Лекція № 12

Аналіз особливостей руху в центральному полі (продовження) (Початок див. в лекції № 11)

Нагадаємо, що імовірність виявити частинку в елементі об'єму

$$dW(r,\theta,\varphi) = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 \, dV, \quad dV = r^2 dr do, \quad do = \sin\theta d\theta d\varphi.$$

У сферичному шарі dV

$$dW = |\mathrm{R}(r)|^2 \, r^2 dr$$

В елементі тілесного кута do

$$dW = |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \, do$$

1. Дослідимо поведінку радіальної частини хвильової функції $R(r)$ при $r \to 0$ за умови, що $U(r)r^2 \to 0$. Наближене рівняння для $\chi(r)$ – це рівняння Ейлера вигляду

$$r^2\chi'' - l(l+1)\chi = 0, \quad \chi = r^\gamma;$$
$$\gamma(\gamma-1) = l(l+1); \quad \gamma_1 = -l, \gamma_2 = l+1.$$

Граничній умові $\chi(0) = 0$ задовольняє розв'язок r^{l+1}. Радіальна частина ХФ

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \sim r^l$$

Імовірність перебування в сферичному шарі

$$dW \sim r^{2(l+1)} dr.$$

Відцентрова сила, з якою зв'язана відцентрова енергія, виштовхує частинку з поля.

2. Граничний випадок великих значень r за умови, що потенціальна енергія $U(r \to \infty) \to 0$ дає наближене РШ для $\chi(r)$

$$\chi'' + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\chi = 0.$$

При $E > 0$ $\chi(r) = A\mathrm{e}^{ikr} + B\mathrm{e}^{-ikr}, \quad R(r) = \frac{A\mathrm{e}^{ikr}}{r} + \frac{B\mathrm{e}^{-ikr}}{r}$. Це інфінітний рух, з безперервним спектром. Розв'язок – це розбіжні та збіжні сферичні хвилі. При $E < 0$ $\chi(r) = A\mathrm{e}^{-\kappa r}, \quad R(r) = \frac{A\mathrm{e}^{-\kappa r}}{r}$. Це фінітний рух з дискретним спектром.

Рух вільної частинки з певнім значенням моменту імпульсу. Сферичні хвилі

Розглянемо стаціонарні стани вільної частинки з певною енергією, певним моментом l і його проекцією m (сферичні хвилі). (див. ЛЛ § 33)

Комутаційні співвідношення для $\hat{H}, \hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_z$:

$$\left[\hat{H}, \hat{\vec{l}}^2\right] = 0, \quad \left[\hat{H}, \hat{l}_z\right] = 0, \quad \left[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_z\right] = 0.$$

Поділ змінних: $\psi(\vec{r}) = \psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$

Рівняння для радіальної частини хвильової функції $R(r)$ при $U(r) = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R(r) = ER(r).$$

Важливі співвідношення: $\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR) = \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}$. Маємо

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R(r) = ER(r);$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) = 0; \quad k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}.$$

Після заміни функції:

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{\sqrt{r}}; \quad R'(r) = \frac{\chi'(r)}{\sqrt{r}} - \frac{1}{2}\frac{\chi(r)}{r\sqrt{r}}; \quad R''(r) = \frac{\chi''(r)}{\sqrt{r}} - \frac{\chi'(r)}{r\sqrt{r}} + \frac{3}{4}\frac{\chi(r)}{r^2\sqrt{r}}$$

та незалежної змінної $x = kr$

Отримаємо рівняння Бесселя

$$\frac{d^2f}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{df}{dx} + \left[1 - \frac{(l+1/2)^2}{x^2}\right]f(x) = 0.$$

Для функції Бесселя напівцілого порядку $l + 1/2$.

Нагадаємо вигляд рівняння Бесселя:

$$Z_\nu''(x)+\frac{1}{x}Z_\nu'(x)+\left(1-\frac{\nu^2}{x^2}\right)Z_\nu(x)=0.$$

Його два лінійно незалежних рішення: $J_\nu(x), N_\nu(x)$ – функція Бесселя та функція Неймана або $H_\nu^{(1)}(x), H_\nu^{(2)}(x)$ – функції Ханкеля 1-го та 2-го роду. Обираємо функцію Бесселя, яка є скінченною при $r\to 0$.

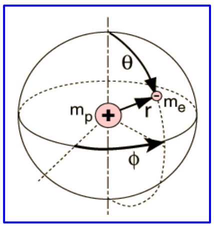
Розв'язок: $\psi_{klm}(r)=\sqrt{\dfrac{2\pi k}{r}}J_{l+1/2}(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi);\quad E_k=\dfrac{\hbar^2k^2}{2\mu}.$

$J_{l+1/2}(kr)$ – функції Бесселя напівцілого індексу (порядку), $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ – сферичні функції. Спектр безперервний. Енергія залежить тільки від хвильового числа $0<k<\infty$. По квантових числах l,m рівні енергії вироджені.

