

Rozdział 14

Stany stacjonarne w potencjale centralnym

14.1 Postawienie problemu

Jednym z najważniejszych problemów mechaniki kwantowej jest wyjaśnienie struktury atomu. W najprostszym atomie – atomie wodoru – proton i elektron oddziałują coulombowsko. Jest to oddziaływanie centralne, dlatego też rozdział niniejszy poświęcimy omówieniu kwantowo-mechanicznego problemu ruchu cząstki w polu sił centralnych.

- Najpierw przypomnimy problem klasyczny – tzw. zagadnienie Keplera.
- Omówimy stacjonarne równanie Schrödingera z potencjałem centralnym. Pokażemy, że wygodne jest przejście do współrzędnych sferycznych.
- Rozpoznając operator całkowitego momentu pędu, utworzymy odpowiedni zupełny zbiór obserwabli komutujących. Pozwoli to przeprowadzić separację zmiennych, co w konsekwencji zredukuje wyjściowe, trójwymiarowe równanie Schrödingera do tzw. równania radialnego (już jednowymiarowego). Przedyskutujemy też najważniejsze własności tego równania.
- Pokażemy, że kwantowo-mechaniczne zagadnienie ruchu dwóch ciał można (podobnie jak w mechanice klasycznej) sprowadzić do problemu ruchu względnego w układzie środka masy. Problem dwóch ciał zostaje w ten sposób sprowadzony do zagadnienia Keplera dla ciała o masie zredukowanej. Przejście takie jest możliwe dla wszystkich potencjałów centralnych.

14.1.1 Przypomnienie klasycznego problemu Keplera

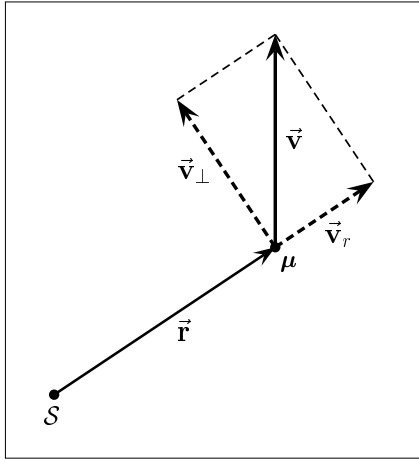
Rozważmy cząstkę o masie μ poruszającą się w pewnym polu, przy czym (przynajmniej na razie) nie precyzujemy charakteru tego oddziaływania. Założymy ponadto, że nieruchome centrum pola jest umieszczone w środku układu współrzędnych. Energia potencjalna cząstki jest dana pewną funkcją $V = V(r)$, zależną jedynie od odległości cząstki od centrum pola. Mówimy, że cząstka porusza się w polu o potencjale centralnym. Na cząstkę działa siła

$$\vec{\mathbf{F}} = -\text{grad } V(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}}{r} \right). \quad (14.1)$$

Siła jest więc zawsze radialna. Wobec tego moment pędu cząstki względem centrum

$$\vec{\mathcal{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}} = \text{const.} \quad (14.2)$$

jest stałą ruchu. W konsekwencji ruch cząstki zachodzi w jednej płaszczyźnie (jest płaski). Dowody tych stwierdzeń można znaleźć w podręcznikach mechaniki klasycznej.



Rys. 14.1: Rozkład prędkości cząstki.

Cząstka jest w punkcie \vec{r} względem centrum siły S i ma prędkość \vec{v} . Prędkość cząstki można rozłożyć na składowe radialną i składową styczną (prostopadłą do \vec{r}) związaną z wartością momentu pędu

$$v_r = \frac{dr}{dt}, \quad |\vec{v}_\perp| = \frac{|\vec{\mathcal{L}}|}{\mu r}. \quad (14.3)$$

Całkowita energia cząstki to

$$\begin{aligned} E &= \frac{\mu}{2} \vec{v}^2 + V(r) \\ &= \frac{\mu}{2} (v_r^2 + \vec{v}_\perp^2) + V(r). \end{aligned} \quad (14.4)$$

Eliminując $|\vec{v}_\perp|$, energię wyrażamy przez

$$E = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (14.5)$$

Wobec tego klasyczny hamiltonian cząstki poruszającej się w nieruchomym, centralnym polu potencjalnym $V(r)$ ma postać

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (14.6)$$

gdzie pęd radialny $p_r = \mu dr/dt$ jest pędem kanonicznie sprzężonym ze współrzędną r . Moment pędu $\vec{\mathcal{L}}$ może zostać wyrażony poprzez zmienne (r, θ, φ) oraz kanonicznie sprzężone pędy $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$. Z mechaniki klasycznej wiadomo, że

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2. \quad (14.7)$$

Zwróćmy jeszcze uwagę, że w hamiltonianie \hat{H} danym równaniem (14.6) rozdzieliliśmy energię kinetyczną na dwa człony, człon radialny i "obrotowy". Wynika to stąd, że przyjęliśmy potencjał niezależny od kątów. Kąty i pędy z nimi sprzężone "siedzą" wyłącznie w $\vec{\mathcal{L}}^2$. Gdyby interesowała nas tylko ewolucja r , to ponieważ $\vec{\mathcal{L}} = \text{const}$, hamiltonian \mathcal{H} jest wyłącznie funkcją zmiennych radialnych. Wówczas z równań Hamiltona

$$\frac{d}{dt} p_r = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{\mu r^3} - \frac{dV(r)}{dr}. \quad (14.8)$$

Jest to praktycznie problem jednowymiarowy z efektywnym potencjałem

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (14.9)$$

gdzie pierwszy człon to tzw. człon "odśrodkowy". Rozwiązanie problemu ruchu cząstki w polu centralnym jest dokładnie omawiane w trakcie kursu mechaniki klasycznej. W przypadku potencjału grawitacyjnego $V(r) \propto 1/r$ uzyskujemy wtedy dobrze znane zagadnienie Keplera opisujące np. ruch planet wokół gwiazdy centralnej.

14.1.2 Hamiltonian kwantowo-mechaniczny

Odwołując się do analogii klasycznej rozważymy teraz kwantowo-mechaniczny odpowiednik problemu ruchu cząstki w polu o potencjale centralnym. Hamiltonian cząstki poruszającej się w takim polu (na mocy zasady odpowiedniości) będzie więc w reprezentacji położeniowej mieć postać

$$\hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r). \quad (14.10)$$

gdzie laplasjan ∇^2 i $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ wyrażone są we współrzędnych kartezyjskich (tak jak tego wymaga zasada odpowiedniości).

Będziemy szukać rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera, czyli stanów własnych hamiltonianu (14.10). Szukamy więc rozwiązań równania

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E \Psi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.11)$$

Potencjał $V(r)$ ma symetrię sferyczną, wobec tego bardziej pożyteczne są współrzędne sferyczne. Laplasjan we współrzędnych sferycznych ma postać (dla dowolnej funkcji $\Phi = \Phi(r, \theta, \varphi)$)

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (14.12)$$

Występują tu czynniki r^{-2} , więc przypadek gdy $r = 0$ trzeba analizować szczególnie uważnie. Na podstawie przedstawionych w poprzednich rozdziałach rozważań o orbitalnym momencie pędu wiemy, że operator $\vec{\mathbf{L}}^2$ w reprezentacji położeniowej i we współrzędnych sferycznych wyraża się wzorem

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (14.13)$$

Porównując laplasjan (14.12) i całkowity moment pędu (14.13) dostajemy

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \Phi. \quad (14.14)$$

co możemy wykorzystać w hamiltonianie, po lewej stronie równania (14.11). Po uporządkowaniu, hamiltonian cząstki o masie μ w polu siły centralnej ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (14.15)$$

Celem naszym jest teraz rozwiązanie stacjonarnego równania Schrödingera, czyli zagadnienia własnego

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (14.16)$$

we współrzędnych sferycznych.

14.2 Separacja zmiennych

14.2.1 Zupełny zbiór obserwabli komutujących

Wiemy, że trzy składowe operatora momentu pędu działają jedynie na zmienne kątowe. W konsekwencji komutują one ze wszystkimi operatorami działającymi na zmienną radialną. Wobec tego z postaci hamiltonianu (14.15) wynika, że

$$[\hat{H}, \vec{\mathbf{L}}] = 0, \quad (14.17)$$

Przemienność hamiltonianu i składowych L_k jest odbiciem faktu, że hamiltonian jest niezmienny względem obrotów. Oczywiście H komutuje również z $\vec{\mathbf{L}}^2$. Mimo, że L_x, L_y, L_z są stałymi ruchu (bo komutują z H), to jednak nie komutują między sobą. Jako zupełny zbiór komutujących obserwabli wybieramy $\hat{H}, \vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Operatory te określają wspólne stany własne. Mamy zatem do rozwiązania zagadnienia

$$\hat{H} \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E \Psi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.18a)$$

$$\vec{\mathbf{L}}^2 \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hbar^2 l(l+1) \Psi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.18b)$$

$$L_3 \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hbar m \Psi(\vec{\mathbf{r}}). \quad (14.18c)$$

Wiemy już, że (w reprezentacji położeniowej) harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Możemy więc napisać

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.19a)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (14.19b)$$

Hamiltonian (14.15) można zapisać także jako

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}, \quad \text{gdzie} \quad \hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r). \quad (14.20)$$

Wtedy stacjonarne równanie Schrödingera (14.16) ma postać

$$\left(\hat{H}_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} \right) \Psi = E\Psi, \quad \text{lub} \quad 2\mu r^2 (\hat{H}_r - E) \Psi = -\vec{\mathbf{L}}^2 \Psi, \quad (14.21)$$

przy czym lewa strona ostatniego równania zależy jedynie od zmiennej radialnej, a prawa od zmiennych kątowych. Wobec tego funkcja falowa ulega faktoryzacji na część radialną i kątową

$$\Psi = \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.22)$$

ponieważ wiadomo jakie są funkcje kątowe - funkcje własne $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Przy takim założeniu widzimy, że automatycznie spełnione są równania (14.18b) i (14.18c). Zatem zależność kątowa funkcji własnych hamiltonianu cząstki o masie μ w polu sił centralnych jest znana. Pozostaje rozważenie równania (14.18a), to jest

$$\hat{H} \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\Psi(\vec{\mathbf{r}}). \quad (14.23)$$

Z równania tego poszukiwać będziemy zależności od zmiennej radialnej, a więc radialnej funkcji falowej $R(r)$. Zależność kątowa jest bowiem w pełni zawarta w harmonikach sferycznych.

14.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Rozważamy więc równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r), \quad (14.24)$$

gdzie szukana funkcja falowa jest postaci danej w równaniu (14.22). Podstawiając ją do wzoru (14.24) pamiętamy, jak operator \vec{L}^2 działa na harmoniki sferyczne (por. (14.19a)). Operacje różniczkowania względem zmiennej radialnej nie wpływają na harmoniki sferyczne, które po prostu się skracają. A zatem łatwo otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)R}{2\mu r^2} + V(r)R = ER(r), \quad (14.25)$$

co stanowi radialne równanie Schrödingera. Użyliśmy w nim zwykłych pochodnych, a nie cząstkowych, bo funkcja $R(r)$ jest zależna tylko od jednej zmiennej. Jak już wspominaliśmy, trzeba uważnie przeanalizować zachowanie funkcji $R(r)$ w otoczeniu punktu $r = 0$. Podkreślimy także, że w równaniu radialnym (14.25) liczba kwantowa l jest parametrem, wobec tego w przestrzeni rozwiązań wydzielone są podprzestrzenie o ustalonym l . Co więcej, dla każdego l mamy $(2l+1)$ możliwych wartości liczby magnetycznej m , która w (14.25) jawnie nie występuje.

