имеет в области $0 \leqslant x < \infty$ *нетривиальное решение, ограниченное при* $x = 0$ *и возрастающее при* $x \to \infty$ *не быстрее конечной степени* x.

Исходя из дифференциальной формулы (16) и проводя рассуждения по аналогии с п. 4, нетрудно доказать, что полиномы L_n^s образуют ортогональную с весом $e^{-x}x^s$ систему функций:

$$\int_0^\infty L_n^s(x)\, L_m^s(x)\, e^{-x}x^s\, dx = \begin{cases} 0, & m \neq n \quad (s > -1), \\ \dfrac{\Gamma(n+s+1)}{n!}, & m = n. \end{cases}$$

Полиномам Чебышева — Лагерра $L_n^s(x)$ соответствуют ортогональные и нормированные с весом $\rho(x) = 1$ функции

$$\psi_n^s(x) = x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} l_n^s(x),$$

где

$$\| l_n^s \| = 1,$$

которые являются решениями уравнения

$$(x\psi')' + \left(\lambda - \frac{x}{4} - \frac{s^2}{4x}\right)\psi = 0 \qquad (19)$$

при граничных условиях: ограниченность в точке $x = 0$ и обращение в нуль при $x \to \infty$, соответствующими собственным значениям

$$\lambda_n = n + \frac{s+1}{2}.$$

Из формулы (18) видно, что $L_n^0(x) = L_n(x)$ для λ_n равного $n + 1/2$ (если в уравнении (18) λ заменить на $\lambda + 1/2$, то при $s = 0$ оно совпадает с уравнением Чебышева — Лагерра (10)).

В заключение отметим, что ортогональные системы полиномов $\{L_n(x)\}$ и $\{L_n^s(x)\}$ являются замкнутыми (на доказательстве этого факта не останавливаемся). Тем самым мы нашли все собственные функции задач (10) и (18).

§ 3. Простейшие задачи для уравнения Шредингера[1]

1. Уравнение Шредингера. В квантовой механике поведение частицы, находящейся в поле потенциальных сил, описывается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + U(x, y, z, t)\,\psi, \qquad (1)$$

[1]) Рассматриваемые здесь задачи для уравнения Шредингера дают примеры применения полиномов Чебышева — Эрмита и Чебышева — Лагерра. Приведенное ниже изложение не претендует на полное освещение вопросов, связанных с уравнением Шредингера. По университетской программе квантовая механика изучается после курса математической физики.

где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек* — постоянная Планка, $i = \sqrt{-1}$, μ — масса частицы, U — ее потенциальная энергия в силовом поле, $\psi = \psi(x, y, z, t)$ — волновая функция.

Если силы не зависят от времени, $U = U(x, y, z)$, то возможны стационарные состояния с заданным состоянием энергии, т. е. существуют решения вида

$$\psi = \psi^0(x, y, z)\, e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \tag{2}$$

где E — общая энергия частицы. Подставляя это выражение в уравнение (1), приходим ко второму уравнению Шредингера

$$\Delta\psi^0 + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U)\,\psi^0 = 0, \tag{3}$$

в котором E играет роль собственного значения, подлежащего определению. В дальнейшем вместо ψ^0 мы будем писать ψ:

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U)\,\psi = 0. \tag{4}$$

В случае отсутствия силового поля $U = 0$ уравнение (4) принимает вид

$$\Delta\psi + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\,\psi = 0. \tag{5}$$

Нетрудно заметить сходство этого уравнения с волновым уравнением классической физики

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0, \tag{6}$$

где $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число, λ — длина волны. Однако это сходство является чисто внешним и формальным в силу различия физического смысла функций, входящих в уравнения (5) и (6).

В уравнении Шредингера непосредственный физический смысл имеет не сама функция ψ, а $|\psi|^2$, которое истолковывается в статистическом духе: выражение $|\psi|^2 dx\,dy\,dz$ означает вероятность пребывания частицы внутри элементарного объема $dx\,dy\,dz$ в точке (x, y, z) пространства.

