

Лекция 10 Уравнение Шредингера для атома водорода в общем случае

- 1 Решение уравнения Шредингера для атома водорода в общем случае.
- 2 Радиальное и угловое распределения электрона в атоме
- 3 Квантование момента импульса и проекции момента импульса электрона; пространственное квантование
- 4 Квантовые числа как параметры функции состояния

Рассмотрим решение уравнения Шредингера для водородоподобной системы

$$\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right) \Psi - k^2 \Psi + \frac{\beta}{r} \Psi = 0 \quad (10.1)$$

в общем случае.

Уравнение (10.1) решим методом разделения переменных, для чего собственную функцию представим в виде:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (10.2)$$

После разделения переменных уравнение (10.1) распадается на два – для радиальной $R(r)$ и угловой $Y(\theta, \varphi)$ функций соответственно:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = 0; \quad (10.3)$$

$$\hat{\Lambda} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (10.4)$$

где λ – постоянная разделения. Явный вид оператора $\hat{\Lambda}$ представлен формулой (6.22).

Проанализируем решение уравнения (10.4). Заметим, что (10.4) не содержит потенциальной энергии $U(r)$, следовательно, *результаты его решения имеют универсальный характер и могут быть использованы для описания поведения частицы в любом сферически симметричном поле.*

Уравнение (10.4) также решаем методом разделения переменных. Полагая

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (10.5)$$

и, считая постоянную разделения переменных равной m_l^2 , для функций $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ получаем следующие уравнения:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0, \quad (10.6)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta = 0. \quad (10.5)$$

Общее решение уравнения (10.6) имеет вид:

$$\Phi(\varphi) = A e^{i|m_l|\varphi} + B e^{-i|m_l|\varphi}.$$

Удовлетворяя требованию однозначности и производя нормировку, получим $\Phi(\varphi)$ в следующем виде:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10.6)$$

Отметим, что решение (10.6) полностью совпадает с собственной функцией оператора $\hat{L}_z$ (смотри (6.17), (6.18)).

Для решения уравнения (10.5) введем новую переменную $\xi = \cos\theta$, после чего вместо (10.5) получим уравнение

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right] + \left[\lambda - \frac{m_l^2}{1-\xi^2} \right] \Theta = 0. \quad (10.7)$$

В математической физике показано, что функция $\Theta(\cos\theta)$ удовлетворяет требованию непрерывности и конечности только при условии¹

$$\lambda = l(l+1), \quad (10.8)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$

Решение уравнения (10.7) представляет собой, с точностью до нормирующего множителя, присоединенные полиномы Лежандра

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos\theta). \quad (10.9)$$

При заданном значении l число m_l может принимать $2l+1$ различных значений:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l. \quad (10.10)$$

С учетом (10.6) и (10.9) угловая функция $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ после нормировки имеет вид:

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!} \frac{2l+1}{4\pi}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\varphi}. \quad (10.11)$$

Как видно в (10.11), угловая функция определяется квантовыми числами $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$ как параметрами.

Займёмся теперь анализом и решением уравнения (10.3). С учетом (9.4) и (10.8) оно принимает вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0 \quad (10.12)$$

или

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0. \quad (10.13)$$

¹ Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 742 с.

Величина $U_l(r) = -\gamma \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ имеет смысл эффективной потенциальной энергии электрона. Здесь первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие электрона и ядра. Добавка $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{|\vec{L}|^2}{2mr^2}$ обусловлена наличием момента импульса $\vec{L}$ у движущегося относительно ядра электрона.

Зависимость функции $U_l(r)$ и каждого ее слагаемого проанализируем, воспользовавшись их графическим изображением (рисунок 10.1).

Как видно на рисунке 10.1, при больших расстояниях r в $U_l(r)$ преобладает энергия кулоновского притяжения, при малых r – энергия, обусловленная центробежными силами. При энергии электрона $E < 0$ его движение происходит в области пространства, ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами (финитное движение). При $E > 0$ барьер справа (при $r \rightarrow \infty$) отсутствует, то есть электрон ничем не удерживается вблизи ядра, и его движение становится свободным (инфинитным).

