Глава 5

Тримерни стационарни задачи

5.1 Движение в централно-симетрично поле

Постановка на задачата

Централно-симетрично поле се нарича такова поле, за което потенциалната енергия зависи само от разстоянието $r = |\mathbf{r}|$, но не и от посоката на радиус-вектора $\mathbf{r}$:

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{V}(|\mathbf{r}|) = \hat{V}(r). \tag{5.1}$$

Стационарното уравнение на Шрьодингер има вида:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta} + \hat{V}(r), \tag{5.2}$$

където Лапласианът е $\hat{\Delta} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$.

Примерите на централно-симетрични потенциали са многобройни. Ето тук някои от най-важните:

Сферична потенциална яма: $$V(r) = \begin{cases} -V_0, & 0 \leqq r \leqq r_0, \\ 0, & r > r_0 \end{cases}; \tag{5.3а}$$

Сферичен хармоничен осцилатор: $$V(r) = \tfrac{1}{2}m\omega^2 r^2; \tag{5.3б}$$

Кулонов потенциал: $$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}; \tag{5.3в}$$

Екраниран Кулонов потенциал (на Юкава): $$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}e^{-r/a}; \tag{5.3г}$$

Кварков потенциал: $$V(r) = ar + b/r. \tag{5.3д}$$

Сферични координати

В централно-симетрично поле е удобно да се работи в сферични координати (r, θ, φ):

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi, \qquad z = r\cos\theta, \tag{5.4}$$

където областите на изменение на разстоянието r, азимуталния ъгъл θ и полярния ъгъл φ са

$$0 \leqq r < \infty, \qquad 0 \leqq \theta \leqq \pi, \qquad 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi. \tag{5.5}$$

От формули (5.4) можем да изразим сферичните променливи чрез Декартовите:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \qquad \theta = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}, \qquad \varphi = \arctan \frac{y}{x}. \tag{5.6}$$

Преминаваме от Декартови в сферични променливи с помощта на формулите:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{5.7а}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{5.7б}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{5.7в}$$

като пресмятаме производните:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, & &\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}, & &\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r}, \\
&\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}}\frac{xz}{x^2+y^2+z^2}, & &\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}}\frac{yz}{x^2+y^2+z^2}, & &\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{x^2+y^2+z^2}, \\
&\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2+y^2}, & &\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2+y^2}, & &\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.
\end{aligned} \tag{5.8}$$

За лапласиана получаваме

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\Lambda}(\theta,\varphi)}{r^2}, \tag{5.9}$$

където ъгловата му част има вида

$$\hat{\Lambda}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \tag{5.10}$$

Лесно се вижда, че ъгловият оператор $\hat{\Lambda}$ е свързан с оператора на орбиталния момент $\hat{\mathbf{L}}$. Наистина, след елементарни пресмятания намираме следните изрази за проекцията $\hat{L}_3$ и големината $\hat{\mathbf{L}}^2$ на орбиталния момент $\hat{\mathbf{L}}$ в сферични координати:

$$\hat{L}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{5.11а}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = -\hat{\Lambda}. \tag{5.11б}$$

Следователно собствените функции и собствените стойности на $\hat{\Lambda}$ се дават с тези на $\hat{\mathbf{L}}^2$.

Собствени стойности и собствени функции на оператора на ъгловия момент: сферични хармоники

За общите собствени функции на $\hat{\mathbf{L}}^2$ и $\hat{L}_3$, които се означават с $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ и се наричат *сферични хармоники*, и собствените им стойности знаем, че

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad l = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{5.12а}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad m = -l, -l+1, \ldots, l. \tag{5.12б}$$

Следователно имаме

$$\hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta,\varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{5.13}$$

Заместваме оператора $\hat{\Lambda}$ с явния му вид (5.10):

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) Y_{lm}(\theta,\varphi) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} Y_{lm}(\theta,\varphi) + l(l+1) Y_{lm}(\theta,\varphi) = 0. \tag{5.14}$$

Това диференциално уравнение допуска разделяне на променливите, т.е. факторизиране на зависимостите от двата ъгъла θ и φ:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi). \tag{5.15}$$

Заместваме в уравнението (5.14), разделяме на $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ и намираме:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right] + l(l+1)\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) = C. \tag{5.16}$$

Понеже θ и φ са независими променливи и понеже лявата страна зависи само от θ, а дясната само от φ, то последното равенство може да бъде изпълнено само ако и двете страни са равни на (една и съща) константа C. Тази константа може да се намери от уравнението (5.12б) за собствените стойности на $\hat{L}_z$.

