ГЛАВА IV

ДВИЖЕНИЕ В ПОЛЕ С ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ

§ 35. Уравнение Шредингера

Мы можем теперь применить развитый в предыдущей главе расчетный аппарат квантовой механики к изучению свойств реальных систем. Естественно остановиться прежде всего на атоме водорода как простейшей атомной системе. В атоме водорода потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром зависит только от расстояния между ними $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Задача движения двух частиц с законом взаимодействия $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ сводится, как мы выяснили в § 14, к задаче движения одной частицы с приведенной массой μ в поле $U(r)$. Ввиду большой разницы в массах приведенная масса μ очень близка к массе электрона. Если также пренебречь размерами протона, то атом водорода представляет электрон, движущийся в кулоновском поле неподвижного центра. Такое поле является частным случаем поля с центральной симметрией, в котором потенциальная энергия зависит только от расстояния до силового центра. Мы рассмотрим движение электрона в поле с центральной симметрией самого общего вида, а затем уже перейдем к случаю кулоновского поля.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний частицы, движущейся в силовом поле с потенциальной энергией $U(r)$, имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi = 0. \tag{35,1}$$

В случае потенциального поля с центральной симметрией уравнение Шредингера удобно преобразовать к сферическим координатам, поскольку потенциальная энергия зависит только от расстояния до начала координат r. Выражая оператор Лапласа в сферических координатах, имеем

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Delta_{\vartheta\varphi}\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi = 0. \tag{35,2}$$

Это уравнение удобно преобразовать, введя в него явным образом оператор квадрата момента $\hat{l}^2$. Подставляя его значение согласно формуле (30,9), имеем окончательно

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}\psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-U(r)\right)\psi=0. \tag{35,3}$$

Покажем, прежде всего, что при движении в поле с центральной симметрией, помимо закона сохранения энергии, имеют место еще два закона сохранения — закон сохранения полного момента количества движения и проекции момента на ось z, произвольным образом ориентированную в пространстве; причем, когда мы говорим о сохранении полного момента, то имеется в виду величина, изображаемая оператором $\hat{l}^2$ (квадрат момента). Для этого, согласно общим правилам, рассмотрим условия коммутации операторов $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$ с гамильтонианом. В нашем случае гамильтониан $\hat{H}$ можно, очевидно, написать в виде

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{l}^2}{2\mu r^2}+U(r). \tag{35,4}$$

В оператор $\hat{l}^2$ входят только угловые переменные ϑ, φ, а также операторы дифференцирования по этим переменным. Поэтому оператор $\hat{l}^2$ коммутирует с любым оператором дифференцирования по r, а также с оператором самой координаты r

$$\hat{H}\hat{l}^2-\hat{l}^2\hat{H}=0. \tag{35,5}$$

Аналогичное соотношение имеет место и для оператора $\hat{l}_z$ ввиду того, что, как мы видели в § 30, он коммутирует с оператором $\hat{l}^2$ (30,4):

$$\hat{H}\hat{l}_z-\hat{l}_z\hat{H}=0. \tag{35,6}$$

Поскольку при движении в поле с центральной симметрией сохраняются три величины — энергия, квадрат момента l^2 и проекция момента на произвольную ось l_z, мы будем рассматривать состояния с заданными значениями этих трех величин.

Напомним, что при движении в поле с центральной симметрией законы сохранения энергии, полного момента количества движения и его проекции на ось z имеют место и в классической механике.

Мы рассмотрели уже ранее состояния системы с заданными значениями полного момента и его проекции на оси z. Собственные значения операторов $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$ характеризовались азимутальным и магнитным квантовыми числами l и m, а собственными функциями этих операторов служили сферические функции $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ с индексами l, m.