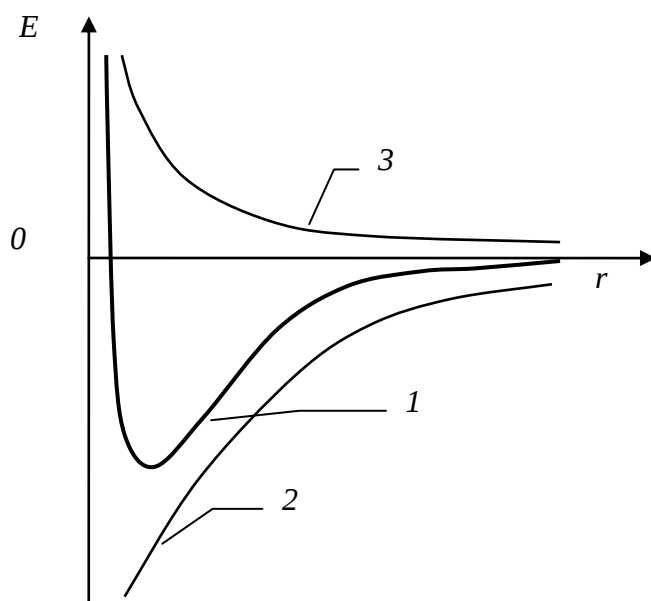


Рисунок 10.1 – Зависимость эффективной потенциальной энергии $U_l(r)$ (1), ее кулоновской (2) и центробежной (3) составляющих от расстояния между электроном и ядром

Уравнение для радиальной составляющей собственной функции (10.13) будем решать по той же логической схеме, что и в рассмотренном выше частном случае (смотри лекцию 9). Решение будем искать в виде

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \sum_p a_p r^p. \quad (10.14)$$

Подставляя выражение (10.14) в уравнение (10.13) и выполняя несложные преобразования, получим:

$$\begin{aligned} \sum_p p(p-1) a_p r^{p-2} - 2\kappa \sum_p p a_p r^{p-1} + \beta \sum_p a_p r^{p-1} - \\ l(l+1) \sum_p a_p r^{p-2} = 0. \end{aligned} \quad (10.15)$$

Определим пределы суммирования ряда (10.15), удовлетворяющие физическому смыслу функции $R(r)$. Обозначим $p_{\min} = \eta$ и запишем сумму коэффициентов при минимальной степени r в многочлене (10.15), то есть при r^{p-2} . Получим:

$$\eta(\eta-1) - l(l+1) = 0.$$

Это уравнение имеет два решения:

$$\eta_1 = -l; \quad \eta_2 = l+1.$$

Проанализируем функцию $R(r)$ при η_1 и η_2 (смотри (10.14)).

Выбирая $p_{\min} = \eta_1 = -l$, получим:

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \left[a_{-l} r^{-l} + a_{-l+1} r^{-l+1} + \dots \right].$$

Так как $l \geq 0$, то при $r \rightarrow 0$ функция $R(r) \rightarrow \infty$ за счет первого члена ряда. Следовательно, решение $\eta_1 = -l$ не удовлетворяет физическому смыслу волновой функции и должно быть отброшено. Остается

$$p_{\min} = \eta_2 = l+1. \quad (10.16)$$

Вернемся к уравнению (10.15) и запишем сумму коэффициентов при r^{n-1} :

$$(n+1) n a_{n+1} - 2\kappa n a_n + \beta a_n - l(l+1) a_n = 0. \quad (10.17)$$

Из (10.17) следует:

$$a_{n+1} = a_n \frac{2\kappa n - \beta}{n(n+1) - l(l+1)}. \quad (10.18)$$

Выражение (10.18) – это рекуррентная формула для коэффициентов используемого ряда. Исследуя поведение ряда при $n \rightarrow \infty$, видим: как и в рассмотренном выше частном случае, сумму ряда необходимо обрывать на некотором n -ом члене, чтобы удовлетворить требованию конечности собственной функции во всей области изменения координаты r .

Тогда имеющая физический смысл радиальная функция запишется в виде:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa_n r} \sum_{p=l+1}^n a_p r^p, \quad (10.19)$$

где κ_n определяется из уравнения (9.18):

$$\kappa_n = \frac{\beta}{2n}. \quad (10.20)$$

Принимая во внимание (9.4) и (9.5), приходим к выводу, что (10.20) определяет возможные значения энергии

$$E_n = -\gamma^2 \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (10.21)$$

при которых радиальная функция имеет вид (10.19).

Выражение (10.21) определяет дискретный спектр энергии для электрона в водородоподобном атоме и полностью совпадает с формулой квантования энергии, полученной в частном случае.

