СИНГУЛЯРНІ РОЗВ'ЯЗКИ РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДНЮ

Гайсак А. І., Гайсак І. І.
Ужгородський національний університет, м. Ужгород

Задача для атома водню, як одна із небагатьох, що допускають точне аналітичне рішення, з методичних міркувань розглядається в більшості підручників по квантовій механіці. Із двох незалежних розв'язків рівняння Шредінгера один є нормованим і задовольняє крайовим умовам в початку координат ($r=0$) та в нескінченності ($r\to\infty$). Для станів з орбітальним моментом $l \geq 1$ другий сингулярний розв'язок дає розбіжність інтегралу нормування в точці $r=0$.

А от для орбітального моменту $l = 0$ сингулярність другого розв'язку виражена слабо і не приводить до розбіжності інтегралу в початку координат, але він відкидається із наведенням різних аргументів в різних підручниках. Ці аргументи можна розділити на три групи. В першій групі підручників [1-4] вказується на незадовільні крайові умови другого розв'язку в початку координат. В іншій групі посібників [5-8] вказується, що цей розв'язок не задовольняє рівнянню Шредінгера в самій початковій точці $r=0$ із-за появи в рівнянні δ(r)-функції Дірака. В задачнику [9] наводяться аргументи, що в сингулярному стані середнє значення кінетичної енергії приймає нескінчене значення, тому цей розв'язок неприйнятний.

Для того, щоб узгодити аргументи із підручників ми коротко повторимо один із методів знаходження аналітичного розв'язку рівняння Шредінгера для кулонівського потенціалу.

Радіальне рівняння Шредінгера

В рівнянні Шредінгера

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \mathrm{E}\Psi(\vec{r}) \qquad (1)$$

з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\alpha}{r}, \qquad (2)$$

де μ- приведена маса, проводять розділення змінних в сферичній системі координат

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r,\theta,\varphi) = R_l(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{u_l(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (3)$$

де $Y_{lm}(\theta,\varphi)$- сферичні гармоніки. Для радіальної функції $u(r)$ отримують рівняння

$$u'' + \left(-k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2A}{r}\right)\cdot u(r) = 0, \qquad (4)$$

де l- орбітальний момент, а параметри k та A мають однакову розмірність і задаються виразами

$$k^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}, \quad A = \frac{e^2\mu}{\hbar^2} \qquad (5)$$

Умова нормування радіальної функції

$$\int_0^\infty u^2(r)\cdot dr = 1 \qquad (6)$$

На великій відстані ($r\to\infty$) рівняння (4) переходить в рівняння

$$u'' - k^2\cdot u(r) = 0, \qquad (7)$$

яке має два незалежні розв'язки e^{-kr} та e^{kr}. Оскільки умова нормування виконується для асимптотичного ($r\to\infty$) розв'язку e^{-kr}, радіальну функцію рівняння (4) шукають у виді

$$u(r) = f(r)\cdot e^{-kr}, \qquad (8)$$

що приводить до рівняння на невідому функцію $f(r)$

$$f'' - 2kf' - \frac{l(l+1)}{r^2}f + \frac{2A}{r}f = 0 \qquad (9)$$

Далі будемо шукати розв'язок рівняння (9) методом розкладу функції в ряд

$$f(r) = r^s\cdot\sum_{j=0}^{\infty} a_j r^j, \quad a_0 \neq 0, \qquad (10)$$

де s та a_j –невідомі параметри, які визначаються із підстановки функції (10) в рівняння (9) з послідуючим прирівнюванням нулю коефіцієнтів при кожній степні змінної r. Коефіцієнт при найменшій степені дає рівняння для визначення параметру s

$$a_0(s^2 - s - l^2 - l) = 0. \qquad (11)$$

Це рівняння має два розв'язки $s_1=l+1$ та $s_2=-l$. Оскільки корені характеристичного рівняння (11) відрізняються один від одного на ціле число, то, згідно [10], два незалежні розв'язки диференціального рівняння визначаються таким чином

$$f_1(r) = r^{l+1}\cdot\sum_{j=0}^{\infty} a_j r^j, \qquad (12)$$

$$f_2(r) = r^{-l}\cdot\sum_{q=0}^{\infty} b_q r^q + g\cdot f_1(r)\cdot\ln(r), \qquad (13)$$

де невідомі коефіцієнти a_j, b_q та g послідовно визначаються при підстановці формул (12) і (13) в рівняння (9) та прирівнюванні до нуля коефіцієнтів при степенях змінної r.

Регулярний розв'язок

Підстановка формули (12) в рівняння (9) дає наступний ланцюг рівнянь для визначення коефіцієнтів a_j

$$a_0(k \cdot l + k - A) - a_1(l + 1) = 0, \quad a_1(k \cdot l + 2k - A) - a_2(2l + 3) = 0. \tag{14}$$

В загальному випадку, починаючи з коефіцієнта a_1 послідовно знаходяться наступні

$$a_j = \frac{2\cdot(k\cdot l + j\cdot k - A)}{(2l+j+1)\cdot j} \cdot a_{j-1}\,, \quad j = 1,2,3,\ldots \tag{15}$$

Невизначеним залишається лише коефіцієнт a_o, що є загальним множником і який визначає лише норміровку функції (12). Відношення коефіцієнтів ряду при зростанні індексу j дає величину

$$\lim_{j\to\infty} \frac{a_j}{a_{j-1}} = \frac{2k}{j}\,, \tag{16}$$

що відповідає відношенню коефіцієнтів ряду Тейлора для функції e^{2kr}. Тобто, з врахуванням формули (8), радіальна функція $u(r)$ буде вести себе як e^{kr}. Але при зануленні коефіцієнтів ряду (12), починаючи з a_1 ми обриваємо нескінченний ряд і отримуємо в якості першого незалежного розв'язку поліном. Обнуління коефіцієнту a_J можна досягти спеціальним вибором параметру k (власного значення енергії (5))

$$k = \frac{A}{l+J}, \quad J = 1,2,3,\ldots \tag{17}$$

Вказаний алгоритм позволяє знайти власні значення енергії та регулярну власну радіальну функцію

$$u_1(r) = f_1(r) \cdot e^{-kr}\,, \tag{18}$$

де коефіцієнт a_o визначається умовою нормування (6). В даному випадку функція $f_1(r)$ є поліномом із степенями змінної від r^{l+1} до r^{J+l}.

