Глава 5

Тримерни стационарни задачи

5.2 Движение в Кулоново поле: Водородоподобен атом

Постановка на задачата. Кулоновата потенциална енергия на привличане между електрон със заряд $-e$ и ядро, съдържащо Z протона с общ заряд $+Z$ е обратно пропорционална на разстоянието r, където $r = |\mathbf{r}|$:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{5.1}$$

Кулоновото поле е пример за централно-симетрично поле, за което потенциалната енергия зависи само от разстоянието $r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, но не и от посоката на радиус-вектора $\mathbf{r}$:

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{V}(|\mathbf{r}|) = \hat{V}(r). \tag{5.2}$$

Решаваме стационарното уравнение на Шрьодингер:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta} + \hat{V}(r), \tag{5.3}$$

където $\hat{\Delta} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ е диференциалният оператор на Лаплас. Стационарното уравнение на Шрьодингер допуска разделяне на променливите в сферични координати (r, θ, φ):

$$\begin{gathered} x = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi, \qquad z = r\cos\theta, \\ 0 \leqq r < \infty, \qquad 0 \leqq \theta \leqq \pi, \qquad 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi. \end{gathered} \tag{5.4}$$

В сферични координати операторът на Лаплас има вида

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\Lambda}(\theta,\varphi)}{r^2}, \tag{5.5а}$$

$$\hat{\Lambda}(\theta,\varphi) = -\hat{\mathbf{J}}^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{5.5б}$$

където ъгловата част на Хамилтониана $\hat{\Lambda}(\theta,\varphi)$ е свързана с квадрата на оператора на ъгловия момент $\hat{\mathbf{J}}$. В сферични координати проекцията на $\hat{\mathbf{J}}$ има много прост вид:

$$\hat{J}_3 = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{5.6}$$

Собствените функции на $\hat{\mathbf{J}}^2$ и $\hat{\Lambda}$ са сферичните функции на Льожандър $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{5.7а}$$

$$\hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{5.7б}$$

където

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{5.8а}$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \ldots, l-1, l. \tag{5.8б}$$

Понеже Кулоновият потенциал е центросиметричен, вълновата функция може да се представи в разделени променливи както следва:

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{F(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{5.9}$$

където $R(r) = F(r)/r$ е радиалната част на вълновата функция. Тук сме въвели функцията $F(r)$, защото уравнението, което тя удовлетворява, има по-прост вид от това за $R(r)$:

$$\frac{d^2}{dr^2} F(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \hat{V}_{\text{eff}}(r) \right] F(r) = 0, \tag{5.10}$$

където сме въвели ефективния потенциал

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \tag{5.11}$$

който е сума от Кулоновия потенциал $V(r)$ и центробежен потенциал $\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$.

Атомни единици. За да опростим означенията, ще използваме *атомните единици* за дължина a и енергия E_0:

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} \tag{5.12а}$$

$$E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.21 \text{ eV} = 4.36 \times 10^{-18} \text{ J} \tag{5.12б}$$

Атомната единица за дължина a се наричан *радиус на Бор*, а атомната единица за енергия E_0 е известна като *енергия на Хартри*.

Въвеждаме новите безразмерни променливи

$$\xi = \frac{r}{a}, \qquad \beta^2 = -2\frac{E}{E_0}. \tag{5.13}$$

Понеже разглеждаме само отрицателни енергии (отговарящи на свързани състояния), $E < 0$, то имаме $\beta^2 > 0$ и следователно β е реален параметър. Без ограничение на общността приемаме, че $\beta > 0$.

С новите променливи уравнението (5.10) добива вида

$$\frac{d^2}{d\xi^2} F(\xi) + \left[-\beta^2 + 2\frac{Z}{\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right] F(\xi) = 0. \tag{5.14}$$

Това диференциално уравнение има особености при $\xi = 0$ и $\xi \to \infty$, които първо ще отстраним, и след това ще развием решението за новополученото уравнение в ред по степените на ξ.

