Фізіка. Механіка

УДК 517.937

Ю.В. Трубников, Н.Е. Трубникова

Квазишаровые решения уравнения Шредингера

В данной работе получено выражение для потенциальной энергии, содержащее в качестве частных случаев случай кулоновского поля и случай трехмерного осциллятора. Для построения класса решений уравнения Шредингера с кулоновским потенциалом разработан эффективный алгоритм нахождения коэффициентов полиномов Чебышева-Лагерра.

Рассмотрим дифференциальное уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + b[E - U(r)]\psi = 0, \tag{1}$$

где Δ — оператор Лапласа, $b = \frac{2\mu}{\hbar^2}$, μ – масса электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, а в качестве потенциалов возьмем множество функций

$$U = U(r) = \frac{1}{b}\left[a^2k^2r^{2k-2} - ak(2m + k + 1)r^{k-2} + bE\right], \tag{2}$$

в которых a, k – произвольные положительные числа, m – натуральное число или нуль.

В частности, если

$$k = 1, \qquad a = \frac{\mu e^2}{(m+1)\hbar^2}, \qquad E = -\frac{1}{2(m+1)^2}\cdot\frac{\mu e^4}{\hbar^2}, \tag{3}$$

где e – заряд электрона, то

$$U(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\mu^2 e^4}{(m+1)^2\hbar^4} - \frac{\mu e^2}{(m+1)\hbar^2}\cdot 2(m+1)r^{-1} - \frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{2(m+1)^2}\cdot\frac{\mu e^4}{\hbar^2}\right] =$$

$$= \frac{\mu e^4}{2(m+1)^2\hbar^2} - \frac{e^2}{r} - \frac{\mu e^4}{2(m+1)^2\hbar^2} = -\frac{e^2}{r},$$

т.е. возникает кулоновское поле.

В другом частном случае, если

$$k = 2, \quad E = \omega\hbar\left(m + \frac{3}{2}\right)(m = 0, 1, 2, \ldots), \qquad a = \frac{\mu\omega}{2\hbar},$$

то

$$U(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\mu^2\omega^2}{4\hbar^2}\cdot 4r^2 - \frac{\mu\omega(2m+3)}{\hbar} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot\left(m + \frac{3}{2}\right)\omega\hbar\right] =$$

$$= \frac{\mu\omega^2}{2} r^2 - \frac{\hbar\omega}{2}(2m+3) + \frac{\hbar\omega}{2}(2m+3) = \frac{\mu\omega^2}{2} r^2 = \frac{\mu\omega^2}{2}(x^2+y^2+z^2).$$

Последнее выражение является потенциальной энергией изотропного осциллятора [1].

Рассмотрим далее дифференциальное уравнение

$$r^2R''(r) + 2rR'(r) + \left[b(E-U)r^2 - m(m+1)\right]R(r) = 0. \qquad (4)$$

Лемма 1. *Функции вида*

$$R_1(r) = c_1 r^m e^{-ar^k}, \qquad (5)$$

где c_1 – произвольная постоянная, являются решениями уравнения (4).

Доказательство. Так как (при $c_1 = 1$)

$$R_1'(r) = mr^{m-1}e^{-ar^k} - akr^{m+k-1}e^{-ar^k} = \left(mr^{m-1} - akr^{m+k-1}\right)e^{-ar^k}, \qquad (6)$$

$$R_1''(r) = \left[m(m-1)r^{m-2} + ak(-2m-k+1)r^{m+k-2} + a^2k^2r^{m+2k-2}\right]e^{-ar^k}. \qquad (7)$$

Подставляя выражения (6) и (7) в уравнение (4) и учитывая, что

$$b(E-U) = ak(2m+k+1)r^{k-2} - a^2k^2r^{2k-2}, \qquad (8)$$

получаем

$$[m(m-1)r^m + ak(-2m-k+1)r^{m+k} + a^2k^2r^{m+2k} + 2mr^m - 2akr^{m+k} + ak(2m+k+1)r^{m+k} -$$
$$- a^2k^2r^{m+2k} - m(m+1)r^m]e^{-ar^k} = [(m^2-m+2m-m^2-m)r^m +$$
$$+ ak(-2m-k+1-2+2m+k+1)r^{m+k} + (a^2k^2 - a^2k^2)r^{m+2k}]e^{-ar^k} \equiv 0.$$

Лемма доказана.

