ЛЕКЦИЯ 8

ДВИЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОН В КУЛОНОВО ПОЛЕ. УРАВНЕНИЕ НА ШРЬОДИНГЕР ЗА ДВУЧАСТИЧНА ЗАДАЧА

1. Движение на електрон в кулоново поле

Ще разгледаме движението на електрон в кулоново поле. Ако смятаме ядрото на едноелектронните атоми за неподвижно, това е движението на електрон в атома на водорода и в така наречените водородоподобни йони: еднократно йонизиран хелий He^{+}, двукратно йонизиран литий Li^{++} и т.н.

Потенциалната енергия на електрон в полето на такова ядро със заряд $+Ze$, където e е заряда на електрона, а Z − номера на ядрото в периодичната система на Менделеев, зависи само от разстоянието r между двата заряда:

$$U(r) = -\frac{k_o Z e^2}{r}, \quad k_o \equiv \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \tag{8,1}$$

Съгласно общата теория на движението в поле на централни сили (вж. Лекция 7), трябва да решим уравнението на Шрьодингер за радиалната част на вълновата функция $R(r)$. Полагайки

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}, \tag{8,2}$$

получаваме, както беше показано в Лекция 7, за $u(r)$ уравнението (7,58). Като поставим в него $U(r)$ от (8,1) и разбирайки под μ масата на електрона, получаваме уравнението, което трябва да решим:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{k_o Z e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r) = 0 \, . \tag{8,3}$$

Както беше изяснено в Лекция 7, при движение в сферичносиметрично поле енергетичният спектър е непрекъснат при $E>0$ и дискретен – при $E<0$. Задачата, която си поставяме, е да намерим дискретния спектър и съответстващите му собствени функции $R(r)$.

За удобство, вместо r и E, в (8,3) въвеждаме безразмерните величини

$$\rho = \frac{r}{a} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{E}{E_1}, \tag{8,4}$$

където

$$a = \frac{\hbar^2}{k_o \mu e^2}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \cdot \tag{8,5}$$

Така, вместо (8,3), получаваме

$$\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2}+\left[\varepsilon+\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho)=0 \;. \qquad (8,6)$$

В съответствие с изложеното в Лекция 7, за асимптотичното поведение на функцията u имаме: при $\rho\to\infty$, $u(\rho\to\infty)\equiv u_\infty(\rho)$ удовлетволява уравнението

$$\frac{d^2u_\infty(\rho)}{d\rho^2}+\varepsilon u_\infty(\rho)=0 \;, \qquad (8,7)$$

което има частно решение

$$u_\infty(\rho)=\mathrm{e}^{-\alpha\rho}\;,\quad \alpha=\sqrt{-\varepsilon}\;; \qquad (8,8)$$

при $\rho\to 0$, $u(\rho\to 0)\equiv u_o(\rho)$ удовлетворява уравнението

$$\frac{d^2u_o(\rho)}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}u_o(\rho)=0 \;, \qquad (8,9)$$

което има частно решение

$$u_o(\rho)=\rho^{l+1} \;. \qquad (8,10)$$

Решението на (8,6) при произволни ρ $(0<\rho<\infty)$ ще търсим като произведение на асимптотичните решения (8,8) и (8,10) с една неизвестна функция $v(\rho)=\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^i$ (a_i – неизвестни коефициенти):

$$u(\rho)=\mathrm{e}^{-\alpha\rho}f(\rho)\;, \qquad (8,11)$$

където

$$f(\rho)=\rho^{l+1}\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^i \;. \qquad (8,12)$$

Като заместим $u(\rho)$ от (8,11) в (8,6), получаваме уравнение за функцията $f(\rho)$:

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}-2\alpha\frac{df(\rho)}{d\rho}+\left[\frac{2Z}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]f(\rho)=0 \;. \qquad (8,13)$$

Редът (8,12) трябва да бъде такъв, че функцията $R(r)$, която, съгласно (8,2) и (8,11), има вида

$$R(\rho)=\frac{e^{-\alpha\rho}}{\rho}f(\rho)\;, \qquad (8,14)$$

да клони към нула при $\rho\to\infty$. За намиране на коефициентите на реда a_i , заместваме (8,12) в (8,13) и събираме коефициентите пред еднаквите степени на ρ . Така получаваме

$$\sum_i\{a_{i+1}[(i+l+2)(i+l+1)-l(l+1)]-a_i[2\alpha(i+l+1)-2Z]\}\rho^{l+i}=0 \qquad (8,15)$$

