

## § 1. Введение

Пусть  $r$  — взаимное расстояние между двумя частицами с электрическими зарядами  $Z_1e$  и  $Z_2e$  соответственно, тогда электростатический потенциал взаимодействия частиц

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

называется кулоновским потенциалом. Пусть  $p_1, p_2$  — импульсы,  $r_1, r_2$  — векторы положения этих двух частиц ( $r = r_1 - r_2$ ). Если их взаимодействие чисто кулоновское, то движение частиц определяется гамильтонианом

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}.$$

Движение центра масс отделяется методом, изложенным в гл. IX. Движению «относительной частицы» соответствует гамильтониан

$$H \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (1)$$

причем  $m$  есть приведенная масса

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2)$$

Исследование поведения квантовой системы из двух частиц, находящихся в кулоновском взаимодействии, сводится к задаче о движении частицы в поле потенциала  $Z_1 Z_2 e^2 / r$ .

Ввиду медленности спада при больших значениях  $r$  некоторые свойства центрально-симметричных потенциалов, полученные в гл. IX и X, несправедливы для кулоновского потенциала. В задачах о рассеянии, например, асимптотическое поведение стационарных решений оказывается менее простым, чем в случае потенциалов ограниченного радиуса действия, поэтому определение фазовых сдвигов должно быть соответственно изменено. Само рассмотрение задачи методом разделения угловых и радиальных переменных оказывается не столь полезным,

так как разложение амплитуды рассеяния по сферическим функциям сходится очень медленно.

Но, с другой стороны, решение уравнения Шредингера для частицы в кулоновском поле может быть во всех случаях сведено к решению дифференциального уравнения Лапласа, хорошо известного в математической физике. Поэтому наиболее интересные величины — спектр энергии связанных состояний и эффективное сечение рассеяния — могут быть вычислены точно.

Эта глава содержит два раздела. Первый посвящен изучению связанных состояний атома водорода; исследование без труда распространяется на водородоподобные атомы и вообще системы из двух частиц, взаимодействующих по закону  $1/r$ . Во втором разделе рассматривается задача о кулоновском рассеянии.

## Раздел I. АТОМ ВОДОРОДА

### § 2. Уравнение Шредингера для атома водорода

Наиболее простой системой двух частиц, взаимодействующих по закону Кулона, является атом водорода. Две частицы, протон и электрон, имеют потенциал взаимодействия  $-e^2/r$ . Приведенная масса системы электрон-протон несколько меньше массы электрона:  $(m_e - m)/m_e \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ .

Пусть  $E$  — энергия системы электрон-протон в системе центра масс, тогда волновая функция «относительной частицы» является решением уравнения Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Свойства регулярных решений этого уравнения выясняются без труда, если произвести разделение угловых и радиальных переменных. Так, собственное решение, соответствующее энергии  $E$  и моменту импульса ( $lm$ ), выражается функцией

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{y_l(r)}{r},$$

где  $y_l$  — обращающееся в нуль в начале координат решение радиального уравнения (ср. уравнение (IX.20))

$$y_l'' + \left[ \varepsilon + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y_l = 0. \quad (4)$$

Здесь мы ввели обозначение

$$\varepsilon = 2mE/\hbar^2. \quad (5)$$

Если  $E > 0$ , то решение бесконечно осциллирует в асимптотической области и может быть принято в качестве собственного

решения при любых положительных  $E$ . Решение описывает несвязанное состояние и используется при построении стационарного состояния рассеяния системы электрон-протон при энергии  $E$ .

Если  $E < 0$ , то асимптотическая форма регулярного в начале координат решения представляет собой линейную комбинацию экспоненциальных функций  $e^{\kappa r}$  и  $e^{-\kappa r}$ , где

$$\kappa = \sqrt{-\epsilon} = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (6)$$

Это решение допустимо в качестве собственного только при некоторых привилегированных значениях  $E$ , когда присутствует только затухающая экспонента. Указанные значения образуют дискретный спектр атома водорода, а соответствующие волновые функции представляют возможные связанные состояния этого атома.