В связи с этим нормировка собственных функций к единице, которой мы неоднократно пользовались ранее в целях математической простоты, теперь приобретает фундаментальное значение. Условие нормировки

$$\int\int\int |\psi|^2\, dx\,dy\,dz = 1 \tag{7}$$

означает, что частица находится в каком-либо месте пространства и поэтому вероятность найти частицу где-нибудь в пространстве равна единице (достоверное событие).

Рассмотрим некоторые простейшие задачи для уравнения Шредингера.

2. Гармонический осциллятор. Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+(E-U)\psi=0,$$

где $U=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$, ω_0 — собственная частота (циклическая) осциллятора. Наша задача будет состоять в отыскании стационарных состояний, т. е. спектра собственных значений энергии E и соответствующих собственных функций ψ из уравнения

$$\psi''+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\right)\psi=0 \tag{8}$$

при дополнительном условии нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2dx=1. \tag{9}$$

Вводя обозначения

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega_0},\qquad x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}},\qquad \xi=\frac{x}{x_0}, \tag{10}$$

для функции $\psi=\psi(\xi)$ после очевидных, преобразований получим уравнение

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0 \tag{11}$$

с дополнительным условием нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2d\xi=\frac{1}{x_0}. \tag{12}$$

Решением этой задачи, в силу п. 5 § 1, будут функции

$$\psi_n(\xi)=\frac{1}{\sqrt{x_0}}\frac{e^{-\frac{1}{2}\xi^2}H_n(\xi)}{\sqrt{2^nn!\sqrt{\pi}}},$$

соответствующие собственным значениям

$$\lambda_n=2n+1.$$

Возвращаясь к исходным обозначениям, находим:

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{x_0}}\frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}, \tag{13}$$

$$E_n=\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right) \quad (n=0,\ 1,\ 2,\ \ldots). \tag{14}$$

В классической механике энергия осциллятора

$$E=\frac{p_x^2}{2\mu}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2,$$

где p_x — импульс частицы, может принимать непрерывный ряд значений. С точки зрения квантовой механики энергия осциллятора, как показывает формула (14), может принимать лишь дискретный ряд значений E_n. В этом случае говорят, что энергия квантуется. Число n, определяющее номер квантового уровня, называют главным квантовым числом. В низшем квантовом состоянии при $n=0$ энергия осциллятора отлична от нуля и равна

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega.$$

3. Ротатор. Найдем собственные значения энергии ротатора со свободной осью, т. е. частицы, вращающейся на одном и том же расстоянии вокруг неподвижного центра.

Потенциальная энергия U ротатора сохраняет одно и то же значение во всех положениях частицы и ее можно положить равной нулю $U=0$.

В сферической системе координат $(r,\ \theta,\ \varphi)$ с началом координат в неподвижном центре уравнение Шредингера для ротатора

$$\Delta\psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}E\psi=0$$

можно записать в виде

$$\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}E\psi=0. \tag{15}$$

При этом используется условие

$$\frac{\partial\psi}{\partial r}=0.$$

Вводя вместо массы μ момент инерции

$$I=\mu r^2,$$

получаем

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\lambda\psi=0$$

или

$$\Delta_{\theta,\varphi}\psi+\lambda\psi=0, \tag{16}$$

где

$$\lambda=\frac{2I}{\hbar^2}E. \tag{17}$$

Таким образом, мы приходим к краевой задаче на собственные значения для уравнения

$$\Delta_{\theta,\varphi}\psi+\lambda\psi=0 \tag{16}$$

при естественном граничном условии ограниченности в точках $\theta=0$ и $\theta=\pi$ и условии нормировки

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|\psi|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=1. \tag{18}$$

Решениями этой задачи, как мы знаем, являются нормированные сферические функции

$$\psi_{lm}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\varepsilon_m\pi(l+m)!}}\,Y_l^{(m)}(\theta,\varphi)\quad\left(\varepsilon_m=\begin{cases}2 \text{ при } m=0\\ 1 \text{ при } m\neq 0\end{cases}\right),$$

$$Y_l^{(m)}(\theta,\varphi)=P_l^{(m)}(\cos\theta)\begin{matrix}\cos m\varphi\\ \sin m\varphi\end{matrix}\qquad(m=0,\ 1,\ \ldots,\ l), \tag{19}$$

соответствующие собственным значениям

$$\lambda=l(l+1). \tag{20}$$

Заменяя λ его значением согласно формуле (17), получаем формулу для квантованных значений энергии ротатора

$$E_{lm}=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I},\qquad l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{21}$$

4. Движение электрона в кулоновом поле. Одной из простейших задач атомной механики является задача о движении электрона в кулоновом поле ядра, имеющая большой практический интерес, так как решение ее дает не только теорию спектра водорода, но также приближенную теорию спектров атомов с одним валентным электроном (водородоподобных атомов), например атома натрия.