Уравнение (35,3) допускает разделение переменных. Угловая часть его совпадает с уравнением (30,14). Она описывает движение с заданными значениями l и m. Поэтому решение (35,3) естественно пытаться искать в виде

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{35,7}$$

Подставляя выражение (35,7) в уравнение (35,3) и учитывая, что $\hat{l}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, мы приходим к следующему уравнению для радиальной части волновой функции $R(r)$:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0. \tag{35,8}$$

Мы видим, что выражение для радиальной составляющей R волновой функции ψ существенно зависит от вида потенциальной энергии $U(r)$. В то же время угловая часть $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ волновой функции определяется лишь величиной момента количества движения частицы (число l) и его проекцией на ось z (число m). Состояния с заданным моментом количества движения обозначаются малыми буквами латинского алфавита:

$$\begin{array}{cccccccc} l = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ s & p & d & f & g & h & i & k \end{array}$$

Значением квантового числа l определяется также четность состояния. В § 33 мы показали, что в состоянии с заданными полным моментом количества движения и его проекцией на ось z четность равна $(-1)^l$, т. е. при преобразовании инверсии сферическая функция Y_{lm} переходит в $(-1)^l Y_{lm}$. Так как радиальная волновая функция, зависящая от абсолютной величины радиуса-вектора, не меняется при инверсии, то указанный закон преобразования относится и к полной волновой функции

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) \to (-1)^l \psi(r, \vartheta, \varphi).$$

Таким образом, состояния s, d, g, ... являются четными, а p, f, h ... — нечетными (при положительной внутренней четности).

Вероятность того, что электрон, находящийся в состоянии $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, будет обнаружен в бесконечно малом элементе объема с координатами r, ϑ, φ, дается формулой

$$dW(r, \vartheta, \varphi) = |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2\, dr\, d\Omega, \tag{35,9}$$

где $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$. Если проинтегрировать это выражение по всем значениям углов ϑ, φ, то мы получим вероятность обнаружить электрон в сферическом слое между r и $r + dr$

$$dW(r) = |R(r)|^2 r^2\, dr. \tag{35,10}$$

Проинтегрировав (35,9) по всем значениям радиуса r от 0 до ∞, находим вероятность $dW(\vartheta, \varphi)$ обнаружить электрон в телесном угле $d\Omega$ в направлении, определяемом углами ϑ, φ

$$dW_{lm}(\vartheta, \varphi) = |Y_{lm}|^2 d\Omega. \qquad (35,11)$$

Из определения сферической функции (30,16) следует, что последнее выражение не зависит от угла φ. Это означает, что в плоскости, перпендикулярной оси z, распределение вероятности нахождения частицы совершенно симметрично. Напомним, что под осью z мы понимаем произвольно выбранное направление в пространстве, причем фиксирована проекция момента количества движения на это направление. Таким образом, из (35,11) следует

$$dW_{lm} \sim \left| P_l^m(\cos\vartheta) \right|^2 d\Omega. \qquad (35,12)$$

Распределение вероятности (35,12) определяется двумя квантовыми числами l и m, т. е. зависит от величины полного момента количества движения и его проекции на ось z.

Состояние с $l = 0$ (s-состояние) обладает сферической симметрией, так как при $l = 0$ (следовательно и $m = 0$) $P_0^0 = \mathrm{const}$

$$dW_{00} = \frac{1}{4\pi} d\Omega. \qquad (35,13)$$

В p-состоянии ($l = 1$) распределение вероятности дается следующими выражениями:

$$\left.\begin{aligned} dW_{1,\pm 1} &= \frac{3}{8\pi} \sin^2\vartheta \, d\Omega, \\ dW_{10} &= \frac{3}{4\pi} \cos^2\vartheta \, d\Omega. \end{aligned}\right\} \qquad (35,14)$$

Графически, для различных l и m, распределения (35,12) представлены на рис. 8 в виде полярных диаграмм [1]).

Рассмотрим более детально уравнение (35,8) для радиальной составляющей волновой функции. Прежде всего из него следует, что энергия частицы не зависит от проекции момента количества движения на ось z. Это связано с тем, что в сферически-симметричном поле все направления являются равноправными. Таким образом, изотропия пространства приводит к вырождению уровней системы, энергия которых не зависит от квантового числа m. Следует заметить, что вырождение всегда обусловлено определенными свойствами симметрии рассматриваемой системы.

---

[1]) Вероятность $\dfrac{dW_{lm}}{d\Omega}$ отложена по радиусу-вектору, проведенному под углом ϑ к оси z.