В этом разделе мы рассматриваем связанные состояния атома водорода, но результаты исследования без труда переносятся на случай водородоподобных атомов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  и т. д.), в которых протон заменяется более тяжелым ядром. Пусть  $M_A$  — масса этого ядра,  $M_p$  — масса протона. Приведенная масса водородоподобного атома

$$m' = \frac{m_e M_A}{m_e + M_A}$$

несколько отличается от приведенной массы атома водорода

$$m = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p}.$$

Если заряд ядра равен  $Ze$ , то потенциал кулоновского взаимодействия есть  $Ze^2/r$ . Все формулы, относящиеся к атому водорода, могут быть применены и в случае водородоподобного атома, если сделать замену  $m \rightarrow m'$  и  $e^2 \rightarrow Ze^2$ .

### § 3. Порядок величины энергии связи основного состояния

Пусть  $r_0$  — «радиус» атома в его основном состоянии. Мы имеем в виду, что волновая функция «концентрируется» внутри сферы радиуса  $r_0$ , иначе говоря, что вероятность присутствия электрона на расстоянии  $r$  от протона очень мала при  $r > r_0$ , но принимает отличные от нуля значения при  $r < r_0$ . В качестве очень грубой модели можно представлять себе, что плотность вероятности является постоянной внутри сферы радиуса  $r_0$ .

Ясно, что среднее значение потенциальной энергии тем меньше (в алгебраическом смысле), чем меньше  $r_0$ : это величина порядка  $-e^2/r_0$ . Напротив, среднее значение кинетической

энергии тем больше, чем меньше  $r_0$ . Если электрон локализован в сфере радиуса  $r_0$ , то соотношения неопределенности ставят нижний предел значению его импульса; среднее квадратичное отклонение импульса не может быть меньше  $\hbar/r_0$ , следовательно, кинетическая энергия равна, по меньшей мере,  $\hbar^2/2mr_0^2$ . Полная энергия, таким образом, равна по меньшей мере сумме двух величин  $\frac{\hbar^2}{2mr_0^2}$  и  $-\frac{e^2}{r_0}$ . Минимум достигается при  $r_0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{me^2}$ . Мы должны ожидать, что значение энергии при этом минимуме

$$E_1 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (= -13,5 \text{ эВ}) \quad (7)$$

по порядку величины равно энергии основного состояния, а соответствующее значение радиуса

$$a = \hbar^2/me^2 \quad (= 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}) \quad (8)$$

дает порядок величины протяженности волновой функции в основном состоянии.

По случайному совпадению оказывается, что энергия основного состояния точно равна формуле (7). Длина  $a$  называется *радиусом Бора* или «радиусом атома водорода».

#### § 4. Решение уравнения Шредингера в сферических координатах

Для решения уравнение Шредингера воспользуемся сферическими координатами; как и в случае любого центрально-симметричного потенциала угловые и радиальные переменные в этой системе координат разделяются, и проблема сводится к нахождению регулярных решений радиального уравнения (4). Решение уравнения Шредингера можно осуществить также в параболических координатах — в этой системе координат переменные также разделяются. Здесь мы ограничимся только упоминанием этого важного обстоятельства и рассмотрим задачу в сферических координатах.

Если произвести замену переменной

$$x = 2\chi r, \quad (9)$$

то уравнение (4) будет зависеть только от безразмерного параметра

$$\nu = \frac{1}{\chi a} = \frac{e^2}{\hbar c} \sqrt{\frac{mc^2}{-2E}}, \quad (10)$$

энергии тем больше, чем меньше  $r_0$ . Если электрон локализован в сфере радиуса  $r_0$ , то соотношения неопределенности ставят нижний предел значению его импульса; среднее квадратичное отклонение импульса не может быть меньше  $\hbar/r_0$ , следовательно, кинетическая энергия равна, по меньшей мере,  $\hbar^2/2mr_0^2$ . Полная энергия, таким образом, равна по меньшей мере сумме двух величин  $\frac{\hbar^2}{2mr_0^2}$  и  $-\frac{e^2}{r_0}$ . Минимум достигается при  $r_0 = \hbar^2/me^2$ . Мы должны ожидать, что значение энергии при этом минимуме

$$E_1 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (= -13,5 \text{ эВ}) \quad (7)$$

по порядку величины равно энергии основного состояния, а соответствующее значение радиуса

$$a = \hbar^2/me^2 \quad (= 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}) \quad (8)$$

дает порядок величины протяженности волновой функции в основном состоянии.