Поведение на решението при $\xi \to \infty$. При $\xi \to \infty$ първият член в скобите [...] в уравнението (5.14) доминира над останалите. Уравнението има следния асимптотичен вид:

$$\frac{d^2}{d\xi^2}F(\xi) - \beta^2 F(\xi) \sim 0, \tag{5.15}$$

двете независими решения на което са $F(\xi \to \infty) \sim e^{\pm\beta\xi}$. Едното от тези решения, именно $e^{+\beta\xi}$, не удовлетворява условието за квадратична интегруемост на вълновата функция и отпада. Следователно асимптотичното поведение на $F(\xi)$ при $\xi \to \infty$ е:

$$F(\xi \to \infty) \sim e^{-\beta\xi}. \tag{5.16}$$

Поведение на решението при $\xi \to 0$. При $\xi \to 0$ третият член в скобите [...] в уравнението (5.14) доминира над останалите. Уравнението придобива асимптотичния вид:

$$\frac{d^2}{d\xi^2}F(\xi) - \frac{l(l+1)}{\xi^2}F(\xi) \sim 0. \tag{5.17}$$

Решенията на такъв тип уравнение са от вида ξ^c, където c е константа. След заместване в уравнението намираме двете независими решения: ξ^{l+1} и ξ^{-l}. Второто от тези решения ξ^{-l} няма физически смисъл, понеже вълновата функция $\Psi(\mathbf{r})$ би дивергирала при $\xi \to 0$ поради това, че $l \geqq 0$, виж (5.8а). Отбележете, че вълновата функция $\Psi(\mathbf{r})$ би дивергирала дори при $l = 0$, понеже тя е пропорционална на $F(r)/r$, виж формула (5.9). Следователно асимптотичното поведение на $F(\xi)$ при $\xi \to 0$ е:

$$F(\xi \to 0) \sim \xi^{l+1}. \tag{5.18}$$

Отстраняване на особеностите при $\xi \to \infty$ и $\xi \to 0$. Следващата стъпка е да отстраним особеностите в решението при $\xi \to \infty$ и $\xi \to 0$ като положим

$$F(\xi) = \xi^{l+1} e^{-\beta\xi} g(\xi), \tag{5.19}$$

където $g(\xi)$ е нова неизвестна функция, която подлежи на определяне, но която вече няма особеностите на $F(\xi)$ при $\xi \to \infty$ и $\xi \to 0$. За да намерим уравнението за $g(\xi)$, намираме производните на $F(\xi)$ от формула (5.19) и заместваме в уравнението (5.14). Имаме

$$F'(\xi) = \xi^l e^{-\beta\xi}\left[(l+1-\beta\xi)\,g(\xi) + \xi g'(\xi)\right], \tag{5.20а}$$

$$F''(\xi) = \xi^l e^{-\beta\xi}\left\{\xi g''(\xi) + (2l+2-2\beta\xi)\,g'(\xi) + \frac{1}{\xi}\left[l(l+1) - 2\beta\xi\,(l+1) + \beta^2\xi^2\right] g(\xi)\right\}. \tag{5.20б}$$

и след известни пресмятания намираме уравнението за $g(\xi)$:

$$\xi g''(\xi) + 2\,(l+1-\beta\xi)\,g'(\xi) + 2\,[Z - \beta\,(l+1)]\,g(\xi) = 0. \tag{5.21}$$

Поради отсъствието на особености във функцията $g(\xi)$, съществува решение в ред по степените на променливата ξ:

$$g(\xi) = \sum\nolimits_{k=0}^{\infty} c_k \xi^k. \tag{5.22}$$

Пресмятаме производните на $g(\xi)$,

$$g'(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} k c_k \xi^{k-1}, \tag{5.23а}$$

$$g''(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) c_k \xi^{k-2}, \tag{5.23б}$$

заместваме ги в уравнението (5.21) и получаваме:

$$\sum_{k=1}^{\infty} k(k-1)c_k\xi^{k-1} + 2(l+1)\sum_{k=1}^{\infty} kc_k\xi^{k-1} - 2\beta\sum_{k=0}^{\infty} kc_k\xi^k + 2[Z-\beta(l+1)]\sum_{k=0}^{\infty} c_k\xi^k = 0. \tag{5.24}$$

Сменяме сумационния индекс в първата и втората сума: $k = q+1$, събираме четирите суми в една и получаваме:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\{(2l+2+k)(k+1)c_{k+1} + 2[Z-\beta(k+l+1)]c_k\right\}\xi^k = 0. \tag{5.25}$$

Понеже тази сума трябва да е тъждествено равна на нула, за всяка стойност на ξ, то всички коефициенти, пред всяка степен на ξ, трябва да са равни на нула. От това условие получаваме следната рекурентна връзка между коефициентите:

$$c_{k+1} = 2\frac{\beta(k+l+1)-Z}{(2l+2+k)(k+1)}c_k. \tag{5.26}$$

Чрез тази връзка можем да намерим последователно, започвайки от c_0, всички коефициенти в реда (5.22): $c_0 \to c_1 \to c_2 \to \dots$.