Oczekujemy zatem, że energie - wartości własne hamiltonianu zależą od orbitalnej liczby kwantowej l , a także od pewnej innej liczby kwantowej, którą oznaczmy na razie przez α . Podobną zależność wykazywać więc będą także funkcje $R(r)$. Dlatego piszemy

$$R(r) = R_{\alpha l}(r). \quad (14.26)$$

Oczywiście sens liczby α pozostaje do ustalenia. Zgodnie z powyższym, równanie (14.25) można zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} R_{\alpha l}(r). \quad (14.27)$$

Człon różniczkowy w (14.27) można uprościć przyjmując funkcję radialną w postaci

$$R_{\alpha l}(r) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r). \quad (14.28)$$

Wówczas, po wykonaniu różniczkowania, dostajemy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{\alpha l}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) \right) \right] = \frac{1}{r} \frac{d^2 u_{\alpha l}}{dr^2}. \quad (14.29)$$

Wykorzystując tę zależność w równaniu (14.27) dostajemy równanie radialne dla funkcji $u_{\alpha l}(r)$. Skracając czynnik r^{-1} , otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (14.30)$$

Zaś przy uwzględnieniu dokonanych podstawień, pełna funkcja własna ma postać

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.31)$$

jest więc numerowana przez trzy liczby kwantowe α, l, m . Liczby l i m są znane, natomiast liczbę α należy znaleźć.

Zauważmy, że równanie radialne (14.30) możemy zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \right] \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (14.32)$$

gdzie

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (14.33)$$

jest to więc równanie jednowymiarowe dla potencjału efektywnego V_{eff} (ale $r \geq 0$). Zwróćmy jeszcze uwagę, że

$$-\nabla \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} \nabla \left(\frac{1}{r^2} \right) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^3} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (14.34)$$

Zatem przyczynę członu $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$ do potencjału ma charakter odpychający, "centryfugalny".

14.2.3 Zachowanie się funkcji radialnych w $r = 0$

Należy zbadać zachowanie się funkcji $R(r)$ w otoczeniu $r = 0$. Rozważmy małą kulkę w otoczeniu punktu $r = 0$. Oczekujemy, że strumień prawdopodobieństwa przez taką sferę powinien zniknąć gdy $r \rightarrow 0$

$$\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial r} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) r^2 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.35)$$

Czynnik r^2 wynika z tego, że pole sfery jest proporcjonalne do kwadratu promienia sfery. Co więcej, oczekujemy, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w $r = 0$, także powinno dążyć do zera gdy objętość kulki dąży do zera. Zatem

$$|\Psi|^2 r^3 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.36)$$

Powyższe warunki mają oczywiście wpływ na kształt funkcji $u(r)$ wchodzącej do radialnego równania Schrödingera (14.30). Warunki (14.35) i (14.36) dotyczą tylko funkcji u ponieważ funkcja falowa ma postać $\Psi = RY_{lm} = (u/r)Y_{lm}$. Wykonując elementarne różniczkowania, z równania (14.35) dostajemy

$$\left[\frac{u}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u^*}{r} \right) - \frac{u^*}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u}{r} \right) \right] r^2 = \left(u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \right). \quad (14.37)$$

A więc warunki (14.35, 14.36) mają dla funkcji $u(r)$ postać

$$u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0, \quad (14.38a)$$

$$|u|^2 r \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.38b)$$

Teraz należy zbadać jakie są konsekwencje tych dwóch warunków dla rozwiązań równania radialnego (14.30). Aby dokonać niezbędnych oszacowań przyjmijmy potencjał w postaci $V(r) = \hbar^2 V_0 r^k / (2\mu)$. Wówczas równanie (14.30), po pomnożeniu obustronnie przez $2\mu/\hbar^2$ przybiera kształt

$$-\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} u + V_0 r^k u = \frac{2\mu}{\hbar^2} E u. \quad (14.39)$$

Zażądajmy teraz aby $u = r^s$. Równanie (14.39) daje przy takim założeniu

$$-\frac{s(s-1) + l(l+1)}{r^2} + \frac{V_0}{r^2} r^{k+2} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}. \quad (14.40)$$

Jeśli $k \geq -2$, to dla bardzo małych r dominuje w (14.40) pierwszy człon po lewej, drugi albo jest stały, albo zaniedbywalnie mały. Zatem asymptotycznie dla r dążącego do 0 powinno być

$$-\frac{s(s-1) - l(l+1)}{r^2} \approx 0. \quad (14.41)$$

Łatwo zauważyć, że ten warunek jest spełniony dla

$$s_1 = -l, \quad \text{oraz} \quad s_2 = l + 1. \quad (14.42)$$

Z powyższych rezultatów wynikają następujące wnioski.

- Dla potencjału $V(r) \sim r^k$ przy $k > -2$, funkcja $u(r)$ spełniająca radialne równanie (14.30) zachowuje się w otoczeniu $r = 0$ jak

$$u(r) \sim C_1 r^{-l} + C_2 r^{l+1} \quad (14.43)$$

Jednakże $u(r)$ musi spełniać także fizyczne warunki (14.38). Jest to możliwe tylko wtedy gdy $C_1 = 0$. Zatem rozwiązanie r^{-l} musimy z przyczyn fizycznych odrzucić.

- Z przyczyn fizycznych wynika więc, że dopuszczalne rozwiązania radialnego równania Schrödingera (14.30) muszą spełniać

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.44)$$

Innymi słowy, w otoczeniu $r = 0$ funkcja radialna $R(r) = u(r)/r$ powinna się zachowywać jak

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l. \quad (14.45)$$

Pamiętamy przy tym, że orbitalna liczba kwantowa jest nieujemną liczbą całkowitą.

Na uzyskane warunki nałożone na funkcję radialną można spojrzeć inaczej. Formalnie rzecz biorąc, równanie radialne (14.30) dopuszcza $r < 0$, co jednak jest niefizyczne. Możemy przyjąć, że $V(r) = \infty$ dla $r < 0$. Obszar ten jest niedostępny dla cząstki, więc musi tam być $R(r) \equiv 0$. Ciągłość funkcji falowej wymaga więc aby $R(r) \rightarrow 0$ dla $r \rightarrow 0_+$. Żądanie (14.45) zapewnia więc konieczną ciągłość.

14.3 Podsumowanie

14.3.1 Równanie radialne

Analizowaliśmy cząstkę o masie μ w polu o potencjale centralnym i takim, że

$$V(r) \sim r^k \quad \text{gdzie} \quad k \geq -2. \quad (14.46)$$

Stacjonarne równanie Schrödingera, ze względu na symetrię potencjału pozwala na następujące wnioski:

- (i) Funkcje własne hamiltonianu, są jednocześnie funkcjami własnymi operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 . Określa to ich zależność kątową, a więc mamy

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{\alpha lm}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{\alpha l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14.47)$$

- (ii) Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ spełnia radialne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E u_{\alpha l}(r). \quad (14.48)$$

Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ musi też spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.49)$$

- (iii) Pełna funkcja falowa musi być unormowana, musi więc zachodzić

$$\int d^3r |\Psi(\vec{r})|^2 = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr |\Psi_{\alpha lm}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (14.50)$$

Ze względu na sfaktoryzowaną postać (14.47) pełnej funkcji falowej warunek normowania także się faktoryzuje.

$$\int d^3r |u_{\alpha l}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (14.51)$$

Ponieważ harmoniki sferyczne są z definicji unormowane do jedności, więc w końcu zostaje nam warunek normalizacji radialnej funkcji $u_{\alpha l}$

$$\int d^3r |u_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (14.52)$$

- (iv) Pożyteczne jest czasami zapisać warunek normalizacji dla tzw. pełnej funkcji radialnej w postaci $R_{\alpha l}(r) = (1/r) u_{\alpha l}(r)$. Oczywiście z warunku (14.52) wynika natychmiast

$$\int d^3r r^2 |R_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (14.53)$$

Zauważmy, że warunek zbieżności funkcji $u_{\alpha l}(r)$ przy r dążącym do zera, zapewnia dobrą zbieżność całek.

Na zakończenie, zwróćmy uwagę, że może się tak zdarzyć, że indeks α odpowiada widmu ciągłemu energii $E_{\alpha l}$. Wówczas indeks α przyjmuje wartości ciągłe i warunek normalizacyjny (14.52) trzeba wtedy zapisać w postaci warunku ortonormalności

$$\int d^3r u_{\alpha l}^*(r) u_{\alpha' l}(r) = \delta_{ll'} \delta(\alpha - \alpha'). \quad (14.54)$$

Oczywiście dla widma dyskretnego indeks α jest też dyskretny, wtedy delta Diraca przechodzi w deltę Kroneckera.

14.3.2 Liczby kwantowe

Z powyższej analizy stacjonarnego równania Schrödingera dla cząstki o masie μ poruszającej się w potencjale centralnym $V(r)$ wynika, że funkcje falowe $\Psi_{\alpha lm}$ zależą co najmniej od trzech indeksów – liczb kwantowych. Co najmniej, bo nie wiemy z góry jaki jest charakter liczby α , być może jest ona multiindeksem. Rozważane funkcje falowe są funkcjami własnymi operatorów \hat{H}

– hamiltonianu, całkowitego momentu pędu \vec{L}^2 oraz L_3 – rzutu momentu pędu na oś z . Funkcje $\Psi_{\alpha lm}$ odpowiadają wartościom własnym

$$\begin{aligned} E_{\alpha l} & - \text{energia;} \\ \hbar^2 l(l+1) & - \text{pełny moment pędu;} \\ \hbar m & - \text{rzut momentu pędu na oś } z. \end{aligned}$$

Naturalne jest więc nazwać: α – radialna liczba kwantowa (czasem główna). l i m to orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa (nazewnictwo z teorii momentu pędu). Część kątowna funkcji falowej nie zależy w żaden sposób od potencjału (pod warunkiem, że jest on sferycznie symetryczny).

14.3.3 Degeneracja zasadnicza i przypadkowa

Energie $E_{\alpha l}$, czyli wartości własne hamiltonianu nie zależą od magnetycznej liczby kwantowej m . A więc dla konkretnych (ustalonych) liczb α i l mamy $(2l+1)$ różnych funkcji falowych odpowiadających tej samej energii. Funkcje te są oczywiście wzajemnie ortogonalne, jako różne funkcje własne operatora L_3 . A zatem Energie $E_{\alpha l}$ są co najmniej $g_{\alpha l} = (2l+1)$ -krotnie zdegenerowane. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikającym z symetrii sferycznej potencjału $V(r)$. Inne degeneracje, związane z liczbami kwantowymi α i l mogą też mieć miejsce, ale nie muszą. Zależy to konkretnego problemu. Te dodatkowe degeneracje bywają więc zwane przypadkowymi, bowiem różna jest sytuacja w różnych przypadkach.