ОДНОЕЛЕКТРОННИЙ АТОМ

До цього параграфа додається презентація.

Задача про одноелектронний атом вирішується точно. Це окремий випадок задача про рух у центральному полі. ВШ для одноелектронного атома



$$U(r)=-\frac{Ze^2}{r}\qquad -\frac{\hbar^2}{2\boldsymbol{m}}\Delta\Psi-\frac{Z\boldsymbol{e}^2}{\boldsymbol{r}}\Psi=\boldsymbol{E}\Psi,\quad \boldsymbol{E}<0$$

Фінітному руху, як випливає із загальних властивостей руху в центральному полі, відповідають від'ємні енергії. Нагадаємо, що задачу вирішуємо в сферичних координатах

$$\Delta\Psi=\frac{1}{\boldsymbol{r}}\frac{\partial^2(\boldsymbol{r}\Psi)}{\partial\boldsymbol{r}^2}+\frac{1}{\boldsymbol{r}^2}\Delta_{\theta\varphi}\Psi,\quad \Psi=\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi});$$

$$\Delta_{\theta\varphi}=\frac{1}{\sin\boldsymbol{\theta}}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\theta}}\left(\sin\boldsymbol{\theta}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\theta}}\Psi\right)+\frac{1}{\sin^2\boldsymbol{\theta}}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\boldsymbol{\varphi}^2}+=-\boldsymbol{l}^2;$$

$$\left[\hat{\boldsymbol{H}},\hat{\vec{\boldsymbol{l}}}^2\right]=0,\quad \left[\hat{\boldsymbol{H}},\hat{\boldsymbol{l}}_z\right]=0,\quad \left[\hat{\vec{\boldsymbol{l}}}^2,\hat{\boldsymbol{l}}_z\right]=0.$$

З наведених комутаційних співвідношень випливає, що одночасно зберігаються енергія, квадрат кутового моменту та його проекція на вісь z. Розв'язок, як і для будь-якого центрального поля, шукаємо у вигляді

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Сферична функція $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ – це спільна хвильова функція операторів $\hat{\vec{l}}^{\,2}, \hat{l}_z$. Вигляд радіальної функції $R(r)$ визначається видом потенціальної енергії $U(r)$. Повторимо, що кутовий розподіл імовірності для станів з різними значеннями l визначається, як

$$\frac{dW}{do} = |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2.$$

Прийняті наступні позначення для станів із заданим l

$$\begin{array}{cccccc} l = 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5,\ldots \\ s, & p, & d, & f, & g, & h,\ldots \end{array}$$

(s – spherical, p – polar, d – diffuse state – сферичний, полярний дифузний стани). Для радіальної частини ХФ маємо рівняння

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[-|E| + \frac{Ze^2}{r}\right]R(r) = 0$$

У теорії атома з одним електроном вводять наступні безрозмірні змінні

$$\rho = \frac{r}{a}; \quad \varepsilon = \frac{|E|}{E_0},$$

де $a = \dfrac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10}\,м$ –радіус Бора,

$E_0 = \dfrac{e^2}{a} = \dfrac{\mu e^4}{\hbar^2} = 4.3 \cdot 10^{-18}\,Дж = 27.07\,эВ$ –енергія Бора.

У нових змінних РШ для радіальної частини ХФ прийме вид

$$\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR(\rho)}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R(\rho) + \left[-2\varepsilon + \frac{2Z}{\rho}\right]R(\rho) = 0$$

Введемо допоміжну функцію

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR}{d\rho}\right) = R'' + \frac{2}{\rho}R' = \frac{1}{\rho}(\rho R)'';$$

$$\chi(\rho) = \rho R(\rho); \quad R(\rho) = \frac{\chi(\rho)}{\rho}.$$

Знайдемо вид $\chi(\rho)$ у граничному випадку $\rho \to 0$

$$\rho^2\chi'' - l(l+1)\chi \approx 0, \quad \chi = \rho^\gamma; \qquad \chi(\rho) \sim \rho^{l+1}; \quad \underline{R(\rho) \sim \rho^l}.$$
$$\gamma(\gamma-1) = l(l+1); \quad \gamma_1 = -l, \underline{\gamma_2 = l+1}.$$

Знайдемо вид $\chi(\rho)$ у граничному випадку $\rho \to \infty$

$$\chi'' - 2\varepsilon\chi \approx 0, \quad \chi \sim e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho}, \quad \underline{R(\rho) \sim \frac{e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho}}{\rho}}.$$