Прекъсване на реда. Анализът на свойствата на реда (5.22) показва обаче, че той не допуска квадратична интегруемост на вълновата функция, ако сумационният индекс бъде оставен да расте до $+\infty$. Наистина, при $k \gg 1$, коефициентите в реда, определени от рекурентната връка (5.26), имат следното асимптотично поведение:

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \sim \frac{2\beta}{k} \qquad (k \gg 1). \tag{5.27}$$

Може лесно да се покаже, че същото асимптотично поведение имат коефициентите в развитието в ред на функцията $e^{2\beta\xi}$, т.е. имаме

$$g(\xi) \sim e^{2\beta\xi}. \tag{5.28}$$

Следователно радиалната част на вълновата функция ще има асимптотиката [виж формули (5.9) и (5.19)]:

$$R(\xi) \sim \xi^l e^{\beta\xi} \xrightarrow{\xi\to\infty} \infty, \tag{5.29}$$

т.е. нарушава условието за квадратична интегруемост. Този проблем възниква вследствие на поведението на коефициентите в разложението на $g(\xi)$ при големи индекси k. Това налага редът (5.22) да бъде *прекъснат* при някаква стойност на индекса $k = n_r$, т.е. редът се превръща в полином от n_r-ти ред. С други думи, съществува цяло неотрицателно число $n_r = 0, 1, 2, \dots$ такова, че

$$c_{n_r} \neq 0, \qquad c_{n_r+1} = c_{n_r+2} = \dots = 0 \tag{5.30}$$

Отбелязваме, че вследствие на рекурентната връзка (5.26), от нулирането на коефициента c_{n_r+1} следва нулирането на всички останали коефициенти след него в реда (5.22). Полученият след прекъсването на реда полином, коефициентите в който се задават с рекурентната формула (5.26), се нарича *обобщен полином на Лагер* и се бележи с $L_{n_r}^{2l+1}(x)$.

Квантуване на енергията. От условието (5.30) и рекурентната формула (5.26) намираме:

$$\beta = \frac{Z}{n_r + l + 1} = \frac{Z}{n} \qquad (n_r = 0, 1, 2, \ldots) \tag{5.31}$$

Тук цялото положително число

$$n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \ldots \tag{5.32}$$

се нарича *главно квантово число*. Цялото неотрицателно число $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ се нарича *радиално квантово число*. Като се върнем към първоначалните параметри чрез формули (5.13), намираме *квантуваните енергии на водородоподобния атом*:

$$E_n = -\mathrm{Ry}\frac{Z^2}{n^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots), \tag{5.33}$$

където сме използвали единицата за енергия *Ридберг* (равна на атомната единица за енергия E_0 разделена на 2):

$$\mathrm{Ry} = \frac{E_0}{2} = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6\ \mathrm{eV} = 2.18 \times 10^{-18}\ \mathrm{J}. \tag{5.34}$$

Енергиите на водородоподобния атом са безкрайно много на брой и са пропорционални на $1/n^2$, т.е. сгъстяват се с нарастването на n. Освен това енергиите са пропорционални на Z^2, където Z е зарядът на ядрото. Например, енергиите на двукратно йонизиран литиев йон Li^{2+} ($Z = 3$) са 9 пъти по-големи от тези на водородния атом H: основното ниво за атома H има енергия ≈ -13.6 eV , докато основното ниво за йона Li^{2+} има енергия $\approx -9 \times 13.6$ eV ≈ -123 eV .

Вълнова функция. И така, радиалната част на вълновата функция за водородоподобен атом има вида

$$R_{nl}(r) = C_{nl}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \tag{5.35}$$

където $\rho = 2Zr/na$, а C_{nl} е константа, която се определя от условието за нормираност на вълновата функция:

$$C_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\,. \tag{5.36}$$

Пълната вълнова функция на електрона, с включена ъглова част, съгласно формула (5.9) е:

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nlm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{5.37}$$

Квантови числа. Състоянието на електрона във водородоподобния атом се определя от следните квантови числа:

$n = 1, 2, 3, \ldots$	главно квантово число,
$n_r = 0, 1, 2, \ldots$	радиално квантово число,
$l = 0, 1, 2, \ldots$	орбитално квантово число,
$m = -l, -l+1, \ldots, l$	магнитно квантово число.