14.4 Zagadnienie dwóch ciał

W *Uzupełnieniach* przypominamy klasyczne zagadnienie dwóch ciał. Przypominamy, w jaki sposób problem ten sprowadza się do ruchu względnego w układzie środka masy. Podobny sposób postępowania można także wykorzystać w mechanice kwantowej. Dotyczy to jednego z najważniejszych układów fizycznych jakim jest atom wodoropodobny: dodatnio naładowane jądro i elektron o ładunku ujemnym oddziałujące coulombowsko, który szczegółowo omówimy w następnym rozdziale. Poniższe rozważania są więc swego rodzaju przygotowaniem do kwantowo-mechanicznego opisu atomu, choć oczywiście stosują się także i do innych układów. W *Uzupełnieniach* przedstawimy model molekuly dwuatomowej bazujący na wprowadzonych tu pojęciach.

14.4.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej

Obserwable związane ze środkiem masy i z ruchem względnym

Rozpatrujemy tu układ fizyczny złożony z dwóch cząstek (bezsponowych) oddziałujących za pośrednictwem potencjału centralnego $V(r_{12})$. Na razie nie precyzujemy fizycznego charakteru tego oddziaływania. Opis układu rozpoczynamy od układu LAB, w którym obu cząstkom przyporządkowujemy operatory (obserwable) położenia i pędu $\vec{r}^{(1)}$, $\vec{p}^{(1)}$ oraz $\vec{r}^{(2)}$, $\vec{p}^{(2)}$. Operatory te spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j^{(m)}, p_k^{(n)}] = i\hbar \delta_{mn} \delta_{jk} \quad (14.55)$$

gdzie wskaźniki m , $n = 1, 2$ numerują cząstki. Operatory odpowiadające różnym cząstkom są przemienne (niezależne). Odwołując się do klasycznych relacji, na mocy zasady odpowiedniości, możemy oczywiście zbudować nowe operatory położenia

$$\vec{r} = \vec{r}^{(1)} - \vec{r}^{(2)}, \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}^{(1)} + m_2 \vec{r}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad (14.56)$$

które nazwiemy operatorami położenia względnego i położenia środka masy. Analogicznie, przez odwołanie się do klasycznych wyrażzeń (patrz *Uzupełnienia*) skonstruujemy operatory pędu

$$\vec{p} = \frac{m_2 \vec{p}^{(1)} - m_1 \vec{p}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad \vec{P} = \vec{p}^{(1)} + \vec{p}^{(2)}. \quad (14.57)$$

Powstaje w tym miejscu pytanie, czy operatory skonstruowane tak jak to robiliśmy w fizyce klasycznej są "dobrymi" operatorami. Aby się o tym przekonać rozważymy reguły komutacyjne spełniane przez nowo wprowadzone operatory. Nietrudno sprawdzić, że nowe operatory spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad [X_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad (14.58)$$

Istotnie, na przykład mamy

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \left[x_j^{(1)} - x_j^{(2)}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \left[x_j^{(1)}, \frac{m_2 p_k^{(1)}}{m_1 + m_2} \right] + \left[x_j^{(2)}, \frac{m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right], \end{aligned} \quad (14.59)$$

bowiem komutatory zawierające operatory różnych cząstek znikają. Wobec tego dalej

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] + \frac{m_1}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] \\ &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} = i\hbar \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (14.60)$$

jak należałoby oczekiwać dla operatorów położenia i pędu. Ponadto pary operatorów (\vec{r}, \vec{p}) oraz (\vec{R}, \vec{P}) są wzajemnie niezależne, to znaczy komutują. I znów dla przykładu sprawdzamy

$$\begin{aligned} [X_j, p_k] &= \left[\frac{m_1 x_j^{(1)} + m_2 x_j^{(2)}}{m_1 + m_2}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] - \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] = 0. \end{aligned} \quad (14.61)$$

bowiem operatory różnych cząstek komutują, a pozostałe komutatory są identyczne i równe $i\hbar \delta_{jk}$.

Ponieważ pary operatorów (\vec{r}, \vec{p}) oraz (\vec{R}, \vec{P}) spełniają kanoniczne relacje komutacyjne, więc nic nie stoi na przeszkodzie, aby interpretować je jako operatory położenia i pędu. Co więcej można bez trudu skonstruować dla nich odpowiednie reprezentacje. Są więc one równie dobre jak wyjściowe operatory właściwe dla LAB. Zauważmy, że w analogiczny sposób możemy zbudować operator momentu pędu dla CMS. A zatem operator

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (14.62)$$

będzie operatorem momentu pędu ruchu względnego (dla fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej μ względem nieruchomego centrum siły). Natomiast

$$\vec{L}_{cm} = \vec{R} \times \vec{P}, \quad (14.63)$$

jest momentem pędu ruchu całości względem LAB. Można oczywiście sprawdzić, że tak wprowadzone operatory będą spełniać kanoniczne relacje komutacyjne dla momentu pędu (jest to oczywiście konsekwencją relacji komutacyjnych (14.58) dla położenia i pędów).

14.4.2 Wartości i funkcje własne Hamiltonianu

Kwantowo-mechaniczny hamiltonian układu dwóch cząstek możemy zapisać za pomocą operatorów LAB

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_{12}), \quad (14.64)$$

albo też za pomocą nowych operatorów (odpowiadających CMS)

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}), \quad \text{gdzie} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (14.65)$$

Hamiltonian (14.65) jest sumą dwóch składników

$$H = H_{cm} + H_{rel}, \quad (14.66)$$

gdzie $H_{cm} = \vec{P}^2/2M$ jest hamiltonianem układu dwóch cząstek jako całości, zaś

$$H_{rel} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}), \quad (14.67)$$

stanowi hamiltonian ruchu względnego. Oba składniki komutują

$$[H_{cm}, H_{rel}] = 0. \quad (14.68)$$

Wobec tego możemy szukać rozwiązania zagadnienia własnego, w którym oba operatory mają wspólne stany własne.

$$H_{cm}|\psi\rangle = E_{cm}|\psi\rangle, \quad (14.69a)$$

$$H_{rel}|\psi\rangle = E_r|\psi\rangle. \quad (14.69b)$$

Z powyższych równań własnych wynika, że całkowity hamiltonian spełnia

$$H|\psi\rangle = (H_{cm} + H_{rel})|\psi\rangle = (E_{cm} + E_r)|\psi\rangle, \quad (14.70)$$

a więc odpowiadające mu energie własne są sumą energii ruchu układu jako całości i energii ruchu względnego.

Dla operatorów \vec{r} i \vec{R} naturalna jest reprezentacja położeniowa parametryzowana dwoma wektorami położeń: $|\vec{r}, \vec{R}\rangle$. Funkcja falowa $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle$ jest więc zależna od dwóch zmiennych wektorowych, czyli od sześciu współrzędnych. Operatory pędu w tej reprezentacji to

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}, \quad \vec{P} = -i\hbar\nabla_{\vec{R}}. \quad (14.71)$$

Zmienne \vec{r} oraz \vec{R} są niezależne, zatem możemy szukać funkcji własnych hamiltonianu w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r})\eta(\vec{R}) \quad \text{to jest} \quad \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \varphi \rangle \langle \vec{R} | \eta \rangle. \quad (14.72)$$

Zagadnieniom własnym (14.69) odpowiadają więc równania

$$H_{cm}|\eta\rangle = E_{cm}|\eta\rangle, \quad (14.73a)$$

$$H_{rel}|\varphi\rangle = E_r|\varphi\rangle. \quad (14.73b)$$

które w reprezentacji położeniowej wyglądają następująco

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{\mathbf{R}}}^2 \eta(\vec{\mathbf{R}}) = E_{cm} \eta(\vec{\mathbf{R}}), \quad (14.74a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\mathbf{r}}}^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right] \varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E_r \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.74b)$$

Postać pierwszego z tych równań jest dokładnie taka sama jak dla cząstki swobodnej o masie M . Dlatego też jego rozwiązanie (patrz (9.55)) to

$$\eta(\vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right), \quad (14.75a)$$

przy czym zachodzi relacja

$$E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M} \geq 0, \quad (14.75b)$$

co oczywiście jest energią kinetyczną układu jako całości. Energia ta jest nieujemna i nie jest skwantowana (innymi słowy ma widmo ciągłe). Oczywiście bardziej interesujące fizycznie jest równanie (14.74b), które dotyczy ruchu względnego cząstek (ruchu fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej wokół centrum siły). Jego rozwiązania, tj. postać funkcji falowych i dopuszczalne wartości energii E_r zależą od konkretnej postaci potencjału $V(\vec{\mathbf{r}})$. W przypadku pola centralnego, gdy $V(\vec{\mathbf{r}}) = V(|\vec{\mathbf{r}}|) = V(r)$, rozwiązanie równania (14.74b) sprowadza się do omówionego powyżej zagadnienia ruchu cząstki o masie μ w polu centralnym.

Podsumowanie

Badanie stacjonarnego równania Schrödingera dla układu fizycznego złożonego z dwóch (bezsłownych) cząstek o masach m_1 i m_2 , dla których energia potencjalna ich oddziaływania zależy tylko od ich względnego położenia sprowadza się do:

- Pełna funkcja falowa wyrażona w zmiennych CMS, tj. przez $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{R}}$ (odpowiednio położenia względnego i położenia środka masy) ma postać

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right) \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.76)$$

gdzie pęd $\vec{\mathbf{P}}$ jest pędem układu jako całości.

- Energia kinetyczna ruchu układu jako całości wynosi

$$E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M}, \quad \text{gdzie} \quad M = m_1 + m_2. \quad (14.77)$$

Energia E_{cm} jest nieujemna i dowolna (nieskwantowana).

- Energia całkowita układu jest sumą

$$E = E_{cm} + E_r, \quad (14.78)$$

gdzie E_r jest energią ruchu względnego.

- Dla ruchu względnego trzeba rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}), \quad (14.79a)$$

gdzie masa zredukowana wynosi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (14.79b)$$

Równanie (14.79a) dla $V(\vec{r}) = V(r)$ (pole centralne) sprowadza się do zagadnienia omówionego w pierwszych częściach rozdziału, a więc w rezultacie do radialnego równania Schrödingera.

Poszukiwanie funkcji falowej $\varphi(\vec{r})$ odbywa się więc dalej (po określeniu potencjału $V(r)$) w sposób przedstawiony relacjami (14.47)–(14.53).

Rozdział 15

Atom wodoropodobny

UWAGA : W rozdziale tym traktujemy elektron jako cząstkę bezspinową. Innymi słowy, nie bierzemy pod uwagę faktu, że elektron posiada spin $1/2$. W dalszych rozdziałach rozważymy znaczenie spinu i omówimy jak jego uwzględnienie modyfikuje otrzymane tutaj rezultaty.