За да бъде редът (8,12) решение на уравнението (8,13), необходимо е (8,15) да бъде изпълнено за всички стойности на ρ $(0<\rho<\infty)$, т.е. коефициентите пред всички степени на ρ да са равни на нула

$$a_{i+1}[(i+l+2)(i+l+1)-l(l+1)]-a_i[2\alpha(i+l+1)-2Z]=0 \qquad (8,16)$$

за всяка стойност на i . От (8,16) получаваме рекурентна връзка между a_i и a_{i+1} :

$$a_{i+1}=\frac{2\alpha(i+l+1)-2Z}{(i+l+2)(i+l+1)-l(l+1)}\,a_i\,, \quad i=0,1,2,\dots\,. \qquad (8,17)$$

Първият коефициент a_o е произволен, тъй като уравнението (8,13) е хомогенно. Давайки някаква стойност на a_o , по формула (8,17) намираме a_1 ; чрез a_1 изразяваме a_2 и т.н. Полученият ред е сходящ, тъй като $\lim\limits_{i\to\infty}\frac{a_{i+1}}{a_i}=\frac{2\alpha}{i}\to 0$, но при $\rho\to\infty$ расте толкова бързо, че $R=\frac{\mathrm{e}^{-\alpha\rho}}{\rho}f(\rho)\to\infty$, понеже $f(\rho)$ има поведението на $\mathrm{e}^{2\alpha\rho}$. Действително,

$$\mathrm{e}^{2\alpha\rho}=1+\frac{2\alpha}{1!}\rho+\frac{(2\alpha)^2}{2!}\rho^2+\dots+\frac{(2\alpha)^i}{i!}\rho^i+\frac{(2\alpha)^{i+1}}{(i+1)!}\rho^{i+1}+\dots \qquad (8,18)$$

и отношението на $i+1$-вия и i-тия коефициент, при $i\to\infty$, е същото, както това на реда, чиято сума е $f(\rho)$: $\lim\limits_{i\to\infty}\frac{b_{i+1}}{b_i}=\frac{2\alpha}{i}\to 0$. При $\rho\to\infty$, за да бъде изпълнено $R=\frac{\mathrm{e}^{-\alpha\rho}}{\rho}f(\rho)\to 0$, трябва $f(\rho)$ да бъде полином. Прекъсването на реда при $i=n_r$ може да стане само при определена стойност на параметъра α . Действително, нека $a_{n_r}\neq 0$. За да бъде следващият коефициент a_{n_r+1} равен на нула, от (8,17) се вижда, че е необходимо да бъде изпълнено

$$2\alpha(n_r+l+1)-2Z=0\ ,$$

т.е.

$$\alpha=\frac{Z}{n_r+l+1}\,. \qquad (8,19)$$

Ясно е, че при това условие не само a_{n_r+1} , но и всички следващи коефициенти са нули, тъй като всички те са пропорционални на a_{n_r+1} . Полагайки

$$n=n_r+l+1 \qquad (8,20)$$

и замествайки в (8,19) стойността на α от (8,8), получаваме

$$\varepsilon=-\frac{Z^2}{n^2}\,. \qquad (8,21)$$

Като имаме предвид връзката между ε и E (8,4), получаваме, че крайно и еднозначно решение R съществува само при следните стойности на енергията на електрона:

$$E_n=-\frac{Z^2e^4\mu}{32\hbar^2\pi^2\varepsilon_o^2}\frac{1}{n^2}\ , \qquad (8,22)$$

където числото n приема, съгласно (8,20), следните стойности:

$$n = 1, 2, 3, \ldots; \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots \ .$$

При получаването на (8,22) е отчетено, че $k_o = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_o}\cdot$ Числото n определя енергията на електрона и се нарича ***главно квантово число***.