Енергиите на електрона са $(2l+1)$-кратно изродени по m (понеже не зависят от това квантово число). Това израждане се елиминира в магнитно поле, което "разцепва"енергиите (ефект на Зееман). Освен това енергиите са “случайно” изродени по n_r и l, понеже зависят само от сумата $n_r + l$, но не и от тях поотделно; например, енергиите на състоянията с $(n_r = 0,\ l = 1)$ и $(n_r = 1,\ l = 0)$ са равни.

Лесно се вижда, че за всяка стойност на главното квантово число n имаме $n+1$ възможни стойности на орбиталното квантово число l и съответно n^2-кратно израждане на енергиите. Наистина, за всяко n имаме възможни стойности $l = 0, 1, 2, \ldots, n$, като за всяка стойност на l имаме $2l+1$ възможни стойности на m, т.е. броят на състоянията с еднаква енергия е:

$$\sum_{l=0}^{n}(2l+1) = 2\sum_{l=0}^{n} l + \sum_{l=0}^{n} 1 = 2 \times \tfrac{1}{2}n(n-1) + n = n^2. \tag{5.38}$$

Съществува общоприета номенклатура на означенията на електронните състояния nl по следния начин: стойността на главното квантово число n се дава с число, а стойността на орбиталното квантово число l с буква, като $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ се означават съответно с латинските букви $s, p, d, f, g, \ldots$ Например основното състояние $(n = 1)$ е $1s$ (за него $l = 0$), най-ниските възбудени (тези с $n = 2$) са $2s$ $(l = 0)$ и $2p$ $(l = 1)$, следващите възбудени са $3s$, $3p$ и $3d$ и т.н.

Радиална част на вълновата функция Полиномите на Лагер могат да се намерят от следната формула:

$$L_p^q(x) = (-)^q \frac{q}{q-p} x^p \frac{d^{q-p}}{dx^{q-p}}(x^q e^{-x}). \tag{5.39}$$

Първите няколко от тях имат вида:

$$n_r = 0,\ l = 0: \quad L_0^1(x) = 1, \tag{5.40а}$$
$$n_r = 0,\ l = 1: \quad L_0^3(x) = 1, \tag{5.40б}$$
$$n_r = 1,\ l = 0: \quad L_1^1(x) = 2 - x, \tag{5.40в}$$
$$n_r = 0,\ l = 2: \quad L_0^5(x) = 1, \tag{5.40г}$$
$$n_r = 1,\ l = 1: \quad L_1^3(x) = 4 - x, \tag{5.40д}$$
$$n_r = 2,\ l = 0: \quad L_2^1(x) = \tfrac{1}{2}(x^2 - 6x + 6), \tag{5.40е}$$
$$\ldots \tag{5.40ж}$$

Това ни позволява да напишем експлицитно радиалната част на вълновата функция на водородния атом в основното $(n = 1,\ l = 0)$ и първите няколко възбудени състояния:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}}\, e^{-r/a}, \tag{5.41а}$$
$$R_{21}(r) = \frac{r}{2a^2\sqrt{6a}} e^{-r/2a}, \tag{5.41б}$$
$$R_{20}(r) = \frac{1}{2a\sqrt{2a}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}, \tag{5.41в}$$
$$\ldots$$

Средна стойност на радиуса и дисперсията. Средният радиус на електрона в основното състояние на водородния атом е:

$$\overline{r} = \langle R_{10}(r)|r|R_{10}(r)\rangle = \int_0^\infty r R_{10}(r)^2 r^2 dr = \tfrac{3}{2}a. \tag{5.42}$$

За произволни n и l ($l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$) може да се покаже, че

$$\overline{r} = \tfrac{1}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right]a. \tag{5.43}$$

Средната стойност на дисперсията на координатата в състояние $R_{nl}(r)$ е:

$$\overline{D_r} = \sqrt{\langle R_{nl}(r)|(r-\overline{r})^2|R_{nl}(r)\rangle} = \tfrac{1}{2}a\sqrt{n^2(n^2+2) - l^2(l+1)^2}. \tag{5.44}$$

Очевидно при фиксирано квантово число n дисперсията на координатата е минимална при максималната стойност на $l = n-1$: $\overline{D_r} = \frac{1}{2}an\sqrt{2n+1}$. Такива Кулонови орбити се наричат “кръгови”.