15.1 Wprowadzenie

Atom składa się z jądra i elektronów. Jako całość jest elektrycznie obojętny, ładunek jądra i chmury elektronowej wzajemnie się znoszą. W skład jądra wchodzi protony i neutrony zwane hadronami, bowiem są one związane siłami jądrowymi (oddziaływania silne, których natury i własności nie będziemy tu omawiać). Masy protonu i neutronu wynoszą

$$m_P = 1.672 * 10^{-27} \text{ kg}, \quad m_N = 1.675 * 10^{-27} \text{ kg}. \quad (15.1)$$

Masę jądra atomowego można w przybliżeniu wyliczyć ze wzoru

$$M = (A - Z)m_N + Zm_P, \quad (15.2)$$

gdzie A – liczba masowa, Z – liczba atomowa (ładunek jądra). Na ogół masa jądra jest nieco mniejsza niż M wynikająca ze wzoru (15.2). Wiąże się to z tzw. defektem masy obecnym ze względu na energię wiązania nukleonów w jądrze.

Masa elektronu wynosi

$$m_e = 9.1 * 10^{-31} \text{ kg}, \quad (15.3)$$

jest więc blisko 2000 razy mniejsza niż masa nukleonu. Masa zredukowana elektronu w atomie

$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e} = m_e \frac{1}{1 + m_e/M} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{M} \right), \quad (15.4)$$

niewiele się różni od masy elektronu. Rozmiary jądra atomowego są około 5 rzędów wielkości mniejsze niż rozmiary atomu jako całości. Dlatego też potraktujemy jądro jako obiekt punktowy obdarzony masą M i ładunkiem Ze . Jądro jest źródłem coulombowskiego pola elektrycznego, w którym znajduje się elektron. Energia potencjalna elektronu w tym polu dana jest wzorem

$$V(r) = - \frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (15.5)$$

Rozważać tu będziemy atom złożony z elektronu i jądra, które uznajemy za cząstki punktowe (obdarzone masą i ładunkiem elektrycznym). Jest to więc układ dwóch ciał, które oddziałują za pośrednictwem potencjału centralnego. Rezultaty poprzedniego rozdziału mogą więc z powodzeniem być zastosowane do opisu atomu wodoropodobnego. Założymy, że atom jako całość spoczywa (tzn. jego środek masy jest nieruchomy, co zresztą nie ma tu większego znaczenia). Ruch względny elektronu (względem środka masy, praktycznie pokrywającego się z jądrem atomu) opiszemy za pomocą hamiltonianu

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{\beta}{r}, \quad (15.6)$$

co jak wiemy, sprowadzi się do analizy odpowiedniego radialnego równania Schrödingera.

15.2 Stabilność atomu

15.2.1 Dyskusja klasyczna

Zanim przejdziemy do kwantowo-mechanicznego opisu atomu wodoru rozważmy przez chwilę model klasyczny. W modelu tym elektron krąży po orbicie (dla prostoty kołowej) wokół jądra atomowego. Siła Coulomba spełnia rolę siły dośrodkowej, zatem

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{\beta}{r^2}, \quad (15.7)$$

gdzie v – prędkość elektronu, zaś r promień orbity. Obliczając z tego równania pęd elektronu $p = \mu v$ znajdujemy jego energię kinetyczną

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\beta}{2r}. \quad (15.8)$$

Wobec tego całkowita energia elektronu w klasycznym atomie to

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{\beta}{2r} - \frac{\beta}{r} = -\frac{\beta}{2r}. \quad (15.9)$$

Energia E_{tot} nie jest ograniczona z dołu, bo r może być dowolnie małe. Elektron poruszający się po orbicie kołowej porusza się z przyspieszeniem (dośrodkowym). Elektrodynamika klasyczna mówi, że ładunek poruszający się z przyspieszeniem emituje fale elektromagnetyczne. Fale te unoszą energię, którą traci elektron. Energia elektronu (ujemna) coraz bardziej maleje, więc r maleje. Elektron na orbicie o promieniu r jest niestabilny, i w końcu spada na jądro. A więc w modelu klasycznym rozmiary atomu powinny być takie same jak rozmiary jądra. Stwierdzenia te są ewidentnie sprzeczne z doświadczeniem. Rozmiary atomu są o kilka rzędów wielkości większe niż jądra (wskazuje na to słynne doświadczenie Rutherforda). Widzimy więc, że fizyka klasyczna nie może poprawnie opisać struktury atomu.

15.2.2 Dyskusja kwantowo-mechaniczna

Na gruncie mechaniki kwantowej można przeprowadzić bardzo proste oszacowania wskazujące, że atom jest stabilny. Elektron w atomie posiada pewien średni pęd $\langle p \rangle$ i znajduje się w pewnej średniej odległości $\langle r \rangle$ od jądra. Obie te średnie możemy (z grubsza) przyjąć jako charakterystyki rozmycia obu wielkości, które muszą spełniać zasadę nieoznaczoności

$$\langle p \rangle \langle r \rangle \geq \hbar \quad \implies \quad \langle p \rangle \geq \frac{\hbar}{\langle r \rangle}. \quad (15.10)$$

Oszacowanie (15.10) pozwala stwierdzić, że energia kinetyczna elektronu

$$\langle E_{kin} \rangle \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2}. \quad (15.11)$$

Szacując teraz energię całkowitą, mamy

$$\langle E_{tot} \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2} - \frac{\beta}{\langle r \rangle}. \quad (15.12)$$

bowiem $\langle E_{kin} \rangle$ zastąpiliśmy (zgodnie z (15.11)) czymś większym. Podkreślmy, że prowadzimy tu jedynie oszacowania rzędów wielkości, a nie ściśle obliczenia (np. szacujemy $1/r$ jako $1/\langle r \rangle$, a nie ściśle przez $\langle r^{-1} \rangle$). Zbadajmy teraz dokładniej wyrażenie stojące po prawej stronie nierówności (15.12). Wprowadźmy w tym celu funkcję

$$f(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu x^2} - \frac{\beta}{x}. \quad (15.13)$$

Nietrudno sprawdzić, że funkcja ta ma minimum, bowiem

$$f'(x) = \frac{\beta}{x^2} - \frac{\hbar^2}{\mu x^3} = 0, \quad \text{dla} \quad x = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}. \quad (15.14)$$

Wartość minimalna tej funkcji to

$$f_{min} = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (15.15)$$

Jeśli więc w (15.12) zastąpimy prawą stronę jej minimalną wartością równą f_{min} , to nierówność będzie "tym bardziej" prawdziwa. Mamy więc

$$\langle E_{tot} \rangle \geq -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (15.16)$$

Nierówność ta, będąca konsekwencją zasady nieoznaczoności, orzeka, że energia całkowita elektronu w atomie jest ograniczona z dołu. Elektron nie może stracić dowolnie dużej energii, a więc nie może spaść na jądro. Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do klasycznej, zapewnia stabilność atomu. Co więcej, minimalizacja prawej strony nierówności (15.12) zachodzi dla

$$\langle r \rangle = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (15.17)$$

co stanowi oszacowanie rozmiarów atomu gdy elektron ma minimalną energię. Mechanika kwantowa wyjaśnia stabilność atomu na podstawie prawa przyrody jakim jest zasada nieoznaczoności. Zdumiewający jest fakt, że oszacowanie (15.16) energii elektronu dokładnie pokrywa się ze ściśle obliczoną energią jonizacji (energiją najniższego poziomu energetycznego). Oszacowanie $\langle r \rangle$ dane w (15.17) także jest bliskie ścisłemu wynikowi.

Przechodzimy teraz do ścisłej dyskusji kwantowo-mechanicznej, która w pełni potwierdzi otrzymane tu oszacowania.

15.3 Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego

15.3.1 Równanie radialne – dyskusja własności

Równanie radialne dla atomu wodoropodobnego

W przypadku kwantowo-mechanicznym, energia potencjalna elektronu w polu coulombowskim jądra jest dana wzorem (15.5). Jest to potencjał sferycznie symetryczny (centralny) i zachowuje

się jak r^k , $k \geq -2$. Wobec tego zgodnie z ogólnymi własnościami rozwiązań równania Schrödingera dla potencjałów centralnych, funkcje falowe w reprezentacji położeniowej są postaci

$$\psi_{\alpha l m} = R_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.18)$$

przy czym, zgodnie z teorią przedstawioną w poprzednim rozdziale, funkcja radialna musi spełniać radialne równania Schrödingera (już z potencjałem coulombowskim)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\beta}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (15.19)$$

Ponadto, z ogólnej teorii wiadomo, że funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ w otoczeniu zera musi zachowywać się jak

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (15.20)$$

Liczba kwantowa α jest na razie bliżej nieokreślona, Wyniknie ona z rozwiązania równania radialnego.

Widmo hamiltonianu

Klasyczny przyciągający potencjał coulombowski jest zmodyfikowany przez tzw. człon centryfugalny tak, że ruch ciała zachodzi w potencjale efektywnym

$$V_{eff}(r) = -\frac{\beta}{r} + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}, \quad (15.21)$$

gdzie $\vec{\mathbf{L}}$ jest momentem pędu względem środka masy. Moment pędu jest w polu centralnym zachowany, więc drugi człon w (15.21) ma charakter dominujący dla małych odległości r . Dla dużych r dominuje natomiast przyciągający człon coulombowski. W rezultacie potencjał efektywny ma minimum, co można w elementarny sposób sprawdzić, badając funkcję $V_{eff}(r)$. Typowy kształt takiego potencjału efektywnego przedstawiony jest na rys.(15.1), z którego jednak nie należy wyciągać żadnych wniosków ilościowych.

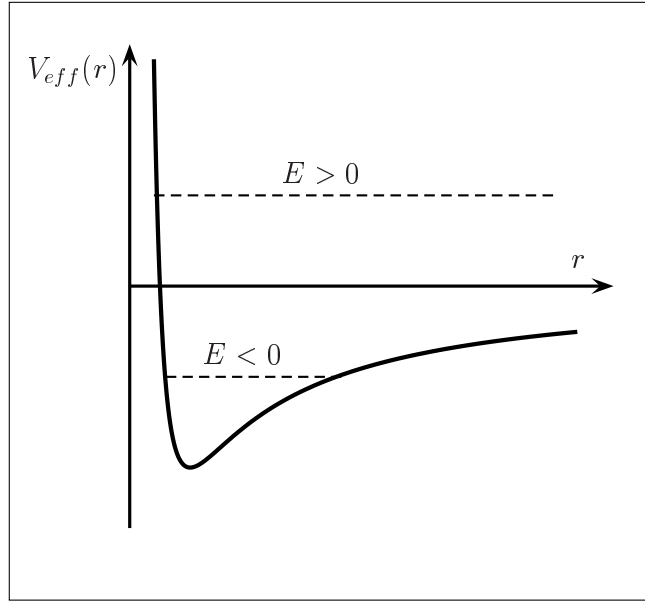
Wracamy teraz do dyskusji przypadku kwantowego. Można wtedy wykazać, że widmo (zbiór energii $E_{\alpha l}$) składa się z części dyskretnej i części ciągłej. Wynika to z następującego rozumowania. Dla energii $E > 0$ ruch klasyczny jest nieograniczony przestrzennie. W rezultacie, równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania dla $E > 0$, takie że widmo energii jest ciągłe. Wówczas odpowiednie funkcje falowe (typu zbliżonego do fal płaskich) są nienormalne w kwadracie, więc trzeba je normować do delty Diraca. Z drugiej strony, dla $E < 0$, ruch klasyczny jest ograniczony. Dla tego przypadku równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania tylko dla dyskretnej wartości $E_{\alpha l}$. Widmo jest więc dyskretne i funkcje własne normalne jak zwykle do jedynki. W przypadku kwantowo-mechanicznym rolę potencjału centryfugalnego odgrywa drugi człon (zależny od orbitalnej liczby kwantowej l) w nawiasie kwadratowym w równaniu radialnym (15.19).