При $\alpha = \dfrac{Z}{n}$, формулата (8,17) се опростява:

$$a_{i+1} = -\frac{2Z}{n}\frac{n-(i+l+1)}{(i+1)(i+2l+2)}\,a_i \ . \qquad (8,23)$$

Изчислявайки коефициентите $a_1, a_2, \ldots, a_{n_r}$ (при произволен коефициент a_o) и замествайки ги в (8,12), получаваме полинома $f(\rho)$:

$$\begin{aligned} f(\rho) = a_o\rho^{l+1}\Bigg\{1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\frac{2Z\rho}{n} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^2 + \\ + \cdots + (-1)^{n_r}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\ldots 1}{n_r!(2l+2)(2l+3)\ldots\cdots(2l+n_r+1)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^{n_r}\Bigg\}. \end{aligned} \qquad (8,24)$$

Вижда се, че е целесъобразно да въведем нова променлива

$$\xi = \frac{2Z\rho}{n} = \frac{2Z}{na}r \ . \qquad (8,25)$$

От (8,14) получаваме, че функцията R_{nl} , съответстваща на квантовите числа n и l , е

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl}\,\mathrm{e}^{-\frac{\xi}{2}}\,\xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \ , \qquad (8,26)$$

като в N_{nl} са обединени всички интеграционни константи, а с L_{n+l}^{2l+1} е означен полиномът, стоящ в големите скобки в (8,24). Той се изразява чрез производни на полиномите на Лагер $L_{k+s}(\xi)$ (вж. Приложение 4) – така наречените присъединени полиноми на Лагер $L_k^s(\xi)$:

$$L_k^s(\xi) = (-1)^s\frac{d^s}{d\xi^s}L_{k+s}(\xi) \ . \qquad (8,27)$$

В нашия случай $k = n + l$ и $s = 2l + 1$. Множителят N_{nl} в (8,26) се избира така, че функцията $R_{nl}(r)$ да бъде нормирана на единица:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2 dr = 1 \ . \qquad (8,28)$$

Пълната вълнова функция, съгласно (7,53), е

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\,Y_l^m(\theta, \varphi) \ . \qquad (8,29)$$

Енергията E_n, както се вижда от (8,22), зависи само от главното квантово число n. Ако това число е зададено, то от (8,20) следва, че орбиталното квантово число l може да има само следните стойности:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (n_r = n-1, n-2, \dots, 0) \ . \tag{8,30}$$

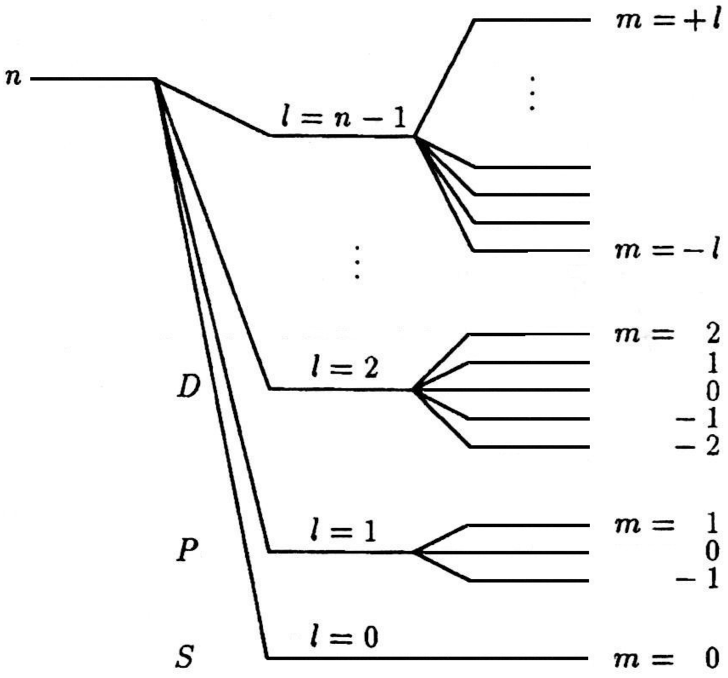
Както знаем (вж. Лекция 7), магнитното квантово число m, при зададено l, приема $2l+1$ стойности:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \ . \tag{8,31}$$

Ще пресметнем броя на различните вълнови функции, съответстващи на енергетично ниво E_n. При всяко l имаме $2l+1$ функции, различаващи се по квантовото число m. Но l приема стойности от 0 до $n-1$, затова търсеният брой на вълновите функции е

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

И така, на всяко енергетично ниво E_n съответстват n^2 различни състояния – n^2-кратно израждане. На фиг. 8.1 е представена диаграма на състоянията, която илюстрира n^2-кратното израждане, съответстващо на главно квантово число n.



фиг. 8.1

Както се вижда от (8,22), с нарастване на главното квантово число n енергетичните нива се разполагат по-близо едно до друго и при $n \to \infty$, $E_\infty \to 0$; по-нататък следва областта на непрекъснатия спектър – $E > 0$.