Напомним, что шаровыми функциями [2] называются функции вида

$$U_{m,l} = r^m Y_{m\,l}(\theta, \varphi), \qquad (9)$$

где при фиксированном m функция $Y_{m\,l}(\theta, \varphi)$ может принимать любое из значений

$$Y_{m\,l}(\theta, \varphi) = \int_{-\pi}^{\pi}(\cos\theta + i\sin\theta\cos\alpha)^m \cos l\alpha\, d\alpha \cdot \cos l\varphi \qquad (l = 0,1,2,...,m); \quad (10)$$

$$Y_{m\,l}(\theta, \varphi) = \int_{-\pi}^{\pi}(\cos\theta + i\sin\theta\cos\alpha)^m \cos l\alpha\, d\alpha \cdot \sin l\varphi \qquad (l = 1,2,..., m). \quad (11)$$

Линейная зависимость всех $2m+1$ функций (10) и (11) следует из того, что зависимость этих функций от φ содержится в множителях $\cos l\varphi$ и $\sin l\varphi$ и что не может существовать линейной зависимости между этими последними функциями, поскольку они ортогональны между собой на промежутке $(-\pi, \pi)$.

Теорема 1. *Функции ψ вида*

$$\psi(r, \theta, \varphi) = c_1 r^m e^{-ar^k} Y_{m,l}(\theta, \varphi), \qquad (12)$$

где c_1 – произвольная постоянная, являются решениями уравнения (1).

Доказательство. Используя выражение оператора Лапласа в сферических координатах, приведем уравнение (1) к виду

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+b(E-U)r^2\psi=0. \quad (13)$$

Далее применяем метод разделения переменных, т.е. ищем решение уравнения (1) в виде произведения

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot Y(\theta,\varphi), \quad (14)$$

которое подставляем в уравнение (1), тогда

$$Y\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)R+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\cdot R+b(E-U)r^2RY=0. \quad (15)$$

После деления обеих частей уравнения (15) на RY, получаем

$$\left[\frac{1}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+b(E-U)r^2\right]+\left[\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]\cdot\frac{1}{Y}=0. \quad (16)$$

Поскольку переменные разделены, то

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+b(E-U)r^2=A, \quad (17)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-AY. \quad (18)$$

В теории специальных функций доказывается, что уравнение (18) имеет ограниченные решения только при $A=m(m+1)$ $(m=0,1,2,...)$. Это и есть сферические функции. При таких значениях A уравнение (17) приводится к виду

$$r^2R''(r)+2rR'(r)+\left[b(E-U)r^2-m(m+1)\right]R(r)=0,$$

что совпадает с уравнением (4).

Таким образом, результат теоремы следует из леммы 1.

Теорема 1 доказана.

В случае кулоновского потенциала уравнение (4) приводится к виду

$$r^2R''(r)+2rR'(r)+\left[\lambda r^2+cr-m(m+1)\right]R(r)=0 \quad (m=0,1,2,...), \quad (19)$$

где $c=\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2}$ $(Z=1,2,3,...)$; выбор величины λ будет проведен в процессе доказательства теоремы 2.

Лемма 2. *Если решение уравнения* (19) *имеет вид*

$$R(r)=e^{-ar}P(r), \quad (20)$$

где $P(r)$ – *некоторый многочлен переменной* r, *то многочлен* $P(r)$ *должен удовлетворять уравнению*

$$r^2P''(r)+2\left(r-ar^2\right)P'(r)+\left[r^2\left(a^2+\lambda\right)+(c-2a)r-m(m+1)\right]P(r)=0. \quad (21)$$

Доказательство. Действительно,

$$R'(r)=-ae^{-ar}P(r)+e^{-ar}P'(r), \quad (22)$$

$$R''(r)=a^2e^{-ar}P(r)-2ae^{-ar}+e^{-ar}P''(r)\cdot \quad (23)$$

и подставляя выражения (22) и (23) в левую часть уравнения (19), получаем уравнение (21).

Лемма 2 доказана.