Вместо функции R удобно ввести функцию $\chi(r)$:

$$R(r) = \frac{1}{r}\chi(r). \tag{35,15}$$

Для $\chi(r)$ находим

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi = 0. \tag{35,16}$$

Условие конечности волновой функции при $r = 0$ приводит к требованию

$$\chi(0) = 0. \tag{35,17}$$

Уравнение для радиальной функции (35,8) свелось к уравнению одномерного движения с эффективной потенциальной энергией, равной

$$U_{\text{эфф}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}. \tag{35,18}$$

Как и в классической механике, величина $\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+l)}{r^2}$ именуется центробежной энергией.

Не конкретизируя детального вида потенциальной энергии $U(r)$, можно, тем не менее, сделать определенные заключения

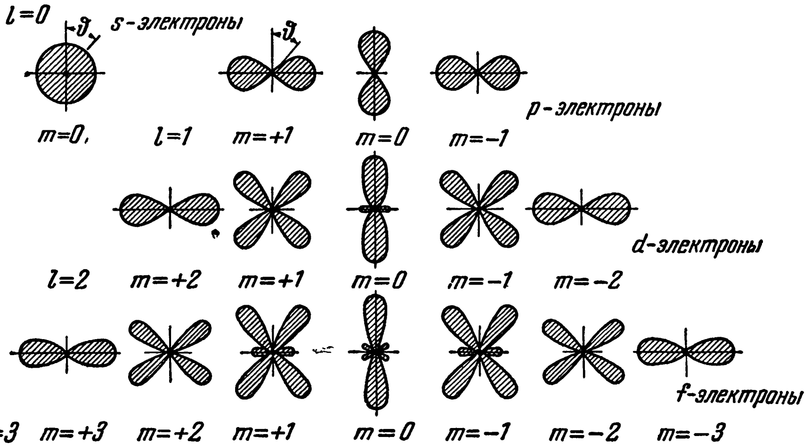

Рис. 8.

о поведении волновой функции вблизи начала координат и на очень больших расстояниях от силового центра.

Исследуем сперва область малых расстояний $r \to 0$. Будем считать, что вблизи начала координат потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$ изменяется достаточно медленно, так что имеет место условие

$$\lim_{r\to 0} r^2 U(r) = 0. \tag{35,19}$$

Это условие означает, что $|U(r)|$ при $r \to 0$ растет медленнее, чем $1/r^2$. Оно выполнено, в частности, для электрона, находящегося в кулоновском поле ядра. При этом в уравнении (35,16) при $r \to 0$ можно пренебречь членами $E\chi$ и $U(r)\chi$ по сравнению с членом $\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\chi$. Тогда получим

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi = 0.$$

Решение последнего уравнения ищем в виде

$$\chi = Ar^{\gamma}.$$

Подставляя это выражение в уравнение, имеем

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l+1). \tag{35,20}$$

Уравнение (35,20) имеет два корня:

$$\gamma_1 = l + 1; \quad \gamma_2 = -l.$$

Второй корень мы должны отбросить, так как ему отвечает функция R, которая неограниченно возрастает при $r \to 0$. Таким образом, окончательно получаем, что на малых расстояниях $\chi(r) \sim r^{l+1}$, а радиальная часть волновой функции выражается формулой

$$R(r) = Ar^l. \tag{35,21}$$

Вероятность найти частицу на данном расстоянии r от центра независимо от углов ϑ и φ дается квадратом модуля радиальной функции, т. е. величиной $|R|^2 r^2\,dr$.

Из (35,21) следует, что при малых r эта вероятность пропорциональна $r^{2l+2}\,dr$ и тем меньше, чем больше l. Центробежная сила как бы отбрасывает частицу от центра.

Исследуем далее асимптотическое поведение волновой функции на больших расстояниях от начала координат. На больших расстояниях сила, действующая на частицу, стремится к нулю и, следовательно, потенциальная энергия $U(r)$ — к некоторой постоянной. Всюду, где это не оговорено особо, мы будем выбирать эту постоянную за начало отсчета потенциальной энергии, т. е. считать, что

$$\lim_{r\to\infty} U(r) = 0.$$

Тогда в уравнении (35,16) при больших r можно пренебречь слагаемыми $U\chi$ и $\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\chi$ по сравнению с членом $E\chi$[1]. При этом уравнение (35,16) приобретает вид

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+k^2\chi=0,\quad k=\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}. \tag{35,22}$$

Решение последнего уравнения можно, очевидно, написать как

$$\chi=A_1e^{ikr}+A_2e^{-ikr}, \tag{35,23}$$

где A_1 и A_2 — постоянные интегрирования.