15.3.2 Rozwiązanie równania radialnego

Zamiana zmiennych w równaniu radialnym

W świetle powyższych uwag przechodzimy do dyskusji równania radialnego (15.19). Mnożymy je stronami przez czynnik $-2\mu/\hbar^2$,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu\beta}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} u_{\alpha l}(r). \quad (15.22)$$



Rys. 15.1: Klasyczny potencjał efektywny w atomie wodoropodobnym.

Chcemy teraz pozbyć się współczynnika przy członie $1/r$ w operatorze po lewej. Dokonujemy podstawienia

$$r = \rho a_B = \rho \frac{a_0}{Z}, \quad \text{gdzie} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu(\beta/Z)} = \hbar^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2}, \quad (15.23)$$

przy czym wielkość a_0 nazwiemy promieniem Bohra. Nowa zmienna $\rho = r/a_B$ jest bezwymiarowa. Następnie zamieniamy zmienną w operatorze różniczkowania

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = \frac{1}{a_B} \frac{d}{d\rho}, \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} \frac{d}{dr} = \frac{1}{a_B^2} \frac{d^2}{d\rho^2}. \quad (15.24)$$

Wykorzystując powyższe podstawienia w równaniu radialnym, dostajemy

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 u_{\alpha l}(\rho). \quad (15.25)$$

Przekształcamy współczynnik po prawej stronie, korzystając z (15.23)

$$\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 = E_{\alpha l} \frac{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}{\frac{1}{2}\mu Z^2 e^4} = \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}}, \quad (15.26a)$$

gdzie

$$E_{IB} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (15.26b)$$

Pokażemy później, że wielkość E_{IB} jest energią jonizacji atomu wodoropodobnego. Czyli nasze równanie radialne w zmiennej $\rho = r/a_B$ ma postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) + \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} u_{\alpha l}(\rho) = 0. \quad (15.27)$$

W dalszej analizie równania radialnego (15.27), ograniczymy się do przypadku

$$E_{\alpha l} < 0, \quad (15.28)$$

a więc do widma dyskretnego (które zresztą otrzymamy). Dlatego też możemy wprowadzić oznaczenie pomocnicze w postaci dodatniego parametru

$$\lambda_{\alpha l}^2 = -\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} > 0. \quad (15.29)$$

Wobec tego nasze równanie radialne przybiera postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{\alpha l}^2 \right] u_{\alpha l}(\rho) = 0, \quad (15.30)$$

dla zmiennej $\rho = r/a_B$. Przypomnijmy, że zgodnie z (15.20) funkcja radialna (po zamianie zmiennej) musi spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0. \quad (15.31)$$

Uwzględnienie zachowania asymptotycznego

Przeprowadzimy jakościową dyskusję rozwiązania równania (15.30) dla dużych $\rho \gg 1$. Dla takich ρ człony ρ^{-1} i ρ^{-2} przestają odgrywać znaczącą rolę. A więc asymptotycznie, równanie to redukuje się do

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{\alpha l}^2 \right] u_{\alpha l}(\rho) \approx 0. \quad (15.32)$$

Rozwiązaniem tego równania (równanie oscylatora z urojoną częstością) jest

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(\pm \rho \lambda_{\alpha l}). \quad (15.33)$$

Jest to oczywiście rozwiązanie przybliżone (człony ρ^{-1} i ρ^{-2} zaniedbaliśmy) dla dostatecznie dużych ρ . Funkcja radialna $u_{\alpha l}(\rho)$ zgodnie z ogólnymi regułami postępowania przy potencjałach centralnych) musi być unormowana do jedności. A więc rozwiązanie asymptotyczne ze znakiem $+$ w eksponencie musimy odrzucić jako nienormowalne, a tym samym fizycznie nie do przyjęcia. Szukać więc będziemy rozwiązania równania radialnego (15.30) w postaci

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho \lambda_{\alpha l}) f_{\alpha l}(\rho), \quad (15.34)$$

gdzie nowa, nieznana funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi zostać znaleziona. Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że wyróżniamy tu $\exp(-\rho \lambda_{\alpha l})$, ale formalnie nie odrzucamy rozwiązania z plusem, tj. $\exp(+\rho \lambda_{\alpha l})$, "siedzi" ono na razie ukryte w funkcji $f_{\alpha l}$. Trzeba je będzie zidentyfikować i przy końcu obliczeń odrzucić jako niecałkowalne. Postulat (15.34) musimy teraz wstawić do równania (15.30) i znaleźć odpowiednie równanie dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$.

Krok polegający na obliczeniu drugiej pochodnej funkcji $u_{\alpha l}$ danej postulatem (15.34) i podstawienie do (15.30) opuszczamy, (proste ćwiczenie z różniczkowania). Po podstawieniu, człon wykładniczy uprości się. W rezultacie otrzymamy równanie tylko dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$, które ma postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{\alpha l} \frac{d}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_{\alpha l}(\rho) = 0. \quad (15.35)$$

Zanim przejdziemy do kolejnych kroków rozwiązania tego równania przypominaemy warunek (15.31). Ze względu na postulat (15.34), łatwo widać, że funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi spełniać analogiczny warunek

$$f_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0, \quad (15.36)$$

bowiem czynnik wykładniczy dąży do jedynki, gdy $\rho \rightarrow 0$.

Rozwiązanie przez szereg potęgowy

Przedstawimy pewną metodę rozwiązywania równania różniczkowego (15.35) (przy warunku (15.36)), polegającą na poszukiwaniu rozwiązania w postaci szeregu potęgowego

$$f_{\alpha l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s} \quad (15.37)$$

Czynnik ρ^s przed szeregiem wynika stąd, że musimy zapewnić spełnienie warunku (15.36). A więc szereg nie może rozpoczynać się od wyrazu wolnego. Nie wiemy jednak, jaka jest najniższa potęga zmiennej ρ . Stąd czynnik ρ^s z przodu. Sensowne jest więc przyjąć, że $C_0 \neq 0$. W trywialny sposób obliczamy pierwszą i drugą pochodną szeregu. Wynik tych obliczeń wstawiamy do równania radialnego (15.35) otrzymując

$$\begin{aligned} & \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) C_q \rho^{q+s-2} \\ & - 2\lambda_{\alpha l} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) C_q \rho^{q+s-1} \\ & + 2 \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.38)$$

W równaniu tym grupujemy wyrazy, pierwszy i ostatni oraz dwa pozostałe. Dostajemy

$$\begin{aligned} & \sum_{q=0}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ & + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (15.39)$$

Z pierwszego szeregu wyodrębniamy wyraz z numerem $q = 0$. Mamy więc

$$\begin{aligned} & [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} \\ & + \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ & + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (15.40)$$

W trzecim członie eliminujemy $q = 0$ przez podstawienie $q' = q + 1$, więc $q = q' - 1$, przy czym $q' = 1, 2, \dots$. Przepisujemy równanie (15.40) z przenumerowanym ostatnim członem i

otrzymujemy

$$\begin{aligned} & [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} \\ & + \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ & + \sum_{q'=1}^{\infty} 2[1 - \lambda_{al}(q' - 1 + s)] C_{q'-1} \rho^{q'+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.41)$$

Tym samym w obu szeregach mamy najniższą potęgę zmiennej ρ równą $s - 1$. Zaniedbując prim w ostatnim członie, łączymy oba szeregi i dostajemy równanie

$$\begin{aligned} & [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} \\ & + \sum_{q=1}^{\infty} \{ [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \\ & + 2[1 - \lambda_{al}(q-1+s)] C_{q-1} \} \rho^{q+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.42)$$

Uzyskane równanie musi być spełnione dla każdego ρ . Wobec tego musi zniknąć współczynnik w pierwszym członie, a także wszystkie współczynniki szeregu. Ponieważ z założenia $C_0 \neq 0$, więc powyższe równanie jest równoważne następującej parze równań. Pierwsze wynika z pierwszej linii formuły (15.42) i ma postać

$$s(s-1) - l(l+1) = 0. \quad (15.43a)$$

Drugie równanie wynika z żądania znikania współczynników w drugiej i trzeciej linii wzoru (15.42)

$$\begin{aligned} & [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q = \\ & = -2[1 - \lambda_{al}(q-1+s)] C_{q-1}, \end{aligned} \quad (15.43b)$$

i obowiązuje dla $q \geq 1$. Jak więc widać, równanie to jest związkiem rekurencyjnym, w którym C_0 pełni rolę stałej dowolnej (lub też jest znane skądinąd).

Teraz z równania (15.43a) mamy

$$s^2 - s - l(l+1) = 0. \quad (15.44)$$

Jest to warunek, który już badaliśmy przy ogólnym równaniu radialnym, a zatem

$$s_1 = l+1, \quad s_2 = -l. \quad (15.45)$$

W ogólnym kontekście mówiliśmy, że pierwiastek $s_2 = -l$ trzeba odrzucić, bowiem nie zapewnia on właściwego zachowania funkcji radialnej w otoczeniu zera. I teraz postępujemy podobnie odrzucając to rozwiązanie. Wybieramy, jako fizyczne jedynie

$$s = s_1 = l+1. \quad (15.46)$$

Skoro więc wykładnik s jest już określony, to wstawiamy go do równania (15.43b), które wobec tego przyjmuje postać

$$\begin{aligned} & [(q+l+1)(q+l) - l(l+1)] C_q = \\ & = -2[1 - \lambda_{al}(q+l)] C_{q-1}. \end{aligned} \quad (15.47)$$

Wymnażając i upraszczając mamy w końcu

$$q(q+2l+1) C_q = -2[1 - \lambda_{al}(q+l)] C_{q-1}. \quad (15.48)$$

Stąd oczywiście wynika związek rekurencyjny

$$C_q = -2 \frac{1 - \lambda_{\alpha l}(q+l)}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad \text{przy czym } q \geq 1. \quad (15.49)$$

Traktując stałą $C_0 \neq 0$ za znaną możemy więc zbudować cały szereg. Wobec tego poszukiwaną funkcję radialną możemy przedstawić w postaci sfaktoryzowanej

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q, \quad (15.50)$$

gdzie zmienna ρ związana jest ze współrzędną radialną $r = a_B \rho$. Funkcja ta ewidentnie spełnia warunek $u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0$. Problem więc sprowadza się do wyznaczenia C_0 i do analizy powyższej relacji rekurencyjnej.

