

## Atom wodoru

Atom wodoru to układ protonu i elektronu związanych siłą Coulomba. Ponieważ mamy do czynienia z układem dwucząstkowym, więc punktem wyjścia jest dwucząstkowe równanie Schrödingera. Zakładając nieobecność sił zewnętrznych, w pierwszym kroku oddzielamy (swobodny) ruch środka masy od ruchu względnego. Pojawia się przy tym masa zredukowana układu proton-elektron:  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ . Ponieważ  $m_p \gg m_e$ , więc  $\mu \approx m_e$ . Dalej zajmujemy się tylko ruchem względnym. Potencjał Coulomba jest sferycznie symetryczny, tzn. zależy tylko od  $|r|$ . Dokonujemy zatem separacji ruchu radialnego i kątownego stosując zmienne sferyczne. Kątowa część funkcji falowej jest harmoniką sferyczną  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .

### Równanie radialne

Radialna część funkcji falowej  $R(r)$  spełnia wyprowadzone wcześniej równanie

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right) R(r) = E R(r),$$

gdzie pojawił się przyciągający potencjał Coulomba  $V(r) = -e^2/r$ . Równanie można też zapisać w postaci

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{m_e r} \frac{d}{dr} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right) R(r) = E R(r).$$

Wprowadzamy nową zmienną  $\rho = \alpha r$ , gdzie  $\alpha$  jest stałą. Wtedy  $d/dr = \alpha d/d\rho$  i mamy

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2 \alpha} \frac{1}{\rho} + \frac{2m_e E}{\hbar^2 \alpha^2} \right) R(\rho) = 0.$$

Stałą  $\alpha$  wybieramy tak, że

$$\frac{2m_e E}{\hbar^2 \alpha^2} = -\frac{1}{4} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{8m_e |E|}}{\hbar} \quad (E < 0).$$

Wprowadzamy też oznaczenie  $\lambda \equiv \frac{2m_e e^2}{\hbar^2 \alpha} = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}$ , dzięki czemu mamy

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0.$$

### Duże odległości

Najpierw badamy zachowanie  $R(\rho)$ , gdy  $\rho \rightarrow \infty$ . Wówczas równanie na  $R(\rho)$  przybliżamy:

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0.$$

Znajdujemy dwa rozwiązania  $R(\rho) \sim e^{\pm\rho/2}$ , jednak rozwiązanie ze znakiem plus odrzucamy, gdyż nie dałoby się ono unormować, jest niefizyczne. A więc na dużych odległościach mamy  $R(\rho) \sim e^{-\rho/2}$ .

### Małe odległości

Teraz rozpatrujemy małe odległości, gdy  $\rho \rightarrow 0$ . Zakładamy, że funkcja  $R(\rho)$  ma postać  $R(\rho) \sim \rho^s$ , a wtedy równanie radialne zamienia się w

$$s(s-1)\rho^{s-2} + 2s\rho^{s-2} - l(l+1)\rho^{s-2} + \lambda\rho^{s-1} - \frac{1}{4}\rho^s = 0.$$

Gdy  $\rho \rightarrow 0$ , wiodący wkład dają człony będące najniższą potęgą  $\rho$ . Możemy więc pominąć dwa ostatnie człony powyższego równania, które podzielone przez  $\rho^{s-2}$  daje równanie kwadratowe  $s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0$  na wykładnik  $s$ . Równanie to zapisujemy jako  $s^2 + s - l(l+1) = 0$ . Wyróżnik równania równy jest  $\Delta = 1 + 4l(l+1) = (2l+1)^2$ , a jego dwa rozwiązania to:  $s_1 = (-1 + (2l+1))/2 = l$  oraz  $s_2 = (-1 - (2l+1))/2 = -l-1$ . Ponieważ  $s_2 < 0$ , więc rozwiązanie z tym wykładnikiem byłoby osobliwe dla  $r=0$ . A zatem rozwiązanie równania radialnego ma postać  $R(\rho) \sim \rho^l$ , gdy  $\rho \rightarrow 0$ .