Според квантовата теория за светлината, разликата на енергетичните нива определя кръговата честота на електро-магнитните вълни, излъ-чени от атома:

$$\hbar\omega = E_n - E_{n'} \, . \tag{8,32}$$

Ако за водородния атом ($Z=1$) заместим E_n и $E_{n'}$ от (8,22) в (8,32) и използваме, че обикновената честота е $\nu=\frac{\omega}{2\pi}$, получаваме

$$\nu=R\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right).\quad n'<n\ , \qquad (8,33)$$

където величината

$$R=\frac{e^4\mu}{64\pi^3\hbar^3\varepsilon_o^2} \qquad (8,34)$$

се нарича ***константа на Ридберг*** (отчетено е, че в (8,22) $k_o=\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}$). Величината $\frac{E_n}{\hbar}$ се нарича ***спектрален терм***.

Всички честоти, отнасящи се до преходи, завършващи на едно и също ниво, образуват ***спектрална серия***. Ще отбележим най-важните серии на водорода. Преходите на ниво $n=1$ образуват ***серията на Лайман***. Честотите на тази серия се изчисляват по формулата $\nu=R\left(1-\frac{1}{n^2}\right),\quad n=2,3,\ldots$. Сред тези спектрални линии, линията с $n=2$ има най-голяма дължина на вълната (намираща се в ултравиолетовата част на спектъра). Преходите на ниво $n=2$ образуват ***серията на Балмер***. Честотите на тази серия са $\nu=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right),\quad n=3,4,\ldots$. Те съответстват на видимата светлина. Други серии, съответстващи на преходи на нива $n=3,4$ и 5 са, съответно, сериите на Риц-Пашен, Брекет и Пфунд. Честотите на тези серии съответстват на инфрачервената област на спектъра.

Спектрите на водородоподобните йони He^+ , Li^{++} и т.н. имат същия вид като спектъра на водорода, но всички линии са отместени към по-къси дължини на вълните, тъй като в този случай константата на Ридберг е умножена по Z^2. Честотите за тези йони, съгласно (8,32) и (8,22), се изчисляват по формулата

$$\nu=Z^2R\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right),\quad n'<n\ .$$

Сега ще анализираме квантовите състояния и съответстващите им вълнови функции $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ (8,29). Всяко определено квантово състояние (задава се с трите квантови числа n,l,m) представлява собствено състояние на три едновременно измерими величини: енергията, квадрата на момента на импулса и проекцията на момента на импулса върху произволна ос Oz . Всички тези три величини имат в състояние $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ определени стойности, а именно:

$$E_n=-\frac{Z^2e^4\mu}{32\hbar^2\pi^2\varepsilon_o^2}\frac{1}{n^2}\ , \qquad (8,35)$$

$$L^2=\hbar^2l(l+1)\ ,\quad l=0,1,2,\ldots,n-1\ , \qquad (8,36)$$

$$L_z = m\hbar\,, \qquad m = 0\,, \pm 1\,, \pm 2\,, \ldots\,, \pm l \ . \tag{8,37}$$

Смисълът на квантовите числа $n\,, l\,, m$ се състои в това, че главното квантово число n определя енергията E_n , орбиталното квантово число l определя квадрата на момента на импулса L^2 , а магнитното квантово число m определя проекцията L_z на момента на импулса върху произволна ос Oz .

Трите величини $E_n\,, L^2$ и L_z образуват пълен набор величини.

Вероятността при определено квантово състояние ($n\,, l\,, m$) да намерим електрона в безкрайно малка околност на точката с координати $r\,, \theta, \varphi$ е

$$w_{n\,l\,m}(r\,, \theta, \varphi)\, r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi = \left|\, \Psi_{n\,l\,m}(r\,, \theta, \varphi)\right|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi \ . \tag{8,38}$$

Като заместим $\Psi_{n\,l\,m}(r\,, \theta, \varphi)$ от (8,29) в (8,38), получаваме

$$w_{n\,l\,m}(r\,, \theta, \varphi)\, r^2 dr\, d\Omega = R^2_{n\,l}(r)\, r^2 dr \left|\, Y_{l\,m}(\theta, \varphi)\right|^2 d\Omega \ , \tag{8,39}$$