15.3.3 Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii

Współczynniki szeregu będącego rozwiązaniem naszego równania radialnego spełniają relację rekurencyjną (15.49). Parametr $\lambda_{\alpha l}$ jest, ogólnie rzecz biorąc, dowolną liczbą rzeczywistą (jej kwadrat to wartość własna energii). Wobec tego licznik relacji rekurencyjnej jest na ogół różny od zera dla dowolnego całkowitego q . Dla dużych q z (15.49) mamy w przybliżeniu

$$C_q \xrightarrow{q \gg 1} \frac{2\lambda_{\alpha l}}{q} C_{q-1}. \quad (15.51)$$

Założmy, że obowiązuje powyższa relacja. Wtedy napiszemy

$$d_q = \frac{2\lambda_{\alpha l}}{q} d_{q-1}. \quad (15.52)$$

Stąd w oczywisty sposób mamy dalej

$$d_q = \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} d_0. \quad (15.53)$$

Odpowiada to rozwinięciu w szereg funkcji

$$\sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} d_0 \rho^q = d_0 \exp(2\lambda_{\alpha l} \rho) \quad (15.54)$$

Porównując ten wynik z funkcją radialną (15.50) widzimy, że jeśli licznik relacji rekurencyjnej (15.49) nie znika, to dla dużych ρ , gdy odgrywają rolę przede wszystkim duże liczby q , funkcja radialna zaczyna się zachowywać jak

$$u_{\alpha l}(\rho) \approx \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \exp(2\rho\lambda_{\alpha l}), \quad (15.55)$$

co jako niecałkowalne, jest fizycznie niedopuszczalne. Zauważmy, że analizując asymptotyczne zachowanie $u_{\alpha l}(\rho)$ wspomnieliśmy, że przy faktoryzacji jak w (15.34) nie ginie rozwiązanie zachowujące się jak $\exp(+\rho\lambda_{\alpha l})$. Właśnie się nam ono pojawiło z powrotem.

Musimy więc odrzucić te rozwiązania, które dają szeregi nieskończone. A zatem w relacji rekurencyjnej musi się tak zdarzyć, że dla pewnego q licznik znika

$$\bigvee_{q=k \in N} \lambda_{\alpha l}(q+l) - 1 = 0. \quad (15.56)$$

Wówczas współczynnik $C_k = 0$. Na mocy rekurencji wszystkie następne współczynniki $C_{k+p} = 0$, ostatnim niezerowym współczynnikiem jest C_{k-1} . Szereg się więc urywa – staje się wielomianem zmiennej ρ . Funkcja radialna przyjmie postać

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (15.57)$$

i tym samym jest całkowalna w kwadracie, czyli normowalna.

Musi więc istnieć taka liczba całkowita $k \geq 1$ (bo $q \geq 1$), że

$$\lambda_{\alpha l}(k+l) - 1 = 0 \quad \implies \quad \lambda_{\alpha l} = \frac{1}{k+l}. \quad (15.58)$$

Według wprowadzonego oznaczenia (15.29) warunek ten zapisujemy

$$\lambda_{\alpha l} = \sqrt{-\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}}} = \frac{1}{k+l}, \quad \text{dla } k \geq 1. \quad (15.59)$$

Uzyskany rezultat jest równoważny kwantowaniu energii – wartości własnych radialnego równania Schrödingera. Utożsamiając nieokreśloną dotąd liczbę kwantową α z dodatnią liczbą całkowitą k , możemy napisać

$$E_{kl} = -\frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, \quad \text{dla } k \geq 1. \quad (15.60)$$

Oznacza to, że mamy warunek kwantowania energii. Spośród energii $E_{\alpha l} < 0$, tylko te spełniające warunek (15.60) prowadzą do fizycznie akceptowalnych (normowalnych) rozwiązań. Wszystkie inne energie dają rozwiązania nienormowalne – fizycznie nie do przyjęcia. Do dyskusji kwantowania energii w/g (15.60) wrócimy dalej.

15.3.4 Funkcje radialne – ogólne sformułowanie

Wstawmy teraz warunek kwantowania w postaci (15.58) do relacji rekurencyjnej (15.49). Otrzymujemy dla $q \geq 1$

$$C_q = -2 \frac{1 - \frac{1}{k+l}(q+l)}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad (15.61)$$

co po elementarnych przekształceniach można zapisać w postaci

$$C_q = \frac{-2}{k+l} \frac{k-q}{q(q+2l+1)} C_{q-1}. \quad (15.62)$$

Jak już wiemy szereg urywa się (gdy q staje się równe k), dając wielomian stopnia $k-1$. Uwzględniając jeszcze warunek kwantowania (15.58) w funkcji radialnej (15.57), mamy

$$u_{kl}(\rho) = \exp\left(\frac{-\rho}{k+l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (15.63)$$

gdzie, konsekwentnie, zamiast α piszemy $\alpha \equiv k$.

Współczynniki C_q wyznaczamy z rekurencji (15.62). Dla $q = 1$ mamy

$$C_1 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-1}{2l+2} C_0. \quad (15.64)$$

Następnie z (15.62) i z powyższego dostajemy

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{-2}{k+l} \frac{k-2}{2(2l+3)} C_1 \\ &= \left(\frac{-2}{k+l} \right)^2 \frac{(k-1)(k-2)}{1 \cdot 2(2l+2)(2l+3)} C_0. \end{aligned} \quad (15.65)$$

Postępując tak dalej uzyskujemy

$$\begin{aligned} C_3 &= \frac{-2}{k+l} \frac{k-3}{3(2l+4)} C_2 \\ &= \left(\frac{-2}{k+l} \right)^3 \frac{(k-1)(k-2)(k-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3(2l+2)(2l+3)(2l+4)} C_0. \end{aligned} \quad (15.66)$$

Ponieważ

$$(k-1)(k-2) \cdots (k-q) = \frac{(k-1)!}{[k-(q+1)]!}, \quad (15.67)$$

nietrudno więc jest kontynuować omawianą procedurę, która prowadzi do wniosku, że

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-1-q)!} \frac{(2l+1)!}{q!(2l+1+q)!} C_0, \quad (15.68)$$

co w oparciu o relację rekurencyjną (15.62) można prosto udowodnić przez indukcję matematyczną względem numeru q . Zwróćmy uwagę, że lewa strona w (15.67) ewidentnie zeruje się dla $q = k$. Prawa strona ma wtedy w mianowniku czynnik $(-1)!$, który dąży do $+\infty$. A zatem prawa strona (15.67) także zeruje się dla $q = k$. Dlatego też możemy stwierdzić, że $C_{q=k} = 0$, co w świetle poczynionych uwag widać z (15.68).

Otrzymane wyrażenie na współczynniki C_q możemy podstawić do wzoru (15.63). Wracając jednocześnie do zmiennej r , podstawiamy $\rho = r/a_B$ i otrzymujemy

$$\begin{aligned} u_{kl}(r) &= C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l)a_B} \right) r^{l+1} \\ &\quad \times \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q (k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)! q!} \left(\frac{2r}{(k+l)a_B} \right)^q, \end{aligned} \quad (15.69)$$

przy czym czynnik $a_B^{-(l+1)}$ wciągnęliśmy do stałej C_0 , którą wyznaczymy oczywiście z warunku normalizacyjnego

$$\int_0^\infty dr |u_{kl}|^2 = 1. \quad (15.70)$$

Pełna funkcja radialna wynika z (15.69) i ma postać

$$\begin{aligned} R_{kl}(r) &= \frac{1}{r} u_{kl}(r) \\ &= C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l)a_B} \right) r^l \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{(k+l)a_B} \right)^q \\ &\quad \times \frac{(k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)!}. \end{aligned} \quad (15.71)$$

Zwyczajowo funkcje radialne (15.71) podaje się w nieco innej, choć całkiem równoważnej postaci. Wróćmy do tego zagadnienia w czasie dyskusji uzyskanych wyników w następnych paragrafach.

15.4 Dyskusja uzyskanych rezultatów

15.4.1 Rzędy wielkości parametrów atomowych

Dozwolone wartości energii elektronu w atomie wodoropodobnym (wartości własne hamiltonianu) wynikają z otrzymanego warunku kwantowania energii (15.60). Aby go przedyskutować rozważmy jawne wyrażenie (15.26) dla energii jonizacji

$$E_{IB} = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu c^2 Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right)^2. \quad (15.72)$$

Wprowadzimy teraz niezmiernie pożyteczną wielkość, zwaną stałą struktury subtelnej, którą standardowo oznaczamy przez

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \approx \frac{1}{137} \approx 7.3 \cdot 10^{-3}. \quad (15.73)$$

Posługując się stałą struktury subtelnej, zapisujemy energię jonizacji jako

$$E_{IB} = \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2. \quad (15.74)$$

Ponieważ masa zredukowana $\mu \approx m_e$, zatem czynnik μc^2 jest praktycznie równy masie spoczynkowej elektronu (wyrażonej w jednostkach energii). Energia jonizacji jest o α^2 razy, a więc około $5.33 \cdot 10^{-5}$ razy mniejsza. Podkreślmy także, że dla ciężkich atomów (gdy Z jest duże), energia E_{IB} może być już porównywalna z masą spoczynkową elektronu. Wtedy teoria nierelatywistyczna załamuje się i do opisu ciężkich atomów niezbędna staje się teoria relatywistyczna, co już wybiega poza program naszego wykładu.

Wyraźmy jeszcze promień Bohra (15.23) za pomocą stałej struktury subtelnej α ,

$$a_B = \frac{a_0}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar^2}{\mu} \right) \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c} \right) \hbar c \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c} \right) \frac{1}{\alpha}. \quad (15.75)$$

Odnotujmy, że wielkość

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{\mu c} \approx 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \quad (15.76)$$

nazywamy comptonowską długością fali elektronu. Jak nietrudno obliczyć promień Bohra $a_0 \approx 0.52 \text{ \AA}$, jest o trzy rzędy wielkości większy niż λ_c .

15.4.2 Poziomy energetyczne. Główna liczba kwantowa

Przypomnijmy otrzymany powyżej (patrz 15.60) warunek kwantowania energii

$$E_{kl} = - \frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, \quad (15.77)$$

gdzie dla ustalonego l całkowitego, mamy nieskończenie wiele poziomów energetycznych, bowiem $k = 1, 2, \dots$. Każdy poziom jest przynajmniej $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowany. Wynika to stąd, że dla ustalonego l , magnetyczna liczba kwantowa m numerująca harmoniki sferyczne występujące w funkcji falowej przyjmuje właśnie tyle wartości. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikająca z symetrii sferycznej potencjału coulombowskiego. Występuje tu jednak również degeneracja przypadkowa, a mianowicie jest tak wtedy gdy $k+l = k'+l'$.

W przypadku atomu wodoropodobnego energia nie zależy oddzielnie od liczb kwantowych k i l , lecz zawsze od ich sumy. Ponieważ $k \geq 1$, więc wygodnie jest wprowadzić, nową liczbę kwantową n zastępującą sumę $k + l$. Definiujemy więc tzw. główną liczbę kwantową

$$n = k + l, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15.78)$$

Zwróćmy uwagę na istotne ograniczenie wynikające z określenia głównej liczby kwantowej. Liczba k musi być większa lub równa jedności, wobec tego to ograniczenie na $k = n - l$ pociąga za sobą ograniczenie na l . Skoro $n - l \geq 1$, to $n \geq l + 1$ lub też $l \leq n - 1$. Wobec tego, dla danego (określonego) n musi być

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (15.79)$$

Orbitalna liczba kwantowa (przy ustalonym n) może więc przyjmować skończoną ilość różnych wartości.