Uwzględniając zachowanie funkcji  $R(\rho)$  na dużych i małych odległościach, ogólne rozwiązanie równania radialnego poszukujemy w postaci  $R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} L(\rho)$ . Równanie na funkcję  $L(\rho)$  wygląda następująco:

$$\left( \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} - (\lambda - l - 1) \right) L(\rho) = 0.$$

### Poziomy energii

Dalsza analiza jest zbliżona do tej opisanej w Wykładzie VI, a odnoszącej się do oscylatora harmonicznego. Funkcję  $L(\rho)$  przedstawimy w postaci szeregu potęgowego i pokazujemy, że prezentuje on funkcję rosnącą jak  $e^\rho$ . Ponieważ czyniło by to funkcję falową nienormowalną, potęgowy szereg musimy oberwać. Innymi słowy, funkcja  $L(\rho)$  jest wielomianem. Podstawiając wielomian do równania na funkcję  $L(\rho)$ , łatwo możemy wykazać, że  $\lambda$  musi być liczbą naturalną,  $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ . Prowadzi to do skwantowania energii bowiem

$$\lambda = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E_n|}} = n = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Jeśli wprowadzić jest stałą Rydberga<sup>1</sup>  $Ry \equiv \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$ , której wartość wynosi 13.6 eV, to

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

co zgadza się z wynikiem otrzymanym w modelu Bohra.

### **Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a**

Równanie na  $L(\rho)$  z  $\lambda = n$  okazuje się być równaniem na stowarzyszone wielomiany Laguerre'a<sup>2</sup>  $L_q^p(\rho)$  ( $p, q = 0, 1, 2, 3, \dots$ ):

$$\left( \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (p+1-\rho) \frac{d}{d\rho} - (q-p) \right) L_q^p(\rho) = 0,$$

gdzie  $p = 2l + 1$ , a  $q = n + l$ . Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a  $L_q^p(\rho)$  są zdefiniowane<sup>3</sup> jako pochodne  $p$ -tego rzędu wielomianów Laguerre'a  $L_q(\rho)$

$$L_q^p(\rho) \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho),$$

$$L_0(\rho) = 1$$

$$L_1(\rho) = 1 - \rho$$

przy czym

$$L_2(\rho) = 1 - 2\rho + \frac{1}{2}\rho^2$$

$$L_q(\rho) = \frac{e^\rho}{q!} \frac{d^q}{d\rho^q} (e^{-\rho} \rho^q).$$

$$L_3(\rho) = 1 - 3\rho + \frac{3}{2}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3$$

### **Radialne funkcje falowe**

$$R_{nl}(r) = -2 \sqrt{\frac{1}{n^3 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

gdzie  $a_B \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  jest promieniem Bohra,  $\rho \equiv \frac{2}{n a_B} r$ . Funkcje radialne są

wzajemnie ortogonalne, a stała normalizacyjna jest tak wybrana, że

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) = \delta^{nn'}.$$

<sup>1</sup> Johannes Robert Rydberg 1854 – 1919

<sup>2</sup> Edmond Laguerre 1834 – 1886

<sup>3</sup> W literaturze matematycznej stowarzyszone wielomiany Laguerre'a są definiowane zwykle jako

$$L_q^p(\rho) \equiv (-1)^p \frac{d^p}{d\rho^p} L_{q+p}(\rho).$$

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$$

Pierwsze funkcje radialne:

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}} \left( 2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}} \frac{r}{\sqrt{3} a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

**Pełne funkcje falowe atomu wodoru**

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

Liczby kwantowe  $n, l, m$  zmieniają się następująco

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Funkcje falowe tworzą zbiór ortonormalny

$$\int_0^\infty dr r^2 \int d^2\Omega \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) = \delta^{nn'} \delta^{ll'} \delta^{mm'}$$

**Degeneracja poziomów energetycznych**

Mówimy, że dany poziom energetyczny nie jest zdegenerowany, jeśli temu poziomowi odpowiada tylko jeden stan. Gdy danemu poziomowi odpowiada kilka stanów, mówimy, że ów poziom energetyczny jest zdegenerowany.

Energię atomu wodoru określa tylko liczba kwantowa  $n$ . Gdy mamy do czynienia z najniższym poziomem energii, wówczas  $n=1$  oraz  $l=m=0$ . Czyli najniższy poziom energii – stan podstawowy – jest niezdegenerowany.

Energii pierwszego stanu wzbudzonego  $n=2$  odpowiadają cztery stany o różnych  $(l, m)$ :  $(0,0)$ ,  $(1,-1)$ ,  $(1,0)$ ,  $(1,1)$ . Czyli pierwszy stan wzbudzony jest czterokrotnie zdegenerowany.

Ogólnie  $n$ -ty stan jest zdegenerowany  $n^2$  krotnie, co wykazujemy sumując stany odpowiadające różnym  $l$  i  $m$  przy zadanym  $n$ . Przy danym  $l$  mamy  $(2l+1)$  możliwych  $m$ . Sumowanie po  $l$  daje:

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