Как следует из выражения (10.19), число n , называемое *главным квантовым числом*, определяет максимальное значение числа p :

$$p_{\max} = n = l_{\max} + 1.$$

Тогда имеем:

$$l_{\max} = n - 1,$$

то есть при заданном значении главного квантового числа n *орбитальное квантовое число* l может принимать следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (10.22)$$

Собственная функция электрона, входящего в состав водородоподобного атома, как следует из (10.2), (10.11) и (10.19), определяется выражением

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

и зависит от квантовых чисел n , l и m_l как от параметров.

Например, при $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1$ функцию состояния представим формулой $\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi) = R_{2,1}(r) Y_1^{-1}(\theta, \varphi)$; при этом энергия электрона в

водородоподобной системе $E_2 = -\gamma^2 \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{2^2}$; модуль его орбитального

момента импульса $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \hbar \sqrt{1(1+1)} = \hbar \sqrt{2}$; проекция орбитального момента импульса электрона на физически выделенное в пространстве направление $(\vec{L})_z = \hbar m_l = -1 \cdot \hbar = -\hbar$.

При заданном значении n (то есть при заданном уровне энергии E_n) квантовые числа l и m_l могут принимать различные значения (формулы (10.10) и (10.22)), чему соответствуют различные Ψ -функции. Явление соответствия одному энергетическому уровню нескольких различных состояний называется *вырождением*. Число g различных Ψ -функций, соответствующих данному энергетическому уровню, называется *степенью (или кратностью) вырождения (статистическим весом) уровня*.

Определим степень вырождения n -го энергетического уровня. При заданном значении орбитального квантового числа l имеем $2l+1$ различных значений магнитного квантового числа m_l (см. формулу (10.10)). Тогда количество различных Ψ -функций, соответствующих различным значениям l и m_l при заданном n , то есть степень вырождения n -го уровня определяется следующим образом:

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

Если учесть возможность двух различных значений проекции спинового момента электрона ($s_z = \pm(1/2)\hbar$), то степень вырождения n -го уровня станет равной

$$g = 2n^2.$$

Вероятность dW обнаружения в малом объеме dV электрона, находящегося в состоянии с заданными энергией (n), орбитальными механическим и магнитным моментами (l) и их проекциями на выделенное направление (m_l) определяется квадратом модуля волновой функции $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$:

$$dW = |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 dV.$$

С учетом (10.2) и (10.5), плотность этой вероятности имеет вид:

$$w_{nlm_l} = \frac{dW_{nlm_l}}{dV} = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2. \quad (10.23)$$

Проиллюстрируем полученные результаты графически. Сначала рассмотрим угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона в атоме.

$$w_{lm_l} = \frac{dW_{lm_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = |Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2. \quad (10.24)$$

Так как $|\Phi(\varphi)|^2 = \text{const}$, то это распределение плотности вероятности является аксиально симметричным. Графически его можно изобразить на плоскости (z, x) , откладывая w_{lm_l} вдоль радиус-вектора в направлении угла θ . На рисунке 10.2 представлено распределение плотности вероятности w_{lm_l} при $l=0, 1, 2$.

Элементарная вероятность обнаружения электрона в тонком шаровом слое в пределах от r до $r+dr$ определится путем интегрирования (10.23) по всей области изменения переменных θ и φ с учетом нормировки сферических функций $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ на единицу:

$$dW_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2 dr \int |Y_l^{m_l}|^2 d\Omega = R_{nl}^2(r)r^2 dr.$$