Если положить

$$\lambda = -a^2, \tag{24}$$

то уравнение (21) примет вид

$$r^2 P''(r) + 2\left(r - ar^2\right)P'(r) + \left[(c-2a)r - m(m+1)\right]P(r) = 0. \tag{25}$$

Теорема 2. *Если*

$$a = a(m, k) = \frac{c}{2(m+k+1)} \quad (k = 0,1,2,...), \tag{26}$$

то решениями уравнения (25) являются функции

$$P_{m,k}(r) = r^m \sum_{j=0}^{k} b_j(k,m) r^j, \tag{27}$$

в которых коэффициент $b_k(k, m)$ *является произвольным, а остальные коэффициенты находятся по формулам*

$$b_{k-q}(k, m) = \frac{(-1)^q (m+k+1)^q}{q! c^q} \left\{ \prod_{s=0}^{s=q-1} \left[(m+k-s)(m+k-s+1) - m(m+1)\right] \right\} b_k(k,m)$$

$$(q = 1,2,...,k). \tag{28}$$

Функции (20) *будут при этом решениями уравнения* (19).

Д о к а з а т е л ь с т в о. Итак, при $m \geq 1$

$$P_{m,k}(r) = \sum_{j=0}^{k} b_j(k, m) r^{m+j},$$

тогда

$$r^2 P_{m,k}''(r) + 2\left(r - ar^2\right)P_{m,k}'(r) + \left[(c-2a)r - m(m+1)\right]P_{m,k}(r) =$$

$$= \sum_{j=0}^{k} \left[(m+j)(m+j-1) + 2(m+j) - m(m+1)\right] b_j(k,m) r^{m+j} +$$

$$= \sum_{j=0}^{k} \left[c - 2a - 2a(m+j)\right] b_j(k,m) r^{m+j+1} =$$

$$= \sum_{j=0}^{k} \left[(m+j)(m+j+1) - m(m+1)\right] b_j(k,m) r^{m+j} +$$

$$+ c \sum_{j=0}^{k} \frac{k-j}{m+k+1} b_j(k,m) r^{m+j+1}. \tag{29}$$

Заметим, что выбор $a = a(m,k)$ обеспечивает равенство нулю коэффициента при r^{m+k+1} в выражении (29). Пусть $b_k(k,m)$ будет произвольным, тогда, приравнивая нулю коэффициент при r^{m+k}, получаем

$$\left[(m+k)(m+k+1) - m(m+1)\right] b_k(k, m) = -\frac{c\left[k-(k-1)\right]}{m+k+1} b_{k-1}(k,m) = -\frac{c b_{k-1}(k,m)}{m+k+1},$$

т.е.

$$b_{k-1}(k,m) = -\frac{1}{c}(m+k+1)\left[(m+k)(m+k+1)-m(m+1)\right]b_k(k, m),$$

что совпадает с (28) при $q=1$.

Предположим, что коэффициенты $b_k(k,m), b_{k-1}(k,m),..., b_{k-s}(k,m)$ найдены, тогда при $j=k-s$ в первой сумме выражения (29) и при $j=k-s-1$ во второй сумме получаем

$$\left[(m+k-s)(m+k-s+1)-m(m+1)\right]b_{k-s}(k, m) =$$

$$= -c\frac{k-(k-s-1)}{m+k+1}b_{k-s-1}(k,m) = -\frac{c(s+1)}{m+k+1}b_{k-s-1}(k,m),$$

$$b_{k-s-1}(k,m) = -\frac{1}{c(s+1)}(m+k+1)\left[(m+k-s)(m+k-s+1)-m(m+1)\right]b_{k-s}(k,m)$$

$$(s=0,1,...,k-1). \tag{31}$$

Формула (28) следует непосредственно из равенства (31). Действительно, применяя необходимое число раз равенство (31), получаем

$$b_{k-q}(k,m) = -\frac{1}{cq}(m+k+1)\left[(m+k-q+1)(m+k-q+2)-m(m+1)\right]b_{k-q+1}(k, m) =$$

$$= -\frac{1}{cq}(m+k+1)\left[(m+k-q+1)(m+k-q+2)-m(m+1)\right]\times$$

$$\times\frac{(-1)}{c(q-1)}(m+k+1)\left[(m+k-q+2)(m+k-q+3)-m(m+1)\right]b_{k-q+2}(k, m) = ... =$$

$$= \frac{(-1)^q(m+k+1)^q}{q!c^q}\left\{\prod_{s=0}^{s=q-1}\left[(m+k-s)(m+k-s+1)-m(m+1)\right]\right\}b_k(k,m),$$

что совпадает с равенством (28).

Случай, когда $m=0$, рассматривается аналогично.

Теорема 2 доказана.

Заметим, что формулы (28) дают удобный способ вычисления коэффициентов многочленов Чебышева-Лагерра.