По случайному совпадению оказывается, что энергия основного состояния точно равна формуле (7). Длина  $a$  называется *радиусом Бора* или «радиусом атома водорода».

#### § 4. Решение уравнения Шредингера в сферических координатах

Для решения уравнение Шредингера воспользуемся сферическими координатами; как и в случае любого центрально-симметричного потенциала угловые и радиальные переменные в этой системе координат разделяются, и проблема сводится к нахождению регулярных решений радиального уравнения (4). Решение уравнения Шредингера можно осуществить также в параболических координатах — в этой системе координат переменные также разделяются. Здесь мы ограничимся только упоминанием этого важного обстоятельства и рассмотрим задачу в сферических координатах.

Если произвести замену переменной

$$x = 2\mu r, \quad (9)$$

то уравнение (4) будет зависеть только от безразмерного параметра

$$\nu = \frac{1}{\mu a} = \frac{e^2}{\hbar c} \sqrt{\frac{mc^2}{-2E}}, \quad (10)$$

асимптотической области ведет себя как  $x^{-\nu}e^{x/2}$  и задача на собственные значения не имеет решения.

Однако при некоторых особых значениях  $\nu$  коэффициенты ряда, начиная с некоторого, обращаются в нуль, и гипергеометрический ряд сводится к полиному. Для этого необходимо, чтобы  $l+1-\nu$  было равно целому отрицательному числу или нулю, т. е.

$$\nu = n = l + 1 + n' \quad (n' = 0, 1, 2, \dots, \infty). \quad (14)$$

В этом случае гипергеометрический ряд сводится к полиному степени  $n'$ , радиальная функция при  $x \rightarrow \infty$  ведет себя как  $x^n e^{-x/2}$  и решение уравнения Шредингера оказывается приемлемым в качестве собственного решения.

Условие квантования (14) дает уровни энергии связанных состояний с моментом импульса ( $lm$ ). Каждый из них определяется значением целого числа  $n'$ . Волновая функция соответствующего связанного состояния (не нормированная) строится с помощью радиального решения

$$y_l = x^{l+1} e^{-x/2} \sum_{p=0}^{n'} \frac{n'! (2l+1)!}{(n'-p)! (2l+1+p)!} \frac{(-x)^p}{p!}. \quad (15)$$

Полином степени  $n'$  в правой части этого равенства, есть (с точностью до постоянного множителя) обобщенный полином Лаггерра  $L_{n'}^{2l+1}(x)$ , определение которого и основные свойства приводятся в дополнении Б (§ 2).

## § 5. Спектр энергии. Вырождение

Заменяя в равенстве (14) параметр  $\nu$  его выражением (10), находим спектр энергии состояний с моментом импульса  $l$ :

$$E_{ln'} = - \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{mc^2}{2(l+1+n')^2}, \quad (16)$$

причем радиальное квантовое число  $n'$  равно числу узлов радиальной части волновой функции. Спектр содержит бесконечное счетное множество уровней, так как число  $n'$  может принимать все целые значения от 0 до  $+\infty$ . Когда  $n' \rightarrow \infty$ , уровни становятся все более близкими друг другу и в пределе стремятся к значению  $E = 0$ , с которого начинается непрерывный спектр.

Это обстоятельство характерно для потенциалов с большим радиусом действия. Напротив, короткодействующие потенциалы, например, типа прямоугольной потенциальной ямы, приводят к конечному числу связанных состояний (а иногда и к полному отсутствию их). Можно показать в самом общем случае, что множество уровней энергии является бесконечным счетным (с

точкой накопления  $E = 0$ ), если потенциал, будучи отрицательным, асимптотически стремится к нулю медленней функции  $1/r^2$ :

$$r^2 V \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} -\infty$$

и это множество конечно или, может быть, пусто, если потенциал асимптотически стремится к нулю быстрее  $1/r^2$ .