Wracając do kwantowania energii za pomocą głównej liczby kwantowej n widzimy, że dozwolone energie atomu wodoropodobnego dane są wzorem

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2, \quad (15.80)$$

co jest identycznym z rezultatem wynikającym z modelu Bohra (patrz *Uzupełnienia*), wyprowadzonym tu jednak z ścisłych zasad mechaniki kwantowej, a nie z poczynionych *ad hoc* postulatów. Najmniejsza energia odpowiada $n = 1$: $E_1 = -E_{IB}$. Aby zerwać wiązanie elektronu z jądrem (innymi słowy, aby zjonizować atom) trzeba oczywiście dostarczyć elektronowi energię $|E_1| = E_{IB}$, co wyjaśnia dlaczego E_{IB} nazwaliśmy energią jonizacji.

Iloczyn μc^2 jest bardzo bliski energii spoczynkowej elektronu, która wynosi około 0.5 MeV. Stała struktury subtelnej $\alpha \simeq 1/137$. Widzimy, że dla ciężkich atomów (Z rzędu kilkudziesięciu) energia jonizacji zbliża się do energii spoczynkowej elektronu. Omawiana tu teoria jest założenia nierelatywistyczna, więc oczekujemy, że powinno być $E_{IB} \ll \mu c^2$. Oznacza to, że schrödingerowska teoria atomu wodoropodobnego jest słuszna jedynie dla lekkich atomów. Innymi słowy, dla dużych Z potrzebna jest inna teoria – już w pełni relatywistyczna.

Omówmy jeszcze konwencję terminologiczną. Otóż odpowiednie liczby kwantowe nazwiemy w następujący sposób

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad - \text{główna}; \\ \text{(ii)} \quad & l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad - \text{orbitalna (azymutalna)}; \\ \text{(iii)} \quad & m = -l, \dots, 0, \dots, l \quad - \text{magnetyczna}; \end{aligned} \quad (15.81)$$

Stany scharakteryzowane określoną liczbą n (przy dowolnych l i m) nazywamy powłoką elektronową. Liczba orbitalna l określa podpowłoki. Dla danego n mamy więc n podpowłok, bo tyle różnych wartości może przyjmować orbitalna liczba kwantowa. W każdej podpowłoce mamy $(2l + 1)$ stanów scharakteryzowanych różnymi liczbami magnetycznymi m . Na podstawie tej dyskusji łatwo możemy obliczyć krotność degeneracji n -tej powłoki elektronowej

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2. \quad (15.82)$$

Nie uwzględniamy tu spinu elektronu. Fakt, że elektron posiada spin zwiększa krotność degeneracji o czynnik 2, co daje $g_n = 2n^2$.

Notacja spektroskopowa

Tak zwana notacja spektroskopowa pochodzi jeszcze z XIX wieku (sprzed powstania mechaniki kwantowej). Podpowłokom numerowanym przez orbitalną liczbę kwantową przyporządkowane są litery w następujący sposób

$$\begin{array}{ll}
 l = 0 \longrightarrow s & l = 3 \longrightarrow f \\
 l = 1 \longrightarrow p & l = 4 \longrightarrow g \\
 l = 2 \longrightarrow d & \dots\dots \text{ i dalej alfabetycznie}
 \end{array} \quad (15.83)$$

Dalej notację spektroskopową konstruujemy tak : (liczba)(litera). Liczba z przodu numeruje powłoki elektronowe, a więc odpowiada głównej liczbie kwantowej, natomiast litera przyporządkowuje podpowłoki według powyższej tabeli. A zatem, na przykład, mamy

$$\begin{array}{ll}
 1s, \quad n = 1, \quad l = 0, & \text{– stan podstawowy} \\
 2s, \quad n = 2, \quad l = 0, & \\
 2p, \quad n = 2, \quad l = 1, & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{– pierwszy stan wzbudzony} \\
 \dots\dots\dots \text{ itd.} &
 \end{array} \quad (15.84)$$

Powłoki elektronowe $n = 1, 2, 3, \dots$, czasem bywają nazywane dużymi literami: K, L, M, \dots , i dalej alfabetycznie.

15.4.3 Radialne funkcje falowe

Funkcje radialne – wprowadzenie

Na podstawie ogólnych rozważań dotyczących potencjałów centralnych wiemy, że pełna funkcja falowa (w reprezentacji położeniowej) to iloczyn funkcji radialnej $R_{kl}(r)$ oraz harmonik sferycznych $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Ponieważ wprowadziliśmy w (15.78) główną liczbę kwantową, więc musimy to uwzględnić, dokonując przenumerowania w funkcjach radialnych. Wzory (15.69) – (15.71) przedstawiają sposób konstrukcji funkcji radialnych. Wobec tego dokonując przenumerowania pamiętamy, że $k = n - l$ oraz, że dla ustalonego n liczba l przebiega od zera do $(n - 1)$. W ten sposób otrzymujemy dla kilku pierwszych funkcji radialnych

$$\begin{array}{ll}
 R_{n=1, l=0} = R_{k=1, l=0}, & R_{n=3, l=0} = R_{k=3, l=0}, \\
 R_{n=2, l=0} = R_{k=2, l=0}, & R_{n=3, l=1} = R_{k=2, l=1}, \\
 R_{n=2, l=1} = R_{k=1, l=1}, & R_{n=3, l=2} = R_{k=1, l=2},
 \end{array} \quad (15.85)$$

co oczywiście możemy bez trudu kontynuować dalej. Na podstawie obliczonej funkcji (15.71) możemy wypisać jawną postać odpowiednio przenumerowanej funkcji radialnej

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) = C_0 \exp\left(\frac{-r}{na_B}\right) r^l \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \\
 \times \frac{(n-l-1)!(2l+1)!}{(n-l-1-q)!(2l+1+q)!}.
 \end{aligned} \quad (15.86)$$

Pozostaje nam teraz doprowadzić znalezione funkcje radialne do bardziej zwartej postaci.

Funkcje radialne i wielomiany Laguerre'a

Wprowadzamy teraz pewne stałe czynniki w członie r^l , uwzględniając ich odwrotność z samego przodu. Co więcej, z sumy w drugiej linii wydzielamy czynniki nie podlegające sumowaniu i

jednocześnie licznik i mianownik dzielimy przez ten sam czynnik. W rezultacie otrzymujemy skomplikowane wyrażenie postaci

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) &= C_0 \left(\frac{na_B}{2} \right)^l \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left(\frac{2r}{na_B} \right)^l \\
 &\quad \times \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{[(n-l-1) + (2l+1)]!} \\
 &\quad \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B} \right)^q \\
 &\quad \times \frac{[(n-l-1) + (2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}.
 \end{aligned} \tag{15.87}$$

Wszystkie czynniki stojące przed sumą (włącznie z silnikami) i niezależne od zmiennej radialnej r zbieramy w jedną stałą normalizacyjną (zależną teraz od liczb kwantowych n i l). W ten sposób radialną funkcję zapisujemy jako

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) &= A_{nl} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left(\frac{2r}{na_B} \right)^l \\
 &\quad \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B} \right)^q \\
 &\quad \times \frac{[(n-l-1) + (2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}.
 \end{aligned} \tag{15.88}$$

W drugiej linii powyższego wyrażenia mamy wielomian stopnia $(n-l-1)$. Szukając w encyklopedii matematycznej znajdujemy tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, zdefiniowane wzorem

$$L_p^{(s)}(x) = \sum_{q=0}^p \frac{(-1)^q}{q!} x^q \frac{(p+s)!}{(p-q)! (s+q)!}. \tag{15.89}$$

A więc $L_p^{(s)}(x)$ jest wielomianem stopnia p . Porównując nasz wielomian w (15.88) z wielomianami Laguerre'a, widzimy, że przyjmując $p = (n-l-1)$ oraz $s = (2l+1)$, możemy radialną funkcję falową zapisać za pomocą wielomianów Laguerre'a

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left(\frac{2r}{na_B} \right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left(\frac{2r}{na_B} \right) \tag{15.90}$$

Wielomiany Laguerre'a są bardzo dobrze znane, ich rozliczne własności są stabilizowane, łatwo jest więc się nimi posługiwać (patrz także *Dodatki matematyczne*). Aby definitywnie zakończyć analizę radialnych funkcji falowych dla atomu wodoropodobnego, trzeba jeszcze obliczyć stałą normalizacyjną występującą w (15.90).

Normowanie

Stała normalizacyjną wyznaczymy z warunku (14.53), tj.

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r)|^2. \tag{15.91}$$

Biorąc funkcję $R_{nl}(r)$ daną w (15.90) i zamieniając zmienną całkowania $x = 2r/na_B$, dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 |A_{nl}|^2 \int_0^\infty dx x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^2. \quad (15.92)$$

Całkę taką rozważamy w *Dodatku matematycznym*. Dana jest ona wzorem (E.30a). Wobec tego z (15.92) od razu dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 |A_{nl}|^2 \frac{2n(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (15.93)$$

Stąd już bez trudu mamy

$$|A_{nl}| = \left(\frac{2}{na_B}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}. \quad (15.94)$$

Radialne funkcje falowe atomu wodoropodobnego

Wybierając dowolną fazę stałej normalizacyjnej (15.94) równą zero, podstawiamy ją do wzoru (15.90) i otrzymujemy ostateczną postać radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na_0} r\right)^l \times \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (15.95)$$

gdzie uwzględniliśmy, że $a_B = a_0/Z$.

15.4.4 Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych

Wyrażenia dla funkcji radialnych atomu wodoropodobnego konstruujemy w oparciu o formułę (15.95), w której potrzebujemy jawnej postaci wielomianów Laguerre'a. Te ostatnie znajdujemy w tablicach, lub bez trudu wyznaczamy z definicji (15.89). Mamy wówczas

$$L_0^{(s)}(x) = 1, \quad (15.96a)$$

$$L_1^{(s)}(x) = (s+1) - x, \quad (15.96b)$$

$$L_2^{(s)}(x) = \frac{1}{2}(s+1)(s+2) - x(s+2) + \frac{1}{2}x^2, \quad (15.96c)$$

co wystarczy do prostych obliczeń jawnej postaci kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego.