В атоме водорода электрон находится в кулоновом электростатическом поле ядра (протона), так что потенциальная энергия $U(x,y,z)$ равна

$$U=-\frac{e^2}{r}, \tag{22}$$

где r есть расстояние электрона от ядра, $-e$ — заряд электрона, $+e$ — заряд ядра.

Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0. \tag{23}$$

Наша задача состоит в отыскании таких значений E, для которых уравнение (23) допускает решение, непрерывное во всем пространстве и удовлетворяющее условию нормировки

$$\int\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int |\psi(x, y, z)|^2\,dx\,dy\,dz = 1. \tag{24}$$

Введем сферическую систему координат с началом в ядре, которое предполагается неподвижным,

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta,\varphi}\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0, \tag{25}$$

и будем искать решение в виде

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \chi(r)\,Y_l^{(m)}(\vartheta, \varphi). \tag{26}$$

Принимая во внимание дифференциальное уравнение для сферических функций $Y_l^{(m)}(\theta, \varphi)$:

$$\Delta_{\theta,\varphi}Y_l^{(m)}(\theta, \varphi) + l(l+1)\,Y_l^{(m)}(\theta, \varphi) = 0,$$

получаем:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0. \tag{27}$$

Введем в качестве единицы длины величину

$$a = \hbar^2/\mu e^2,$$

в качестве единицы энергии — величину

$$E_0 = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a}.$$

Полагая

$$\rho = r/a, \qquad \varepsilon = E/E_0 \qquad (\varepsilon < 0), \tag{28}$$

перепишем уравнение (27) в виде

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d\chi}{d\rho} + \left(2\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi = 0. \tag{29}$$

С помощью подстановки

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{\rho}}\,y \tag{30}$$

уравнение (29) приводится к виду

$$\frac{d^2y}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dy}{d\rho} + \left(2\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{s^2}{4\rho^2}\right)y = 0, \tag{31}$$

где

$$s = 2l + 1.$$

Вводя в качестве независимой переменной величину

$$x = \rho\sqrt{-8\varepsilon}, \tag{32}$$

получим вместо (31) уравнение

$$xy'' + y' - \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x}\right)y + y\lambda = 0 \tag{33}$$

или

$$\frac{d}{dx}\left(x\frac{dy}{dx}\right) - \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x}\right)y + y\lambda = 0, \tag{33'}$$

где

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{-2\varepsilon}}, \tag{34}$$

совпадающее с рассмотренным нами в § 2 уравнением (19).

Найденные там собственные значения оказались равными

$$\lambda = n_r + \frac{s+1}{2},$$

а собственные функции (определенные с точностью до постоянного множителя) выражались через обобщенные полиномы Чебышева — Лагерра $L_{n_r}^s$:

$$y_{n_r}(x) = x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_{n_r}^s(x), \tag{35}$$

где $L_{n_r}^s(x)$ определяются формулой (16) § 2.

Учитывая, что

$$s = 2l + 1,$$

получаем:

$$\lambda = n_r + l + 1 = n \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{36}$$

Целое число n называется главным квантовым числом, n_r — радиальным квантовым числом, l — азимутальным квантовым числом.

Заменяя λ его выражением согласно формулам (34) и (28), получаем квантованные значения энергии

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}. \tag{37}$$

Они зависят только от главного квантового числа n.

Положим E равным энергии кванта $\hbar\omega = h\nu$, $E = -h\nu$, где $\nu = \omega/2\pi$ — частота. Тогда будем иметь:

$$\nu = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2 h} = \frac{R}{n^2}, \tag{38}$$

где $R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 h} = \frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3}$ — так называемая постоянная Ридберга.