Объединение спектров, относящихся к различным возможным значениям  $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , дает полный спектр атома водорода согласно теории Шредингера. Полный спектр, таким образом, образуется последовательностью чисел  $E_{ln'}$ , определенных уравнением (16), причем  $l$  и  $n'$  могут принимать все целые неотрицательные значения. Замечаем, что значения энергии зависят, в действительности, от суммы  $l + n'$ , или, что то же самое, от «главного квантового числа»

$$n = l + n' + 1.$$

Имеем

$$E_n = - \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{mc^2}{2n^2} \quad (n = 1, 2, \dots, \infty) \quad (17)$$

При каждом значении энергии  $E_n$ , т. е. при каждом значении главного квантового числа  $n$ , момент импульса  $l$  может принимать все целые значения от 0 до  $n - 1$ . Поэтому вырождение уровня  $E_n$  имеет кратность

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n(n - 1) + n = n^2.$$

Подпространство собственных функций с числом измерений  $n^2$  натянуто на  $n^2$  функций, каждая из которых соответствует определенному состоянию момента импульса ( $lm$ ); при этом «азимутальное квантовое число»  $l$  может принимать  $n$  значений

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1,$$

а «магнитное квантовое число» —  $(2l + 1)$  значений

$$m = -l, -l + 1, \dots, +l.$$

По спектроскопической традиции различные собственные значения энергии обозначаются целым положительным числом  $n$  и сопровождающей буквой ( $s, p, d, f, g, \dots$ ), указывающей на значение  $l$  в соответствии с принятым соглашением, о котором мы говорили в предшествующей главе; квантовое число  $m$ , указывающее на ориентацию системы, опускается. Так, основное состояние есть состояние  $1s$ . Первое возбужденное состояние четырехкратно вырождено и включает одно состояние  $2s$  и три состояния  $2p$ ; второе возбужденное состояние девятикратно вы-

рождено и включает одно состояние  $3s$ , три состояния  $3p$  и пять состояний  $3d$  и т. д. (рис. 36).

Этот спектр совпадает с тем, который предсказывала старая квантовая теория; мы уже указывали на замечательное совпадение этого результата с экспериментальными данными. Настоящая теория хорошо предсказывает расположение спектральных линий, но не может объяснить тонкую структуру спектра. Недостаток теории в том, что она нерелятивистская. Релятивистские эффекты в определении положения уровней оказываются порядка  $v^2/c^2$ , т. е. примерно  $E_n/mc^2$ : релятивистские поправки

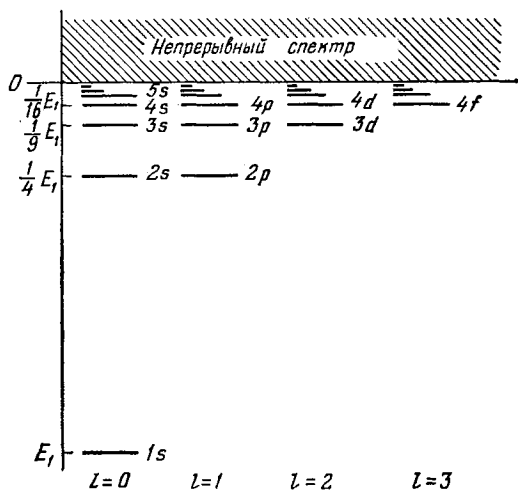


Рис. 36. Спектр атома водорода.

должны быть порядка  $10^{-4} - 10^{-5}$ . С другой стороны, теория Шредингера не учитывает спин электрона, т. е. внутреннюю степень свободы электрона, не имеющую классического аналога — этот вопрос будет обсуждаться в гл. XIII (т. II). К анализу тонкой структуры спектра атома водорода мы вернемся в гл. XX (т. II) при изложении основ релятивистской квантовой механики электрона.