където $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ е елементарния пространствен ъгъл. Ако интегрираме (8,39) по всички стойности на ъгловите променливи θ и φ $(0 \le \theta \le \pi\,,\ 0 \le \varphi < 2\pi)$, ще получим вероятността да намерим електрона между две концентрични сфери с радиуси r и $r + dr$

$$w_{n\,l}(r)\, dr = 4\,\pi\, R^2_{n\,l}(r)\, r^2 dr \ . \tag{8,40}$$

Ще оценим $w_{n\,l}(r)$ при $r \to \infty$. От вида на функцията $R_{n\,l}(\rho)$ (8,26) следва, че при големи $r\ (\rho \to \infty)$ радиалната функция $R_{n\,l}$ приема вида

$$R_{n\,l}(r) \approx N_{n\,l}\ \mathrm{e}^{-\frac{Z\,r}{n\,a}} \left(\frac{2\,Z\,r}{n\,a}\right)^{n-1} . \tag{8,41}$$

Затова, при големи стойности на r , вероятността $w_{n\,l}(r)$ е

$$w_{n\,l}(r) \approx N^2_{n\,l}\ \mathrm{e}^{-2\,\frac{Z\,r}{n\,a}} \left(\frac{2\,Z\,r}{n\,a}\right)^{2\,n} . \tag{8,42}$$

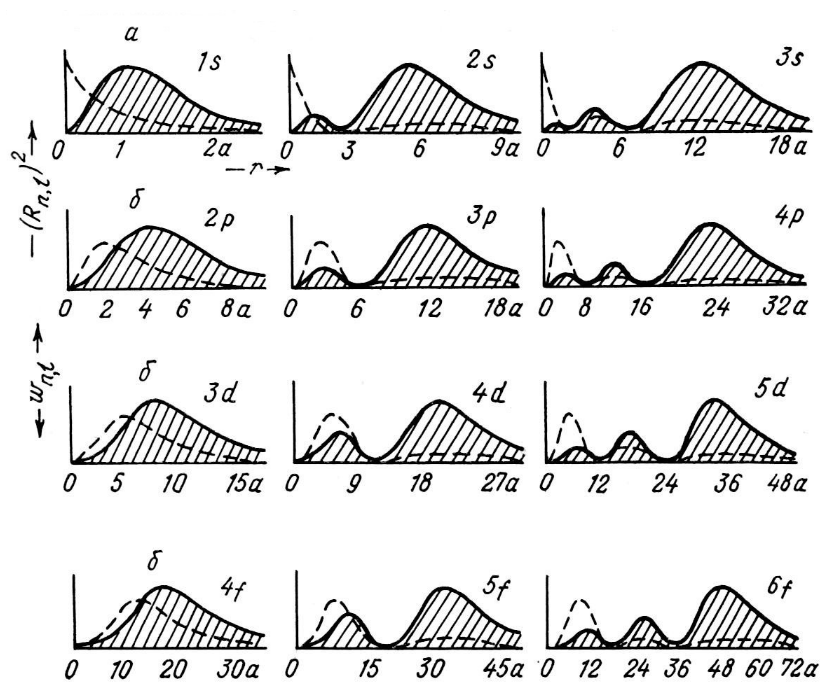
Това означава, че вероятността да намерим електрона в безкрайност е нула. От (8,42) следва, че $\dfrac{na}{2Z}$ е дължина, определяща размерите на атома, тъй като при $r >> \dfrac{na}{2Z}$ вероятността $w_{n\,l}(r)$ клони към нула. За най-ниското квантово състояние $(n = 1)$ от (8,26) имаме

$$R_{10}(r) = N_{10}\ \mathrm{e}^{-\frac{Z}{a}r} . \tag{8,43}$$

Следователно

$$w_{10}(r) \approx N_{10}^2\ a^2\, \mathrm{e}^{-2\frac{Z}{a}r}\left(\frac{r}{a}\right)^2. \qquad (8,44)$$

Максималната стойност на тази вероятност се получава при $\frac{Zr}{a}=1$. От тук следва, че в състояние с $n=1$ $(l=m=0)$ най-вероятно е да намерим електрона на разстояние $r_o=\frac{a}{Z}\cdot$ За водородния атом $Z=1$, $r_o=a=\frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_o}{\mu e^2}=0{,}5.10^{-10}\ \mathrm{m}$, което се нарича ***радиус на първата орбита на Бор***. Вероятността w_{10} е представена на фиг. 8.2а. Както показват анализите, за други състояния разстоянията r от центъра на атома, на които съответстват максимуми на вероятностите $w_{nl}(r)$, не съвпадат с боровските орбити (освен състояния от типа $n\,,\ l=n-1$, вж. фиг. 8.2б) и аналогията между квантово-механичния модел на атома и модела на Бор, с увеличаване на n и $l\neq n-1$, се губи. Пунктирните линии на фиг.8.2 представляват графиките на $R_{nl}^2(r)$.