Найдем частоты спектральных линий. Наблюдаемая в спектральной линии частота ν_{nn_1} соответствует переходу из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_{n_1}.

Частота ν_{nn_1} кванта, излучаемого при таком квантовом переходе, равна

$$\nu_{nn_1} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{39}$$

Полагая $n_1 = 1$ и давая n значения $n = 2, 3, \ldots$, мы получим ряд линий, составляющих так называемую серию Лаймана

$$\nu_{nn_1} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Далее, значения $n_1 = 2$, $n = 3, 4, \ldots$ дают серию Бальмера

$$\nu_{nn_1} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

значения $n_1 = 3$, $n = 4, 5, \ldots$ — серию Пашена

$$\nu_{nn_1} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Перейдем теперь к определению собственных функций водородного атома. Для этого в силу формулы (26) нам достаточно найти радиальные функции $\chi(\rho)$.

Пользуясь формулами (35), (32), (30), (34), (36), можем написать:

$$\chi_{nl}(\rho) = A_n\left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\frac{\rho}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right), \tag{40}$$

где A_n — нормировочный множитель, определяемый из условия

$$\int_0^\infty \rho^2 \chi_{nl}^2(\rho)\, d\rho = 1. \tag{41}$$

Вычисляя A_n, получаем следующее выражение для нормированных радиальных функций:

$$\chi_{nl}(\rho) = \left(\frac{2}{n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\cdot(n+l)!}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\frac{\rho}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right). \tag{42}$$

В силу формул (26) и (19) нормированные собственные функции имеют вид

$$\psi_{mnl} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\varepsilon_m \pi\,(l+m)!}}\, Y_l^{(m)}(\vartheta, \varphi)\, \chi_{nl}(\rho),$$

где $\chi_{nl}(\rho)$ определяется формулой (42).

Число m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$) называется магнитным квантовым числом.

Так как n_r всегда неотрицательно ($n_r = 0, 1, 2, \ldots$), то при данном n в силу формулы

$$n = n_r + l + 1$$

квантовое число l не может быть больше $n - 1$ ($l = 0, 1, 2, \ldots$ $\ldots, n-1$). Поэтому при определенном значении главного квантового числа n число l может принимать n значений $l = 0, 1, \ldots, n-1$, а каждому значению l соответствует $2l+1$ значение m. Отсюда следует, что заданному значению энергии E_n, т. е. заданному значению n, соответствует

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 1+3+5+\ldots+(2n-1) = n^2$$

различных собственных функций. Таким образом, каждый уровень энергии имеет вырождение кратности n^2.

Найденный нами дискретный спектр отрицательных собственных значений энергии E_n состоит из бесконечного множества чисел с точкой сгущения в нуле.

Второй отличительной чертой рассматриваемой задачи для уравнения Шредингера является наличие непрерывного спектра положительных собственных значений (всякое положительное число E является собственным значением уравнения (23)). В этом случае электрон уже не связан с ядром, но все еще находится в его поле (ионизированный атом водорода). На доказательстве существования сплошного спектра мы не останавливаемся, отсылая читателя к специальной литературе[1]).

ЧАСТЬ IV

ФОРМУЛЫ, ТАБЛИЦЫ И ГРАФИКИ

Ниже приводятся таблицы некоторых специальных функций, с которыми мы встречались при решении краевых задач математической физики. Таблицы сопровождаются перечнем простейших свойств специальных функций.

I. Основные свойства специальных функций

1. Интеграл ошибок

1. Интеграл ошибок:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\alpha^2}\,d\alpha.$$

2. Разложение при малых z:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(z - \frac{z^3}{1!\cdot 3} + \frac{z^5}{2!\cdot 5} - \ldots\right).$$

3. Асимптотическая формула при больших z:

$$\Phi(z) \cong 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{e^{-z^2}}{z}\left(1 - \frac{1}{(2z^2)} + \frac{3\cdot 4}{(2z)^4} - \frac{4\cdot 5\cdot 6}{(2z)^6} + \ldots\right).$$

[1]) См., например, В. А. Фок, Начала квантовой механики, 1932; Курант и Гильберт, Методы математической физики, т. I, Гостехиздат, 1951, гл. V.