

Zadanie wstępne

Rozważmy atom wodoropodobny: najpierw „z zamrożonym” jądrem, a potem cały, z pełnym hamiltonianem. Sprawdźmy, jak zmieni się energia jego stanu podstawowego. Pełny (nierelatywistyczny) hamiltonian dla atomu wodoru wygląda następująco:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta'_e - \frac{\hbar^2}{2M_P} \Delta'_P - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

gdzie: m_e – masa elektronu, M_P – masa protonu, \vec{x}'_e – współrzędne elektronu, \vec{X}'_P – współrzędne jądra (protonu), r – odległość elektron-proton, Z – liczba atomowa, e – ładunek elementarny, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni.

Rozwiązanie „z zamrożonym jądrem” jest zaprezentowane np. w podręczniku prof. Pieli (dodatek H w 2. wydaniu polskim). W tym przybliżeniu pomijamy człon energii kinetycznej jądra (M_P jest liczbą na tyle dużą w tej skali, że liczymy, iż nie popełnimy znacznego błędu).

Przechodząc do jednostek atomowych, ale zachowując m_e w końcowym wzorze:

$$\hat{H}^{(\infty)} = -\frac{1}{2m_e} \Delta'_e - \frac{Z}{r} \quad (2)$$

$$\epsilon^{(\infty)} = -\frac{1}{2} m_e Z^2 \quad (3)$$

Dla wodoru $Z = 1$ oraz, w układzie jednostek atomowych, $m_e = 1$ i dostajemy znany dobrze wynik: $E_H^{(\infty)} = -\frac{1}{2} \text{Hartree} = -1\text{Ry} \approx -2.17987 \times 10^{-18} \text{J}$. Ze względu na to, że jako naszą funkcję próbną wybraliśmy funkcję własną hamiltonianu (2)¹, otrzymany wynik jest nie tylko *wartością oczekiwaną energii*, ale możemy mówić o *energii* atomu wodoru (dostaliśmy ściśle wartość własną hamiltonianu (2)). Energia ta związana jest z jedną ze stałych fizycznych, stałą Rydberga: $R_\infty = |E_H^{(\infty)}|/(hc) \approx 1.09737 \times 10^7 \text{m}^{-1}$.

¹Co wynika tutaj z prostoty rozpatrywanego układu, zwykle tak się nie da - nie znamy funkcji własnych i próbujemy szczęścia z jakimiś ich przybliżeniami.

Spróbujmy teraz wziąć równanie Schrödingera z pełnym hamiltonianem (1) i rozwiązać je bez żadnych przybliżeń. Żeby ułatwić sobie zadanie, poszukajmy wygodniejszego układu współrzędnych. Weźmy następujące współrzędne:

- 3 współrzędne środka masy (CM): $X_{CM} = \frac{1}{M}(m_e x'_e + M_P X'_p)$ (tak samo dla Y_{CM} i Z_{CM})²,
- 3 współrzędne wektora łączącego elektron z protonem: $x_e = x'_e - X'_p$.

Żeby zapisać hamiltonian (1) w nowych współrzędnych, musimy wyznaczyć drugie pochodne po tychże:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x'_e} &= \frac{\partial x_e}{\partial x'_e} \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{\partial X_{CM}}{\partial x'_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \quad (+ \text{zerowy wkład dla } y \text{ i } z) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} \\ \frac{\partial^2}{\partial x'^2_e} &= \left(\frac{\partial}{\partial x'_e} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} + 2 \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}}\end{aligned}$$

² $M = m_e + M_p$ (całkowita masa atomu)

$$\frac{\partial}{\partial X'_p} = \frac{\partial x_e}{\partial X'_p} \frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{\partial X_{CM}}{\partial X'_p} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} = -\frac{\partial}{\partial x_e} + \frac{M_p}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}}$$


$$\frac{\partial^2}{\partial X'^2_p} = \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{M_p^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_{CM}^2} - 2 \frac{M_p}{M} \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial X_{CM}}$$

Po wstawieniu tego do (1) (dla y i z są oczywiście takie same wzory), dostaniemy:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\Delta_e + \frac{m_e^2}{M^2} \Delta_{CM} + 2 \frac{m_e}{M} \nabla_e \nabla_{CM} \right) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2M_p} \left(\Delta_e + \frac{M_p^2}{M^2} \Delta_{CM} - 2 \frac{M_p}{M} \nabla_e \nabla_{CM} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_p} \right) \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M} \Delta_{CM} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{aligned}$$

W powyższym wzorze wszystkie człony mieszające współrzędne środka masy i elektronu skasowały się! Możemy więc podzielić hamiltonian na dwie części – środka masy³ oraz elektronowy w nowych współrzędnych⁴. Wyraz opisujący energię potencjalną zostaje bez zmian – zawiera tylko odległość, a ta oczywiście nie zależy od wyboru układu współrzędnych.

³ Jest to hamiltonian cząstki swobodnej o masie równej całkowitej masie atomu i po prostu opisuje ruch atomu jako całości (a ten nas tu nie interesuje).

⁴ Wygląda dokładnie tak jak (2), jedynie z masą elektronu zastąpioną przez masę zredukowaną $\mu = (m_e^{-1} + M_p^{-1})^{-1}$. Czyli tak naprawdę to równanie nie opisuje ruchu *elektronu*, tylko ruchu cząstki o masie μ (a więc zawiera też informacje o ruchu protonu) i ładunku elektronu - to chwyt znany z mechaniki klasycznej. 

Rozwiązanie będzie polegało zatem na zastąpieniu we wzorze (3) m_e przez μ :

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}\mu Z^2$$

W jednostkach atomowych $\mu = \left(1 + \frac{1}{1836.15}\right)^{-1} = \frac{1836.15}{1837.15} \approx 0.999456$

$$E_H = -\frac{1}{2} \frac{1836.15}{1837.15} \approx -0.499728[\text{Hartree}]$$

Powyższa wartość jest *dokładną* nierelatywistyczną energią stanu podstawowego atomu wodoru. Separacja środka masy, jakiej dokonaliśmy *nie jest przybliżeniem* - jedynie odzwierciedleniem faktu, że oddziaływanie elektronu z protonem nie zależy od ruchu atomu jako całości.

Możemy wyznaczyć także nową „stałą Rydberga dla atomu wodoru”: $R_H = \frac{1836.15}{1837.15} R_\infty \approx 1.09678 \times 10^7 m^{-1}$. O ile stałą Rydberga, R_∞ , przyjęto za stałą fundamentalną, o tyle we wzorze Balmera odtwarzającym linie spektrum emisyjnego atomu wodoru występuje bezpośrednio R_H . W końcu fizycznym układem, który badamy, jest atom wodoru z poruszającym się jądrem o skończonej masie.

Pewną wątpliwość może budzić fakt, że w przybliżeniu (2) dostajemy (metodą wariacyjną!) energię *niższą* niż powyższa (dokładna). Nie jest to tak naprawdę nic dziwnego, bo zasada wariacyjna działa dla *określonego hamiltonianu* (np. patrz wyprowadzenie w *Ideach chemii kwantowej*), gdy rozpatrujemy różne funkcje falowe. Tu mamy *różne hamiltoniany*! Ponadto to całkiem rozsądne, że uwzględnienie (dodatknie) energii kinetycznej jądra podnosi energię układu.

Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku. Odwoływałem się do: L. Pielą (2011), "Idee chemii kwantowej", Wydanie 2. zmienione, PWN, Warszawa