечность, но R на бесконечности исчезает благодаря экспоненциальному множителю $e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}}$. Условие, при котором происходит обрыв ряда, получается из рекуррентного соотношения. Ряд обрывается на n_r -м члене, если

$$n_r + l + 1 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (42)$$

Таким образом, $1/\sqrt{\varepsilon}$ должно быть положительным целым числом или

$$\varepsilon = \frac{1}{n^2}, \quad (43)$$

где $n = n_r + l + 1$; число n есть главное квантовое число, а n_r — радиальное квантовое число.

Итак, мы видим, что решения дифференциального уравнения, существуют только для некоторых дискретных значений параметров ε , именно для значений $\varepsilon = 1/n^2$. Значит, возможны лишь некоторые определенные энергетические уровни, именно

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2 n^2} = -\frac{hR_\infty Z^2}{n^2}, \quad (44)$$

которые и дает теория Бора.

Для $n = 1$ имеем $l = 0$, $n_r = 0$ и f сводится к постоянной. Волновая функция ψ не зависит от θ и ϕ , и если принять нормировку

$$\int \psi^2 dr = 1, \quad (45)$$

получим просто

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_1} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_1}, \quad a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}. \quad (46)$$

Можно видеть, что ψ быстро уменьшается при $r > a_1/Z$. Величина a_1/Z есть радиус первой боровской орбиты для атома с зарядом Ze . Он равен среднему значению (см. приложение 25) $\bar{r} = \int \psi^2 r dr$ для электронного облака в состоянии $n = 1$. Такие средние величины можно вычислить для всех высших состояний с $l = 0$, и, как оказалось, они совпадают с главными полусами эллипсов теории Бора.

Можно добавить, что полиномы f — это известные полиномы Лагерра. Однако мы не будем вдаваться в подробности; заметим только, что нули их определяют положение узловых поверхностей в нуле. Функция R имеет n_r узлов, не считая нулей при $r = 0$ (в случае $l > 0$) и при $r = \infty$.