Розв'язок будемо шукати у вигляді

$$\boxed{R(\rho) = e^{-\sqrt{2\varepsilon}\rho}\rho^l w(\rho)}.$$

Рівняння для допоміжної функції $w(\rho)$ (наведені «готові» результати для похідних $R(\rho)$)

$$\beta = \sqrt{2\varepsilon};$$
$$R(\rho) = \rho^l e^{-\beta\rho} w(\rho) \quad \left| \cdot \left[-2\varepsilon - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} \right] \right.$$
$$R'(\rho) = \rho^l e^{-\beta\rho} \left[\left(\frac{l}{\rho} - \beta \right) w + w' \right] \quad \left| \cdot \frac{2}{\rho} \right.$$
$$R''(\rho) = \rho^l e^{-\beta\rho} \left\{ w'' + 2\left(\frac{l}{\rho} - \beta \right) w' + \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2l\beta}{\rho} + \beta^2 \right] w \right\} \quad \left| \cdot 1 \right.$$

$$\boxed{\rho w''(\rho) + 2\left(l - \beta\rho + 1\right) w'(\rho) + 2\left[Z - \beta\left(l+1\right)\right] w(\rho) = 0}$$

Введемо ще одну змінну $\xi = 2\beta\rho$.

$$\boxed{\xi w''(\xi) + \left(2l + 2 - \xi\right) w'(\xi) + \left[\frac{Z}{\beta} - \left(l+1\right) \right] w(\xi) = 0}$$

Розв’язок цього рівняння шукаємо у вигляді степеневого ряду

$$w(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \; \left| \cdot \xi \right.$$
$$w'(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \xi^k \; \left| \cdot \left(2l + 2 - \xi\right) \right.$$
$$w''(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^k ; \left| \cdot \left[\frac{Z}{\beta} - \left(l+1\right) \right] \right.$$

Знаходимо рекурентне співвідношення

$$a_{k+1} = \frac{\left(k + l + 1 - \dfrac{Z}{\beta}\right)}{(k+1)(2l+2+k)} a_k; \quad k = 0,1,2,\dots .$$

Для великих значень $k >> 1$

$$a_{k+1} \approx \frac{a_k}{k} \sim \frac{a_0}{k!}, \Rightarrow, \quad w(\xi) \approx a_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^k}{k!} = e^{\xi};$$

$$R(\xi) \sim e^{\xi/2} |_{\xi\to\infty} \to \infty!$$

Отже, ряд потрібно обірвати при якімсь кінцевому значенні $k = n_r$:

$$k = n_r, \quad a_{n_r} \neq 0, \quad a_{n_r+1} = 0, \Rightarrow, \quad \boxed{n_r + l + 1 - \frac{Z}{\beta} = 0}$$

$n_r = 0,1,2,\dots$ – це радіальне квантове число. Введемо головне квантове число $n = n_r + l + 1,\ n = 1,2,3,\dots$ та знайдемо енергію електрона в одноелектронному атомі

$$\beta_n = \frac{Z}{n}; \quad \varepsilon_n = \frac{\beta_n^2}{2} = \frac{Z^2}{2n^2}; \quad E_n = -E_0\varepsilon_n; \quad E_0 = \frac{\mu e^4}{\hbar^2};$$

Енергія залежить тільки від головного квантового числа:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1,2,3,\dots}$$

Радіальна частина хвильової функції виражається через узагальнені поліноми Лагерра $L_n^m(\xi)$. ($L_n(\xi)$ – поліноми Лагерра)

$$R_{nl}(\xi) = A_{nl}\xi^l e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\xi); \quad L_n^m(\xi) = \frac{d^m}{d\xi^m}\left(L_n(\xi)\right);$$

$$L_n(\xi) = \frac{1}{n!} e^{\xi} \frac{d^n}{d\xi^n}\left(e^{-\xi}\xi^n\right).$$

ВИПАДКОВЕ ВИРОДЖЕННЯ (Accidental degeneration)

В загальному випадку фінітного руху в центральному полі енергія залежить від двох квантових чисел, крім особливих окремих випадків (кулонівське поле, сферичний осцилятор)

Це тип виродження, обумовлений деякими особливостями системи або функціональної форми розглянутого потенціалу, і пов’язаний, можливо, з прихованою динамічною симетрією в системі.

Ця прихована симетрія також призводить до збереження величин (інтегралів руху), які часто нелегко ідентифікувати. Існування прихованої симетрії приводить до додаткового виродження в дискретному енергетичному спектрі. Випадкове виродження може бути пов’язане з тим, що група гамільтоніана не є повною. Ці виродження пов’язані з існуванням замкнених орбіт в класичній фізиці.

В кулонівському полі є додатковий інтеграл руху:

$$\hat{\vec{A}} = \frac{\mu\alpha\hat{\vec{r}}}{r} + \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}}\right); \quad \hat{\vec{l}} = \frac{\hat{\vec{L}}}{\hbar}; \quad \alpha = Ze^2;$$

$$\left[\hat{H}, \hat{\vec{A}}\right] = 0; \quad \left[\hat{H}, \hat{\vec{l}}\right] = 0; \quad \left[\hat{l}_i, \hat{A}_k\right] = i\varepsilon_{ikl}\hat{A}_l;$$

Задача про рух у кулонівському полі вирішується як сферичних, так і в параболічних координатах. Гамільтоніан має групу симетрії O(4), а не O(3), тобто обертань не в тривимірному, а в чотиривимірному просторі.