Явен вид на функцията $\Phi(\varphi)$. След заместване в уравнението (5.12б) на оператора (5.11а) и полагането (5.15) и след разделяне на $\Theta(\theta)$ получаваме:

$$-i\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = m\Phi(\varphi), \tag{5.17}$$

откъдето намираме:

$$\Phi_m(\varphi) = A\, e^{im\varphi}. \tag{5.18}$$

Възможните стойности на m се определят от изискването за еднозначност на решението при промяна на ъгъла $\varphi \to \varphi + 2\pi$, т.е. $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$. Оттук намираме, че възможните стойности са

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{5.19}$$

т.е. проекцията на орбиталния момент може да приема *цели* стойности (но не и полуцели, както за произволен ъглов момент!). Това означава, че големината на орбиталния момент може да приема само *цели* неотрицателни стойности (но не и полуцели):

$$l = 0, 1, 2, \dots \tag{5.20}$$

Както при всеки ъглов момент, така и при орбиталния момент при зададена стойност l допустимите стойности на проекцията са $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Интеграционната константа A във формула (5.18) се намира от условието за нормираност:

$$1 = \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2\, d\varphi = 2\pi |A|^2 \quad \Longrightarrow \quad |C| = 1/\sqrt{2\pi}. \tag{5.21}$$

Така за полярната част на сферичната хармоника получаваме окончателно:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}. \tag{5.22}$$

Лесно се вижда, че функциите $\Phi_m(\varphi)$ са ортонормирани:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'}(\varphi)\Phi_{m''}(\varphi)\, d\varphi = \delta_{m'm''}. \tag{5.23}$$

Явен вид на функцията $\Theta(\theta)$**.** С повторно диференциране в уравнение (5.17) намираме, че константата C в уравнение (5.16) е $C = m^2$. По такъв начин уравнението (5.16) за азимуталната част на сферичната хармоника $\Theta(\theta)$ придобива вида:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta) = 0. \tag{5.24}$$

Ортонормираните решения на това уравнение имат вида:

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-)^m\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\theta), \tag{5.25}$$

където функциите $P_l^m(\cos\theta)$ са известни в математичната физика като *присъединени полиноми на Льожандр*. Те могат да се пресметнат от формулата:

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!}\,\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l = (1-x^2)^{m/2}\,\frac{d^m}{dx^m}P_l(x), \tag{5.26}$$

където $P_l(x)$ са *полиномите на Льожандр*:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l. \tag{5.27}$$

Първите няколко полинома на Льожандр имат вида:

$$\begin{gathered} P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2-1), \quad P_3(x) = \tfrac{1}{2}x(5x^2-3), \\ P_4(x) = \tfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3), \quad P_5(x) = \tfrac{1}{8}x(63x^4 - 70x^2 + 15), \quad \ldots \end{gathered} \tag{5.28}$$

Следователно първите няколко сферични хармоники имат следния вид:

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \tag{5.29а}$$

$$Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, e^{\pm i\varphi}\sin\theta, \quad Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4}}\,\cos\theta; \tag{5.29б}$$

$$\begin{gathered} Y_{2,\pm2}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\, e^{\pm 2i\varphi}\sin^2\theta, \quad Y_{2,\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\, e^{\pm i\varphi}\sin 2\theta, \\ Y_{2,0}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1); \end{gathered} \tag{5.29в}$$

$\ldots$

Сферичните хармоники удовлетворяват свойството $Y^*_{lm}(\theta,\varphi) = (-)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi)$. Те са ортонормирани:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{lm}(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{5.30}$$

Разделяне на променливите и радиално уравнение на Шрьодингер

Връщаме се към стационарното уравнение на Шрьодингер (5.2) с лапласиана (5.9). Уравнението допуска решение с разделени променливи във вида:

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{5.31}$$

където радиалната функция $R(r)$ зависи само от големината r на радиус-вектора $\mathbf{r}$. Заместваме (5.9) и (5.31) в уравнението на Шрьодингер (5.2), след което разделяме на $R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и получаваме:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E - \hat{V}(r) \right] = -\frac{1}{Y_{lm}(\theta, \varphi)} \hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1), \tag{5.32}$$

като в последното равенство сме използвали формула (5.13). Оттук намираме *радиалното уравнение на Шрьодингер* за $R(r)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \hat{V}(r) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R(r) = 0. \tag{5.33}$$

Последното уравнение може да се опрости с въвеждането на функцията $F(r)$:

$$R(r) = \frac{F(r)}{r}. \tag{5.34}$$

Пресмятаме

$$R'(r) = \frac{F'(r)}{r} - \frac{F(r)}{r^2}, \tag{5.35}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r F'(r) - F(r) \right] = \frac{1}{r} F''(r), \tag{5.36}$$

заместваме в (5.33) и получаваме следното диференциално уравнение за $F(r)$:

$$\frac{d^2}{dr^2} F(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \hat{V}_{\text{eff}}(r) \right] F(r) = 0, \tag{5.37}$$

където $V_{\text{eff}}(r)$ е *ефективна* потенциална енергия:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \tag{5.38}$$

Допълнителният член с $l(l+1)$ е аналогичен на *центробежния потенциал* в класическата физика и има подобно действие и в квантовата механика. Разликата е в това, че тук центробежното движение се квантува, с орбиталното квантово число l.

В заключение, за всеки централно-симетричен потенциал $V(r)$ уравнението на Шрьодингер допуска решение с разделени променливи в сферични координати:

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{F_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{5.39}$$

Ъгловата част се задава от съответната сферична хармоника $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и не зависи от конкретната форма на централно-симетричния потенциал. Спецификата на потенциала се отразява в уравнението (5.37) за радиалната част на вълновата функция, което при това включва допълнителен центробежен член, зависещ от орбиталното квантово число l и пропорционален на $l(l+1)$. Този член отсъства само при $l = 0$ (s-състояния).