которому должна удовлетворять волновая функция с $M_L = L$ (см. (27,8)). С помощью матричных элементов (27,12) найдем, что

$$l_+\psi_1 = 0, \quad l_+\psi_{-1} = \sqrt{2}\psi_0, \quad l_+\psi_0 = \sqrt{2}\psi_1$$

и затем

$$\hat{L}_+\psi = \sqrt{2}\,(a - b)\,\psi_{011} = 0.$$

Отсюда $a - b = 0$; учитывая также условие нормировки, имеем $a = b = 1/2$.

Волновые функции состояний с $M_L < L$ получаются из найденных нами функций воздействием на них оператора $\hat{L}_-$.

§ 68. Водородоподобные уровни энергии

Единственным атомом, для которого уравнение Шредингера может быть решено точно, является простейший из всех атомов — атом водорода. Уровни энергии атома водорода, а также ионов He^+, Li^{++}, ..., содержащих всего по одному электрону, определяются формулой Бора (36,10):

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2\left(1 + \frac{m}{M}\right)}\cdot\frac{1}{n^2}. \qquad (68,1)$$

Здесь Ze — заряд ядра; M — масса ядра; m — электронная масса. Отметим, что зависимость от массы ядра очень слаба.

Формула (68,1) не учитывает никаких релятивистских эффектов. В этом приближении имеет место специфическое для атома водорода дополнительное (*случайное*) вырождение, о котором уже шла речь в § 36: при заданном главном квантовом числе n энергия не зависит от орбитального момента l.

У других атомов существуют состояния, по своим свойствам напоминающие водородные. Речь идет о сильно возбужденных состояниях, в которых один из электронов обладает большим главным квантовым числом и потому находится в основном на больших расстояниях от ядра. Движение такого электрона можно рассматривать, в некотором приближении, как движение в кулоновом поле *атомного остатка* с эффективным зарядом, равным единице. Получающиеся, таким образом, значения уровней энергии оказываются, однако, слишком неточными, и в них надо ввести поправку, учитывающую отклонение поля на малых расстояниях от чисто кулонова. Характер этой поправки легко выяснить из следующих соображений.

Ввиду квазиклассичности состояний с большими квантовыми числами уровни энергии могут определяться из правил квантования Бора — Зоммерфельда (48,6). Отклонение поля от кулонова на малых (по сравнению с «радиусом орбиты») расстояниях от ядра можно учесть формально как изменение накладываемого на волновую функцию граничного условия при $r = 0$. Это приведет к изменению постоянной γ в условии квантования радиального движения. Поскольку в остальном это условие останется неизменным, мы можем заключить, что для уровней энергии получится выражение, отличающееся от водородного заменой радиального, или, что то же, главного квантового числа n на $n+\Delta_l$, где Δ_l — некоторая постоянная (так называемая *поправка Ридберга*):

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n+\Delta_l)^2}. \tag{68,2}$$

Поправка Ридберга не зависит (по самому своему определению) от n, но является, конечно, функцией азимутального квантового числа l возбужденного электрона (которые мы приписываем к Δ в виде индекса), а также от моментов L и S атома в целом. При заданных L и S Δ_l быстро убывает с увеличением l. Чем больше l, тем меньше времени электрон проводит вблизи ядра, а потому уровни энергии должны все больше приближаться к водородным [1]).

Задача

Найти асимптотическое выражение волновой функции водородоподобного s-состояния электрона на больших расстояниях от атомного остатка.

Решение. На больших расстояниях, где поле $U=-1/r$ (в атомных единицах), искомая функция $\psi(r)$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\psi'' + \frac{2}{r}\psi' - \varkappa^2\psi + \frac{2}{r}\psi = 0,$$

где $\varkappa = \sqrt{2|E|}$. Ищем решение в виде $\psi = \text{const}\cdot r^{\nu}e^{-\varkappa r}$; пренебрегая в уравнении членами, убывающими быстрее, чем ψ/r, найдем

$$\psi = \text{const}\cdot r^{\frac{1}{\varkappa}-1}e^{-\varkappa r}.$$

§ 69. Самосогласованное поле

Уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим приобретают значение приближенные методы вычисления энергий и волновых функций стационарных состояний атомов.

[1]) Для иллюстрации приведем эмпирические значения поправки Ридберга для сильно возбужденных состояний атома гелия. Полный спин атома гелия может иметь значения $S=0,1$, а полный орбитальный момент L совпадает в рассматриваемых состояниях с моментом l возбужденного электрона (второй электрон находится в состоянии $1s$). Поправки Ридберга равны: при $S=0$

$$\Delta_0 = -0{,}140,\quad \Delta_1 = +0{,}012,\quad \Delta_2 = -0{,}0022,$$

а при $S=1$

$$\Delta_0 = -0{,}296,\quad \Delta_1 = -0{,}068,\quad \Delta_2 = -0{,}0029.$$