Сингулярний розв'язок

Другий незалежний розв'язок рівняння (9) задається формулою (13), яка включає в себе знайдений вище перший розв'язок (18). Зауважимо, що для орбітальних моментів $l \geq 1$ розв'язок (13) сингулярний в нулі, що не позволяє нормувати радіальну функцію. Тому, розглянемо випадок $l=0$, коли розв'язок регулярний в нулі. Для спрощення викладок візьмемо основний стан ($l=0$, $J=1$, $k=A$), для якого перший розв'язок має вид

$f_1(r) = a_o \cdot r$. Тоді формула для другого незалежного розв'язку (13) набуде виду

$$f_2(r) = \sum_{q=0}^{\infty} b_q r^q + g \cdot r \cdot \ln(r) \qquad (19)$$

Підставляємо формулу (19) в рівняння (9) і послідовно прирівнюємо нулю коефіцієнти при степенях змінної r (логарифмічні члени скорочуються автономно). Для визначення невідомих коефіцієнтів отримаємо ланцюг рівнянь

$$2Ab_0 + g = 0, \qquad 2\,b_2 - 2Ag = 0, \qquad -2Ab_2 + 6b_3 = 0,$$
$$-4Ab_3 + 12b_4 = 0, \qquad -6Ab_4 + 20b_5 = 0, \qquad (20)$$

Із цих рівнянь можна послідовно знайти g, b_2, b_3, b_4 і т.д. Коефіцієнт b_1 залишається невизначеним. Це відображає той факт, що сума двох незалежних розв'язків також є розв'язком рівняння

$$f(r) = \alpha f_1(r) + \beta f_2(r). \qquad (21)$$

Для однозначності коефіцієнт b_1 можна вибрати рівним нулю. Коефіцієнт b_o також залишається невизначеним загальним множником функції $f_2(r)$. Ланцюг рівнянь (20) не переривається, причому відношення сусідніх коефіцієнтів із ростом індексу q має той самий вид, що і формула (16). Відповідно некінчений ряд в (19) асимптотично веде себе як e^{2kr}, і, відповідно, другий незалежний розв'язок радіального рівняння (4) буде на нескінченості вести себе як e^{kr}.

Тобто ми отримали, що два незалежних розв'язки для основного стану водню (водневоподібних атомів) мають вид

$$u_1(r) = a_0 \cdot r \cdot e^{-kr}\,, \qquad (22)$$

$$u_2(r) = \left(\sum_{q=0}^{\infty} b_q r^q\right) \cdot e^{-kr} + g \cdot r \cdot \ln(r) \cdot e^{-kr}\,. \qquad (23)$$

Перший з них нормований (регулярний), а другий – не нормований (сингулярний), оскільки нескінченний ряд в формулі (23) веде себе як e^{2kr}.

Висновки

Ми знайшли коректну формулу (13) другого незалежного розв'язку рівняння Шредінгера для атома водню, яка містить логарифмічний член та задовольняє рівняння і в початку координат $r=0$. Для орбітального моменту $l = 0$ другий незалежний розв'язок обмежений в початку координат, але екпоненціально зростає на великих відстанях, що робить його ненормованим. Експоненціальна поведінка другого незалежного радіальної розв'язку на великих відстанях характерна для задовільного значення орбітального моменту. Тобто один незалежний розв'язок радіального рівняння Шредінгера для водневоподібних атомів має регулярну поведінку і нормований на інтервалі [0,∞), а другий незалежний

розв'язок ненормований та експоненціально зростає при великих значеннях *r*.

Дана робота була виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України 0115U001098.

ДЖЕРЕЛА

1. Бете Г., Солпите Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Гос. Изд. Физ.-Мат. Лит., 1960. –с.562.

2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Гос. Изд. Физ.-Мат. Лит., 1963. –с.702.

3. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Изд. Иностр. Лит.б 1959. –с. 473.

4. Вакарчук І.О. Квантова механіка. Львів: ЛНУ, 2012. –с.872.

5. П.А.М.Дирак Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. –с. 481

6. Ферми Квантовая механика (конспект лекций). М.: Мир, 1968. –с.367. Э.

7. Балашов В.В., Долинов В.К. Курс квантовой механики. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. –с.336

8. Basdevant J.-L., Dalibard J.Quantum mechanics. Springer-Verlag Berlin Heidelber, 2002. -511p.

9. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Том 1. М.: Мир, 1974. –с. 341.

10. Камке Э.Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Пер. с нем. – 4-е изд., испр. – М.: Наука, 1971. –с.576.

яких цільова функція задається алгоритмічно як результат виконання чисельних розрахунків методами кінцевих елементів, граничних або просторових інтегральних рівнянь, реалізація навіть сучасних біонічних метаевристичних алгоритмів оптимізації, що характеризуються високою швидкістю збіжності, стає достатньо складною [1,2]. В даний час в теорії оптимізації ця проблема вирішується або розпаралелюванням обчислень,