Κβαντική Φυσική Ι

Ενότητα 29: Το άτομο του υδρογόνου

Ανδρέας Τερζής

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Φυσικής

Σκοποί ενότητας

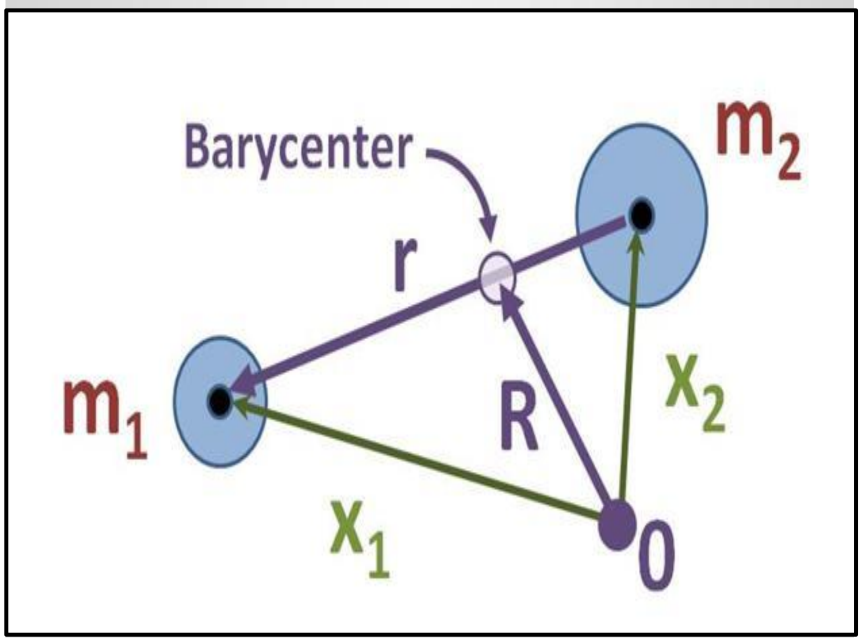
- Σκοπός της ενότητας είναι να δώσει μια πλήρη μαθηματική- κβαντομηχανική μελέτη του ατόμου του υδρογόνου.

Περιεχόμενα ενότητας

- Εισαγωγικά στοιχεία
- Μελέτη της εξίσωσης Schrödinger

Σύστημα δύο σωματιδίων χωρίς εξωτερική αλληλεπίδραση

Εικόνα 1: Σύστημα δύο σωματιδίων



- Θυμίζουμε ό,τι είπαμε στην ενότητα 2.
- Στην κλασική φυσική το πρόβλημα των δύο σωμάτων αφορά την κίνηση δύο σωματιδίων, που αλληλεπιδρούν μόνο μεταξύ τους(πχ. κίνηση «κλασικού» ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα).
- Το πρόβλημα των δύο σωμάτων μπορεί να αναχθεί σε δύο επιμέρους προβλήματα που το καθένα αφορά την κίνηση ενός σώματος. Παρακάτω θα δούμε πώς γίνεται αυτό.

Σύστημα δύο σωματιδίων

- Έστω $\vec{r}_1, \vec{r}_2$οι θέσεις των δύο σωματιδίων και $m_{1,}\ m_2$ οι μάζες τους. Τότε από τον 2ο νόμο του Νεύτωνα έχουμε:

$m_1\ddot{\vec{r}}_1 = \vec{F}_{12}\ \ (1)$ και $m_2\ddot{\vec{r}}_2 = \vec{F}_{21}$ (2).

Η $\vec{F}_{12}$ είναι η δύναμη στην m_1 εξ’ αιτίας της αλληλεπίδρασης με την m_2. Για την $\vec{F}_{21}$ ισχύει το αντίστροφο.

- Προσθέτοντας τις εξισώσεις (1) και (2) καταλήγουμε στην εξίσωση για το κέντρο μάζας. Αφαιρώντας τις (1) και (2) παίρνουμε την εξίσωση που περιγράφει πώς το διάνυσμα $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ μεταβάλλεται με τον χρόνο. Το πρόβλημα ανάγεται σε δύο επιμέρους που το καθένα αντιστοιχεί στην κίνηση ενός σώματος.(Το ένα σώμα έχει διάνυσμα θέσης αυτό του κέντρου μάζας και το άλλο έχει διάνυσμα θέσης $\vec{r}$).

1^{η} Εξίσωση του συστήματος

Προσθέτοντας τις (1) και (2) έχουμε:

$$m_1\ddot{\vec{r}}_1 + m_2\ddot{\vec{r}}_2 = (m_1 + m_2)\ddot{\vec{R}} = \vec{F}_{12} + \vec{F}_{21} = 0.$$

(Ισχύει ότι $\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$ από τον τρίτο νόμο Νεύτωνα).