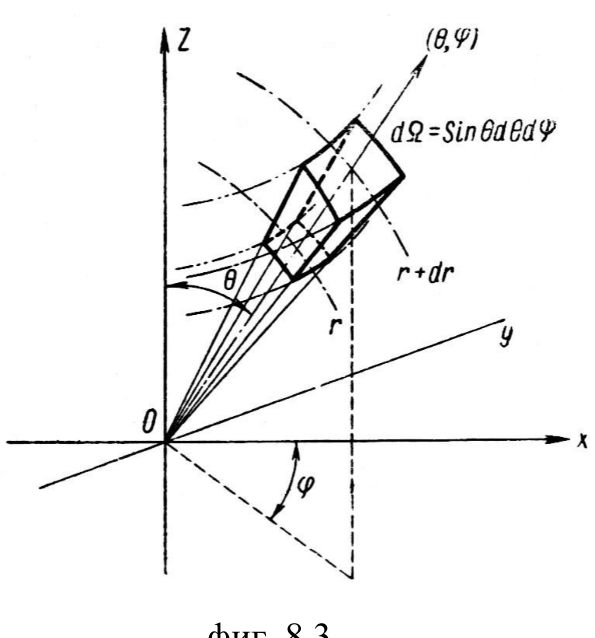
фиг. 8.2

При $r\to 0$, в присъединения полином на Лагер (8,26) ще преобладава членът с нулева степен на r . Така, при $r\to 0$, получаваме

$$w_{nl}(r)\approx N_{nl}\ \mathrm{e}^{-2\frac{Zr}{na}}\left(\frac{2Zr}{na}\right)^{2l+2}, \quad (8,45)$$

което означава, че веротността за намиране на електрона в ядрото ($r\to 0$) е нула.

Радиалното квантово число n_r е равно на броя на възлите на радиалната вълнова функция $R_{nl}(r)$ [3]. При това имаме не възли в точки, а възлови



фиг. 8.3

повърхнини, върху които $R_{nl}(r)=0$ при някакво $r=r'$, т.е. сфера с радиус r'. Така, в състояние, характери-зирано с числата n и l, има $n_r=n-l-1$ възлови повърхнини, имащи форма на сфера.

Сега да разгледаме разпределението по ъгли. Ако интегрираме (8,39) по r от 0 до ∞, получаваме вероятността $w_{lm}(\theta,\varphi)\,d\Omega$ за това електронът да се намира в пространствен ъгъл $d\Omega$ (фиг. 8.3) около лъча (θ,φ). Отчитайки нормировката на функциите $R_{nl}(r)$ получаваме

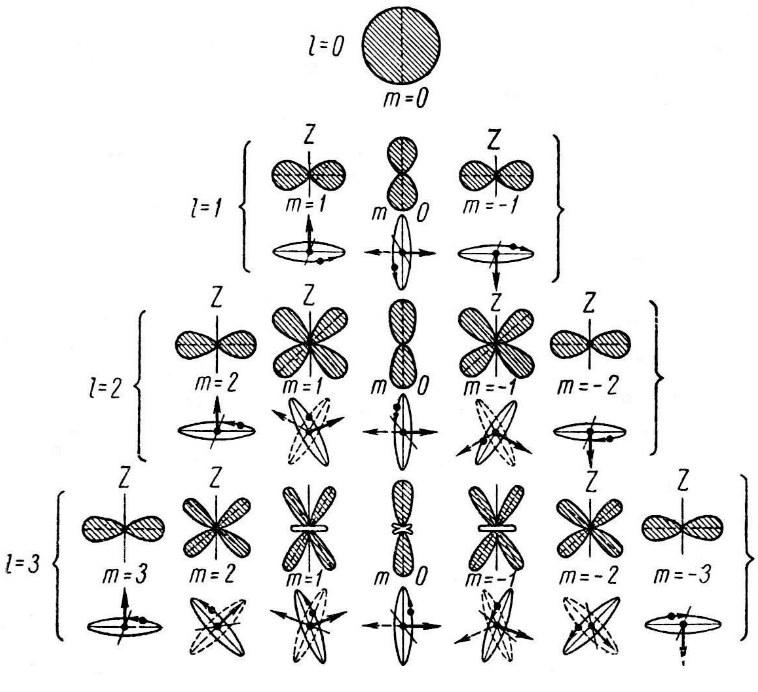
$$w_{lm}(\theta,\varphi)\,d\Omega=\left|\,Y_l^m(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega\ . \qquad (8,46)$$