Рассмотрим, прежде всего, решения, отвечающие положительным значениям энергии. При $E>0$ величина k, определяемая формулой (35,22), имеет вещественное значение. Радиальная часть волновой функции (35,15) сводится к сумме двух функций

$$R(r)=A_1\frac{e^{ikr}}{r}+A_2\frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{35,24}$$

Так как оба слагаемых ограничены по модулю, то ни одна из постоянных A_1 и A_2 не должна быть равной нулю. Вдали от силового центра радиальная функция представляет суперпозицию сходящейся и расходящейся сферических волн.

Определенное заключение может быть сделано и относительно энергетического спектра частицы при произвольном виде энергии взаимодействия $U(r)$. Действительно, функция (35,23) не обращается в нуль на бесконечности, что соответствует инфинитному движению, т. е. движению, при котором частица или система уходит на бесконечность. Интеграл от квадрата модуля функции (35,24), взятый по всему пространству, расходится. Но, как мы отметили в § 16, такие функции отвечают сплошному спектру. Следовательно, при $E>0$ энергетический спектр является сплошным. Если радиальная составляющая плотности потока равна нулю, то функция (35,24) должна быть вещественной. Соответственно полагаем:

$$A_1=\frac{1}{2i}A'e^{i\alpha},\quad A_2=-\frac{1}{2i}A'e^{-i\alpha}, \tag{35,25}$$

причем A' и α уже действительны.

Тогда в соответствии с (35,24) радиальная функция R приобретает вид

$$R=A'\frac{\sin(kr+\alpha)}{r}, \tag{35,26}$$

где фаза α зависит от k, l, а также конкретного вида функции

[1]) Из более детального анализа следует, что это законно, если потенциальная энергия на бесконечности убывает по закону $1/r^n$, где $n>1$. См., например, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 138, 547; В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, 1932, стр. 126.

$U(r)$. В следующем параграфе мы покажем, что для свободной частицы ($U \equiv 0$) $\alpha = -\frac{l\pi}{2}$. В соответствии с этим полагаем

$$\alpha = -\frac{l\pi}{2} + \delta_l, \tag{35,27}$$

где фазы δ_l непосредственно связаны с действием силового поля на частицу и обращаются в нуль для свободного движения.

Рассмотрим теперь область отрицательных энергий $E < 0$. Поскольку кинетическая энергия частицы всегда положительна, полная энергия может быть отрицательной только в случае притяжения частицы к центру. Если $E < 0$, величина k имеет чисто мнимые значения, т. е. $k = i\varkappa$, где $\varkappa = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$. Радиальная функция (35,24) запишется в виде

$$R = A_1 \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\varkappa r}}{r}. \tag{35,28}$$

Чтобы удовлетворить требованию конечности волновой функции при $r \to \infty$, мы должны положить постоянную A_2 равной нулю

$$R = A_1 \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{35,29}$$

Тогда радиальная волновая функция R стремится к нулю при $r \to \infty$. Это означает, что вероятность нахождения частицы на бесконечно большом расстоянии от центра сил равна нулю. Следовательно, движение частицы является финитным. Мы видим, что имеется сходство между выводами квантовой и классической механики: при положительной полной энергии ($E > U(\infty)$) частицы уходят на бесконечность, при отрицательной — совершают финитное движение.

Рассмотрим теперь вопрос о спектре энергий при $E < 0$. Как мы выяснили, этим энергиям отвечает финитное движение и соответствующие волновые функции (35,29) квадратично интегрируемы. Такие волновые функции, как указывалось в § 16, принадлежат дискретному спектру. Следовательно, при $E < 0$ мы имеем дискретный энергетический спектр.

Общее решение уравнения Шредингера (35,2) можно представить в виде суперпозиции волновых функций (35,7)

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l, m} B_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{35,30}$$

Для решения, не зависящего от угла φ, мы имеем более простое выражение (суперпозиция состояний с $m = 0$)

$$\psi(r, \vartheta) = \sum_l c_l R_l(r) P_l(\cos\vartheta). \tag{35,31}$$