## § 6. Собственные функции связанных состояний

Собственные функции, принадлежащие уровню энергии  $E_n$ , являются линейными комбинациями  $n^2$  линейно независимых функций. Результаты § 4 дают нам  $n^2$  собственных ортогональных функций, принадлежащих заданным значениям момента



импульса. Так, волновая функция квантового состояния  $(nlm)$  записывается в виде

$$\Psi_{nlm} = a^{-3/2} N_{nl} F_{nl} \left( \frac{2r}{na} \right) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (18)$$

где

$$F_{nl}(x) = x^l e^{-x/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(x), \quad (18')$$

а  $N_{nl}$  — постоянная нормировки. Норму  $\Psi_{nlm}$  можно вычислить, воспользовавшись производящей функцией полиномов Лагерра (Б.15). Норма будет равна 1, если взять

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}. \quad (18'')$$

Поучительно найти средние значения последовательных степеней  $r$  в квантовом состоянии  $(nlm)$ . Мы не будем здесь производить подробных вычислений (задача 1), результаты даны в дополнении Б, § 3. В частности, имеем

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a}{2} [3n^2 - l(l+1)]. \quad (19)$$

Следовательно, электрон в среднем находится тем дальше от протона, чем больше  $n$ . Для основного состояния находим  $\langle r \rangle_{1s} = 3a/2$  в согласии с грубой оценкой § 3.

Когда  $l$  принимает свое наибольшее значение  $n-1$ , волновая функция имеет особенно простой вид: это есть произведение  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  на радиальную функцию

$$[(2n)!]^{-1/2} \left( \frac{2}{na} \right)^{3/2} \left( \frac{2r}{na} \right)^{n-1} e^{-r/na}.$$

Среднее значение  $r$  в этом состоянии равно

$$\langle r \rangle = \frac{1}{(2n)!} \left( \frac{2}{na} \right)^3 \int_0^\infty \left( \frac{2r}{na} \right)^{2n-2} e^{-2r/na} r^3 dr = n \left( n + \frac{1}{2} \right) a$$

в согласии с общей формулой, приведенной выше. Аналогичное вычисление дает:

$$\langle r^2 \rangle = n^2 (n + 1/2) (n + 1) a^2,$$

откуда получаем выражение для радиального среднего квадратичного отклонения:

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} = \frac{na}{2} \sqrt{2n+1} = \frac{\langle r \rangle}{\sqrt{2n+1}}.$$

При очень больших значениях  $n$  величина  $\Delta r / \langle r \rangle$  становится малой, так что электрон оказывается практически локализованным вблизи сферы радиуса  $n^2 a$ , в то время как энергия уровня

— $e^2/2n^2a$  совпадает с энергией классического электрона на круговой орбите радиуса  $n^2a$ .

Этот частный пример подтверждает общее правило соответствия, по которому в пределе больших квантовых чисел должны быть справедливы классические законы движения. Чтобы детально сравнивать результаты квантовой и классической теорий, следует исследовать движение волновых пакетов. Мы не будем здесь проводить этого исследования. Ограничимся указанием того, что состояния с максимальным  $l$  ( $l = n - 1$ ) соответствуют классическим круговым орбитам; это следует сравнивать с результатом старой квантовой теории, согласно которой эксцентриситет квантованных орбит равен  $\sqrt{1 - l^2/n^2}$  и обращается в нуль, когда  $l$  принимает свое наибольшее значение (см. стр. 47).

## Раздел II. КУЛОНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ

### § 7. Кулоновская функция рассеяния

После отделения движения центра масс уравнение Шредингера задачи о рассеянии двух частиц, взаимодействующих по закону Кулона, записывается, следуя обозначениям § 1, в виде

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (20)$$

где  $E$  — энергия в системе центра масс. Эффективное сечение рассеяния связывается с асимптотическим поведением собственных функций положительной энергии уравнения (20). Обозначим<sup>1)</sup>

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}, \quad (21)$$

$$\gamma = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}; \quad (22)$$

тогда уравнение (20) записывается в форме

$$\left( \Delta + k^2 - \frac{2\gamma k}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (23)$$

Это уравнение обладает одним регулярным решением вида

$$e^{ikz} f(r-z). \quad (24)$$

<sup>1)</sup> Параметр  $\gamma$  аналогичен параметру  $\nu$  из задачи об атоме водорода. Если положить  $a = \hbar^2 / Z_1 Z_2 m e^2$ , то получим  $\gamma = 1/ka$  (см. уравнение (10)).