От вида на функцията $Y_l^m(\theta,\varphi)$ (7,45) следва, че тази вероятност не зависи от ъгъла φ:

$$w_{lm}(\theta)\,d\Omega=N_{lm}^2\left|\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\right|^2 d\Omega \qquad (8,47)$$

(нормировъчната константа N_{lm} се определя от (7,45)). Следователно, разпределението по ъгли притежава осева симетрия по отношение на оста Oz.

На фиг. 8.4 са представени графиките на вероятностите w_{lm} за различни



фиг. 8.4

състояния (l,m), като се използва полярна координатна система (θ, w_{lm}). При $l=0$ и $m=0$ вероятността

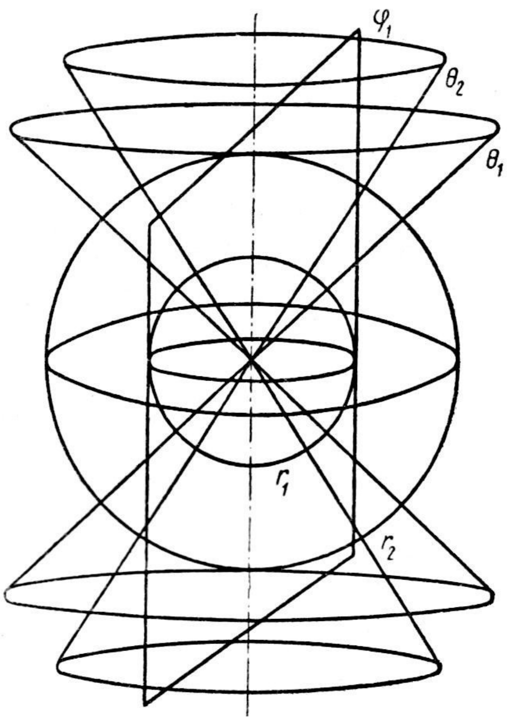
$$w_{00}(\theta)=\left|\,P_0^0\right|^2=\frac{1}{4\pi} \qquad (8,48)$$

не зависи от ъгъла θ и следователно имаме сферична симетрия.

Функцията P_l^m , при $l=0$, няма нули (възли). Въобще, уравнението

$$P_l^m(\cos\theta)=0$$

има $l-|m|$ реални корени $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{l-|m|}$. Тези ъгли са и ъглите при върха на конуси ($\theta = \mathrm{const}$) , които образуват възлови повърхнини. Тази част от функцията Ψ_{nlm} , която зависи от ъгъла φ , а именно $e^{im\varphi}$, няма нули, но нейната реална част ($\cos m\varphi$) или имагинерна част ($\sin m\varphi$) имат m възела :



фиг. 8.5

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$, които в пространството образуват възлови равнини, минаващи през полярната ос.

На фиг. 8.5 е изобразена фамилия възлови повърхнини на функцията Ψ_{nlm} , състояща се от сфери (възли на функциите R_{nl}) , конуси (възли на функциите P_l^m) и равнини (възли на функциите $\cos m\varphi$ и $\sin m\varphi$) . Броят на сферите е n_r , на конусите – $(l-|m|)$ и на равнините – $|m|$. Всичко има $n_r+(l-|m|)+|m|=$ $=n_r+l=n-1$ възлови повърхнини.

2. Уравнение на Шрьодингер за двучастична задача

Една от най-важните задачи в квантовата механика се явява задачата за две частици, взаимодействащи си по закона на Кулон. Ще разгледаме по-общата задача за движение на две частици, потенциалът на взаимодействие между които е произволен, но зависи само от разстоянието между тях. Вълновата функция на системата $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, където $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ са радиус-векторите на частиците, удовлетворява уравнението на Шрьодингер

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad , \tag{8,49}$$

в което операторът на Хамилтон е

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\Delta_{\mathbf{r}_2} + V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \ . \tag{8,50}$$