Далее возникает вопрос о том, как пронормировать полученные решения. Так как квадрат Ψ-функции является плотностью вероятности, то естественно (с учетом якобиана перехода к сферическим координатам) выбрать постоянные $c(m,k,l)$ так, чтобы выполнялось условие

$$c(m,k,l)\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi e^{-2\alpha(m,k)r}r^2P_{m,k}^2(r)(\sin\theta)Y_{m,l}^2(\theta,\varphi)\,dr\,d\theta\,d\varphi = 1. \tag{32}$$

Далее из равенства (24) получаем

$$\lambda = \frac{2\mu}{\hbar^2}\cdot E(m,k) = -\frac{c^2}{4(m+k+1)^2},$$

т.е.

$$E(m,k) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{4\mu^2 Z^2 e^4}{4(m+k+1)^2\hbar^4} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2(m+k+1)^2}. \qquad (33)$$

Так как главное квантовое число $n = m+k+1$, то математическое ожидание радиуса $r = r(n,n-1,0)$ уровня энергии (33) при $m = n-1$, $k = 0$ можно вычислить следующим образом:

$$\langle r(n,n-1,0)\rangle = c(n-1,0,l)\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi r^3 e^{-2a(n-1,0)r} r^{2(n-1)}(\sin\theta)Y^2_{n-1,l}(\theta,\varphi)\,dr\,d\theta\,d\varphi =$$

$$= \frac{\int_0^\infty e^{-2a(n-1,0)r} r^{2n+1}\,dr}{\int_0^\infty e^{-2a(n-1,0)r} r^{2n}\,dr}.$$

Для нахождения математических ожиданий радиусов орбит нам потребуется

Лемма 3. *Справедливо равенство*

$$\int_0^\infty r^n e^{-ar}\,dr = \frac{n!}{a^{n+1}}. \qquad (34)$$

Доказательство. Действительно, [3]

$$\int r^n e^{ar}\,dr = e^{ar}\left[\frac{r^n}{a} - \frac{nr^{n-1}}{a^2} + \frac{n(n-1)r^{n-2}}{a^3} - \ldots + (-1)^{n-1}\frac{n!r}{a^n} + (-1)^n\frac{n!}{a^{n+1}}\right]. \qquad (35)$$

Подставляя вместо a в правую часть равенства (34) $-a$ и делая подстановку от 0 до ∞, получаем равенство (35).

Лемма 3 доказана.

Таким образом,

$$\langle r(n,n-1,0)\rangle = \frac{\int_0^\infty e^{-2a(n-1,0)r} r^{2n+1}\,dr}{\int_0^\infty e^{-2a(n-1,0)r} r^{2n}\,dr} = \frac{(2n+1)!}{(2a)^{2n+2}}\cdot\frac{(2a)^{2n+1}}{(2n)!} =$$

$$= \frac{2n+1}{2a(n-1,0)} = \frac{(2n+1)n}{c} = \frac{(2n+1)n\hbar^2}{2\mu Ze^2}. \qquad (36)$$

Покажем, что выражение (36) совпадает со второй из формул (1.14) монографии [4].

Действительно, в формуле (1.14)

$$\langle r\rangle = \frac{1}{2}\left[3n^2 - m(m+1)\right]\frac{\hbar^2}{Z\mu e^2} = \frac{1}{2}\left[3(m+1)^2 - m(m+1)\right]\frac{\hbar^2}{Z\mu e^2} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[(m+1)(2m+3)\right]\frac{\hbar^2}{Z\mu e^2} = \frac{1}{2}\left[n(2n+1)\right]\frac{\hbar^2}{Z\mu e^2}.$$

Применяя функции (27), можно вычислить математическое ожидание любого радиуса $\langle r(m,k,l)\rangle$ или натуральной степени s радиуса $\langle r^s(m,k,l)\rangle$.

ЛИТЕРАТУРА

1. ***Левич В.Г.*** Курс теоретической физики. – Т. II / ***В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин.*** — М., 1971. — С. 52.
2. ***Смирнов В.*** Курс высшей математики. – Т. III, часть вторая. — М., 1974. — С. 460.
3. ***Двайт Г.*** Таблицы интегралов и другие математические формулы. — М., 1973. — С. 116.
4. ***Собельман И.*** Введение в теорию атомных спектров. — М., 1977.— С. 318–319.

S U M M A R Y

The article deals with the problem of the representation of the potential energy of various fields of force in the form of unity formula.

Поступила в редакцию 29.08.2005