Funkcja $R_{10}(r)$

W tym wypadku mamy $n = 1$, $l = 0$ (jedyne możliwe), więc $(n-l-1) = 0$, $(2l+1) = 1$. W funkcji R_{10} występuje więc wielomian Laguerre'a $L_0^{(1)}(x) = 1$. Z (15.95), po elementarnych przekształceniach łatwo otrzymujemy

$$R_{n=1, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (15.97)$$

Funkcja $R_{20}(r)$

Teraz mamy $n = 2$ oraz $l = 0$, a zatem $(n - l - 1) = 1$, $(2l + 1) = 1$. Bierzemy więc wielomian $L_1^{(1)}(x) = 2 - x$. Po prostym uporządkowaniu dostajemy

$$R_{n=2, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(- \frac{Zr}{2a_0} \right). \quad (15.98)$$

Funkcja $R_{21}(r)$

Analogicznie, mamy $n = 2$ oraz $l = 1$, a zatem $(n - l - 1) = 0$, $(2l + 1) = 3$. Bierzemy więc wielomian $L_0^{(3)} = 1$. Upraszczając współczynniki mamy

$$R_{n=2, l=1}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(- \frac{Zr}{2a_0} \right). \quad (15.99)$$

Funkcja $R_{30}(r)$

Tutaj mamy $n = 3$ oraz $l = 0$, a zatem $(n - l - 1) = 2$, $(2l + 1) = 1$. Z (15.96c) mamy wielomian $L_2^{(1)} = x^2/2 - 3x + 3$. Upraszczając współczynniki dostajemy

$$\begin{aligned} R_{n=3, l=0}(r) &= \\ &= 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - 2 \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] \exp \left(- \frac{Zr}{3a_0} \right). \end{aligned} \quad (15.100)$$

Funkcja $R_{31}(r)$

I dalej, mamy $n = 3$ oraz $l = 1$, a zatem $(n - l - 1) = 1$, $(2l + 1) = 3$. Z (15.96b) mamy wielomian $L_1^{(3)} = 4 - x$. Proste uporządkowanie współczynników daje nam

$$R_{n=3, l=1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) \left[2 - \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) \right] \exp \left(- \frac{Zr}{3a_0} \right). \quad (15.101)$$

Funkcja $R_{32}(r)$

I wreszcie $n = 3$ oraz $l = 2$, a zatem $(n - l - 1) = 0$, $(2l + 1) = 5$. Z (15.96a) mamy wielomian $L_0^{(5)} = 1$. Wobec tego

$$R_{n=3, l=2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \exp \left(- \frac{Zr}{3a_0} \right). \quad (15.102)$$

15.4.5 Podsumowanie

Funkcje falowe atomu wodoropodobnego (elektronu w polu jądra) są numerowane trzema liczbami kwantowymi (15.81) i mają postać

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.103)$$

gdzie funkcje radialne dane są w (15.95), zaś harmoniki sferyczne są znane z poprzednich rozdziałów. Liczby kwantowe są następujące

$$\begin{aligned} \text{główna} & - n = 1, 2, 3, 4, \dots; \\ \text{orbitalna (azymutalna)} & - l = 0, 1, 2, \dots, n - 1; \\ \text{magnetyczna} & - m = -l, \dots, 0, \dots, l. \end{aligned} \quad (15.104)$$

Powyższe funkcje są (w reprezentacji położeniowej) stanami własnymi energii odpowiadającymi wartościom własnym

$$E_n = - \frac{E_{IB}}{n^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2 (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2, \quad (15.105)$$

przy czym energie te są n^2 -krotnie zdegenerowane. Wygodnie jest także zauważyć, że promień Bohra $a_0 = \hbar^2 / \mu \beta$, zatem

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 \beta^2}{2 \hbar^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{Z^2 \beta}{2 a_0}. \quad (15.106)$$

Funkcje falowe (15.103) tworzą zupełny zbiór funkcji ortonormalnych

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (15.107)$$

Normowanie tych funkcji przeprowadziliśmy w sposób jawny. Ortonormalność względem liczb kwantowych l i m łatwo jest wykazać, korzystając z ortonormalności harmonik sferycznych. Ortogonalność względem głównej liczby kwantowej wynika z faktu, że odpowiadają one różnym wartościom własnym energii. Warto zwrócić uwagę, że przy bezpośrednim dowodzie ortogonalności względem n musimy wykazać, że zachodzi relacja

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{kl}(r) = \delta_{nk}, \quad (15.108)$$

co niestety jest trudne. Wynika to stąd, że argumenty wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych są postaci $2Zr/na_0$ oraz $2Zr/ka_0$. Fakt, że argumenty te są różne sprawia, że jawne wyliczenie omawianej całki jest bardzo kłopotliwe.

15.5 Obliczanie średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$

15.5.1 Wprowadzenie

Interesują nas średnie (wartości oczekiwane) potęg odległości elektronu od jądra atomowego, gdy atom znajduje się stanie własnym energii opisywanym liczbami kwantowymi n, l, m . Będziemy więc badać wielkości postaci

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^s | \psi_{nlm} \rangle, \quad (15.109)$$

gdzie s jest liczbą całkowitą, zaś $|\psi_{nlm}\rangle$ są funkcjami falowymi atomu wodoropodobnego

$$\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (15.110)$$

Zwróćmy uwagę, że w wartość oczekiwana (15.109) nie zależy od magnetycznej liczby kwantowej m , co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Co więcej, ortonormalność harmonik sferycznych natychmiast redukuje trójwymiarową całkę do jednowymiarowej całki radialnej

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^{s+2} R_{nl}^2(r). \quad (15.111)$$

Podstawiając funkcje radialne $R_{nl}(r)$ według wzoru (15.95) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r^s \rangle_{nl} &= \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ &\times \int_0^\infty dr r^{s+2} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right)^{2l} \exp\left(- \frac{2Z}{na_0} r \right) \\ &\times \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(2Zr/na_0) \right]^2. \end{aligned} \quad (15.112)$$

Dokonujemy zamiany zmiennej całkowania

$$\frac{2Z}{na_0} r = x, \quad \text{lub} \quad r = \frac{na_0}{2Z} x, \quad (15.113)$$

i przekształcamy całkę do postaci

$$\begin{aligned} \langle r^s \rangle_{nl} &= \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ &\quad \times \int_0^\infty \left(\frac{na_0}{2Z} \right) dx \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{s+2} x^{s+2} x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^s \int_0^\infty dx x^{2l+2+s} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2. \end{aligned} \quad (15.114)$$

Ogólne obliczenia takich całek są niestety dosyć złożone. Kilka szczególnych przypadków można jednak stosunkowo łatwo obliczyć. Są to przypadki $s = 0, 1$, oraz $s = -1, -2$. Niezbędne do obliczeń całki są podane w *Dodatku matematycznym*. Obliczanie całek typu (15.114) dla innych s staje się bardzo kłopotliwe, nie będziemy więc tego rozważać. Innym, i to bardzo wygodnym wyjściem jest znalezienie odpowiedniej relacji rekurencyjnej, co omówimy nieco dalej.

15.5.2 Kilka przypadków szczególnych

Przypadek $\langle r^0 \rangle_{nl}$

Oczywiście całka $\langle r^0 \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | 1 | \psi_{nlm} \rangle$ jest po prostu całką normalizacyjną funkcji falowych. Jej wynik jest trywialny

$$\langle r^0 \rangle_{nl} = 1, \quad (15.115)$$

co zresztą jest oczywiste, jeżeli uzmysłowimy sobie, że wartość oczekiwana stałej (równej $r^0 = 1$) musi być równa tej samej stałej.

Przypadek $\langle r \rangle_{nl}$

Kolejna średnia $\langle r \rangle_{nl}$ odpowiada $s = 1$. Wobec tego pod całką w (15.114) argument x występuje w potęgze $2l + 3$. Odpowiednią całkę znajdujemy w (E.30b), więc z (15.114) dostajemy

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right) \int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right) 2[3n^2 - l(l+1)] \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \\ &= \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]. \end{aligned} \quad (15.116)$$

Rezultat ten warto zestawić z promieniem $r_n = n^2 a_0 / Z$, obliczonym w ramach modelu Bohra (por. (34.14b)). Niestety, w przeciwieństwie do kwantowania energii nie występuje tu zgodność. Pewnym wytłumaczeniem tego braku zgodności może być to, że tutaj (a więc w kontekście mechaniki kwantowej) nie mówimy o promieniu orbity (pojęcie trajektorii nie ma sensu) lecz tylko o średniej odległości elektronu od jądra.

Przypadek $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$

Następna średnia, którą zbadamy odpowiada $s = -1$. Pod całką (15.114) występuje więc x^{2l+1} , co odpowiada tzw. całce ortogonalizacyjnej (E.15) dla wielomianów Laguerre'a. Wobec tego dostajemy

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-1} \int_0^\infty dx x^{2l+1} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = \frac{Z}{a_0 n^2} \end{aligned} \quad (15.117)$$

Zauważmy, że ze wzorów (15.116) i (15.117) jasno wynika, że $\langle r^{-1} \rangle_{nl} \neq \langle r \rangle_{nl}^{-1}$.

Przypadek $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$

I wreszcie ostatni prosty przypadek odpowiada $s = -2$. W całce (15.114) występuje czynnik x^{2l} . Na podstawie wyrażenia (E.38) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-2} \int_0^\infty dx x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^2 \frac{(n+l)!}{(2l+1)(n-l-1)!} \\ &= \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)} \end{aligned} \quad (15.118)$$

15.5.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$

Jak wspominaliśmy, kłopoty z obliczaniem całek typu (15.114) można ominąć za pomocą odpowiedniej relacji rekurencyjnej. Punktem wyjścia do znalezienia takiej relacji dla średnich typu $\langle r^s \rangle_{nl}$ jest radialne równanie Schrödingera, które jest spełniane przez funkcje radialne $R_{nl}(r)$ lub $u_{nl}(r)$. Wyprowadzenie jest skomplikowane, podamy tu jedynie końcowe wyniki, a wyprowadzenie odkładamy do *Uzupełnień*. Rezultatem dość żmudnych obliczeń jest tzw. rekurencyjny wzór Kramersa

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}. \end{aligned} \quad (15.119)$$

Relacja ta, wraz z obliczonymi już powyżej średnimi pozwala wyliczyć wszelkie inne średnie rozważanej postaci. Do dalszych zastosowań (np. przy obliczeniach za pomocą rachunku zaburzeń) przydadzą się nam jeszcze następujące formuły, wynikłe ze wzoru Kramersa i z rezultatów (15.115)-(15.118).

I tak na przykład, dla $s = 2$, z (15.119) dostajemy

$$0 = \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \frac{a_0}{Z} \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} [(2l+1)^2 - 4] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^0 \rangle_{nl}. \quad (15.120)$$

Stąd zaś wynika, że

$$\langle r^2 \rangle_{nl} = \frac{n^2}{3} \left[5 \frac{a_0}{Z} \langle r \rangle_{nl} - \frac{1}{2} (4l^2 + 4l - 3) \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^0 \rangle_{nl} \right] \quad (15.121)$$

Podstawiając wartości oczekiwane (15.115) i (15.116) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\langle r^2 \rangle_{nl} &= \frac{n^2}{3} \left[\frac{5a_0^2}{2Z^2} (3n^2 - l^2 - l) - \frac{a_0^2}{2Z^2} (4l^2 + 4l - 3) \right] \\ &= n^2 \frac{a_0^2}{2Z^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1].\end{aligned}\quad (15.122)$$

W analogiczny sposób, kładąc w (15.119) $s = -1$ i korzystając z (15.117) oraz z (15.118), obliczymy wartość oczekiwaną

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \left(\frac{Z^3}{a_0^3} \right) \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2})(l + 1)}, \quad (15.123)$$

z której skorzystamy przy innych zastosowaniach.