Соответственно, плотность этой вероятности

$$w_{nl} = \frac{dW_n(r)}{dr} = R_{nl}^2(r)r^2. \quad (10.25)$$

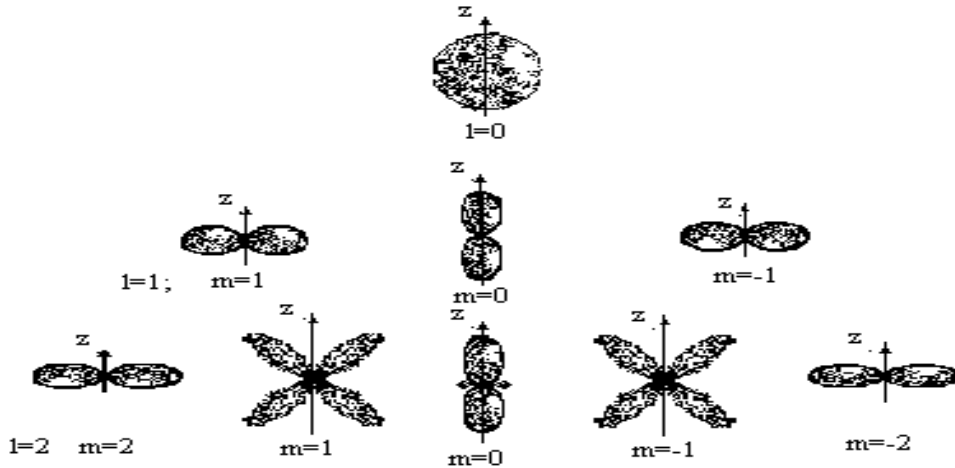


Рисунок 10.2 – Угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона

На рисунке 10.3 функция (10.25) представлена графически при $n=1$ и $n=2$.

В поведении кривых (10.25) наблюдаются следующие особенности:

1) площади под всеми кривыми, в соответствии с условием нормировки Ψ -функции, одинаковы и равны 1;

2) волновые функции при малых r изменяются как степенные (то есть $w_{nl} \sim (r/r_0)^{2(l+1)}$); при больших r – убывают экспоненциально ($w_{lm} \sim \exp[-2r/(nr_0)]$);

3) число узлов (точек, в которых $R_{nl}(r) = 0$) определяется *радиальным квантовым числом* $n_r = n - (l + 1)$. Обязательный узел в начале координат не учитывается;

4) для состояний с *максимальным возможным* $l = n - 1$ максимумы функций (10.25) приходятся на расстояния, совпадающие с радиусами круговых орбит $r_n = n^2 r_0$, вычисляемых в теории Бора.

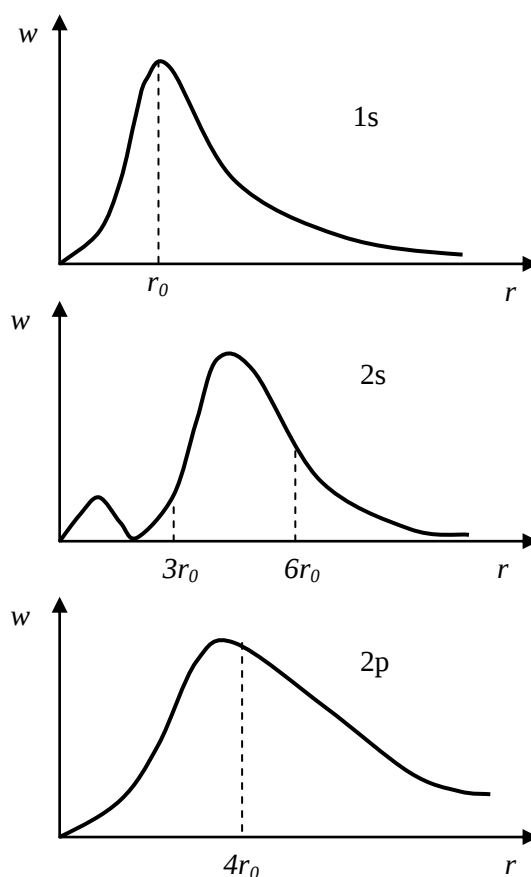


Рисунок 10.3 – Радиальное распределение плотности вероятности обнаружения электрона на расстоянии r от ядра

Таким образом, при квантово-механическом описании движения электрона в водородоподобном атоме на основе знания Ψ -функции и постулатов квантовой механики можно определить динамические переменные электрона в каждом из его состояний.

Сравнивая результаты, полученные при квантово-механическом описании атома водорода, с информацией о состоянии электрона, содержащейся в теории Бора, заметим следующее:

- при любых значениях орбитального квантового числа l , возможных при заданном n , значения энергии, полученные при квантово-механическом описании, совпадают с теми, которые определяются в соответствии с теорией Бора;

- только при $l = l_{\max} = n - 1$ среднее значение расстояния электрона от ядра, определенное по законам квантовой механики, совпадает с радиусом орбиты электрона, соответствующим состоянию с заданным значением квантового числа n в теории Бора;

- в целом результаты, касающиеся характеристик возможных состояний электрона в рамках квантово-механического описания, существенно отличаются от результатов, предсказанных на основе теории Бора.

[Задачи по теме лекции 10](#)

Лабораторная работа

Квантование энергии и волновые функции атома водорода

Электронные облака атома водорода