Тук μ_1 и μ_2 са масите на частиците, $\Delta_{\mathbf{r}_1}$ действа на координатите на частицата с маса μ_1, $\Delta_{\mathbf{r}_2}$ действа на координатите на частицата с маса μ_2, а $V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ е потенциалът на взаимодействие между двете частици. По аналогия с класическата механика, въвеждаме

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \ , \quad \vec{R} = \frac{\mu_1\mathbf{r}_1 + \mu_2\mathbf{r}_2}{\mu_1 + \mu_2} \ , \tag{8,51}$$

където $\vec{R}$ е радиус-вектора на центъра на масите на системата. Решаваме (8,51) спрямо $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ и сменяме променливите в (8,50). Така получаваме

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{пр}}}\Delta_{\mathbf{r}} + V(r) \ , \tag{8,52}$$

където

$$M = \mu_1 + \mu_2 \ , \quad \mu_{\text{пр}} = \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \cdot \tag{8,53}$$

В (8,52) операторът $\Delta_{\vec{R}}$ действа върху координатите на центъра на масите на системата, $\Delta_{\mathbf{r}}$ действа върху относителните координати на двете частици $\mathbf{r}$, а $r = |\mathbf{r}|$. Тогава уравнението на Шрьодингер за разглежданата система от две частици добива вида

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi(\vec{R}, \mathbf{r}, t) \ . \tag{8,54}$$

Понеже хамилтонианът $\hat{H}$ (8,52) не зависи явно от времето (стационарна задача),

$$\Psi(\vec{R}, \mathbf{r}, t) = \Psi(\vec{R}, \mathbf{r})\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \ , \tag{8,55}$$

а енергията E се определя от уравнението

$$\hat{H}\,\Psi(\vec{R},\mathsf{r}) = \mathsf{E}\Psi(\vec{R},\mathsf{r})\ . \tag{8,56}$$

Видът на хамилтониана $\hat{H}$ позволява разделяне на променливите в (8,56). Търсим решение във вида

$$\Psi(\vec{R},\mathsf{r}) = \Psi_{\vec{R}}(\vec{R})\,\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r})\ . \tag{8,57}$$

Заместваме (8,57) в (8,56) и разделяме на $\Psi_{\vec{R}}(\vec{R})\,\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r})$. Така получаваме

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\Psi_{\vec{R}}(\vec{R})}\,\Delta_{\vec{R}}\Psi_{\vec{R}}(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{пр}}}\frac{1}{\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r})}\,\Delta_{\mathsf{r}}\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r}) + V(r) = \mathsf{E} \tag{8,58}$$

и следователно, енергията E може да се представи като сума от две енергии

$$\mathsf{E} = E_{\vec{R}} + E\ , \tag{8,59}$$

които се определят от уравненията :

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\,\Delta_{\vec{R}}\Psi_{\vec{R}}(\vec{R}) = E_{\vec{R}}\Psi_{\vec{R}}(\vec{R})\ ; \tag{8,60а}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{пр}}}\,\Delta_{\mathsf{r}}\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r}) + V(r)\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r}) = E\,\Psi_{\mathsf{r}}(\mathsf{r})\ . \tag{8,60б}$$

В (8,60а) $E_{\vec{R}}$ е енергията на центъра на масите на двете частици. Уравнението (8,60а) представлява стационарното уравнение на Шрьодингер за свободна частица с маса $M = \mu_1 + \mu_2$, чието решение знаем :

$$\Psi_{\vec{R}}(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\,\mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{R}}\ , \tag{8,61}$$

където

$$\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} = E_{\vec{R}}\ .$$

Уравнението (8,60б) е стационарното уравнение на Шрьодингер за частица с маса $\mu_{\text{пр}} = \dfrac{\mu_1\mu_2}{\mu_1+\mu_2}$, движеща се в сферичносиметрично поле с потенциал $V(r)$, което разгледахме подробно в Лекция 7 и в настоящата лекция (когато $V(r)$ е кулонов потенциал).

За водородния атом $\mu_1 \equiv \mu_e$ – масата на електрона, $\mu_2 \equiv \mu_p$ – масата на протона и отчитайки, че $\mu_p \gg \mu_e$ ($\mu_p \approx 2000\,\mu_e$) имаме

$$\mu_{\text{пр}} = \frac{\mu_e}{1 + \frac{\mu_e}{\mu_p}} \approx \mu_e \left(1 - \frac{\mu_e}{\mu_p} \right) . \tag{8,62}$$