Ορίζουμε $\ddot{\vec{\mathrm{R}}} = \frac{m_1\ddot{\vec{r}}_1 + m_2\ddot{\vec{r}}_2}{m_1+m_2}$. $\vec{R}$ είναι το διάνυσμα του κέντρου μάζας.

Η εξίσωση $\ddot{\mathrm{R}} = 0$, δείχνει ότι η ταχύτητα $\vec{v} = \frac{d\vec{R}}{dt}$ του κέντρου μάζας είναι σταθερή.

2η Εξίσωση του συστήματος

Αφαιρώντας τις (1) και (2) έχουμε:

$$(\ddot{\vec{r}}_2 - \ddot{\vec{r}}_1) = \vec{F}_{21}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = \frac{1}{\mu} \Rightarrow \mu\ddot{\vec{r}}_{21} = \vec{F}_{21}.$$

Η ποσότητα μ ονομάζεται **ανηγμένη μάζα** του συστήματος και είναι ίση με $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

- Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να μελετήσουμε τα εξείς προβλήματα:

1. Άτομο του υδρογόνου με $\mathrm{V} = \frac{e^2}{r}$, $\mu \sim m_e$
2. Υδρογονοειδή με $\mathrm{V} = \frac{\mathrm{Z}e^2}{r}$, $\mu \sim m_p$
3. Positronium με $\mathrm{V} = \frac{e^2}{r}$, $\mu = m_e/2$.

Η χαμιλτονιανή για το άτομο του υδρογόνου

- Έχουμε την χαμιλτονιανή

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z) = \frac{{p_{x,CM}}^2 + {p_{y,CM}}^2 + {p_{z,CM}}^2}{2M} + \frac{{p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2}{2\mu} + V(r) + V_{CM}$$

- Το άτομο του υδρογόνου προσομοιώνεται με σύστημα δύο σωμάτων. Γι’ αυτό η ισοδύναμη χαμιλτονιανή του συστήματος αποτελείται από το σωμάτιο με διάνυσμα του κέντρου μάζας και το σωμάτιο με διάνυσμα θέσης $\boldsymbol{r}$. Για το άτομο του υδρογόνου $V_{CM} = 0$. (Όπου με τον δείκτη "CM“ εννοούμε «κέντρο μάζας»).

Εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου

- Η εξίσωση Schrödinger είναι

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{M}}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_{CM}}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {y_{CM}}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {z_{CM}}^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{R_{CM}},\boldsymbol{r})$$

$$= E\psi(\boldsymbol{R_{CM}},\boldsymbol{r}).$$

- Εφαρμόζουμε μέθοδο χωριζομένων μεταβλητών, δηλαδή θεωρούμε λύση της μορφής

$$\psi(\boldsymbol{R_{CM}},\boldsymbol{r}) = \psi_{CM}(\boldsymbol{R_{CM}})\psi_r(\boldsymbol{r}).$$

Οι εξισώσεις της μεθόδου χωριζομένων μεταβλητών

- Από την μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών καταλήγουμε σε δύο εξισώσεις. Η μία αφορά το κέντρο μάζας:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{M}}\frac{1}{\psi_{CM}}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_{CM}}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {y_{CM}}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {z_{CM}}^2}\right)\psi_{CM}=E_{CM}.$$

- Αυτή η εξίσωση αντιστοιχεί σε ελεύθερο σωμάτιο σε τρεις διαστάσεις. Οι ιδιοσυναρτήσεις είναι της μορφής $\psi_{CM}(\boldsymbol{R_{CM}})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R_{CM}}}$ και οι ιδιοτιμές της ενέργειας είναι $\mathrm{E}_{CM}=\frac{\hbar^2}{2M}\left({k_x}^2+{k_y}^2+{k_z}^2\right)$.
- Η δεύτερη εξίσωση είναι η

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi_r}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_r+V(r)=E_r$$

και $\mathrm{E}=E_{CM}+E_r$. Σε αυτήν την εξίσωση θα εστιάσουμε στην συνέχεια.

Από τις καρτεσιανές στις σφαιρικές συντεταγμένες

- Η συμμετρία του προβλήματός μας επιβάλει την χρήση σφαιρικών συντεταγμένων.
- Οι σχέσεις που συνδέουν τις σφαιρικές με τις καρτεσιανές συντεταγμένες είναι

$x = rsin\theta cos\varphi, y = rsin\theta sin\varphi, z = rcos\theta$ και

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}, tan\theta = \frac{(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}{z}, tan\varphi = \frac{y}{x}.$$

- Η μετατροπή των μερικών παραγώγων από καρτεσιανές σε σφαιρικές είναι τετριμμένη. Για παράδειγμα,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi} \dots$$

Η εξίσωση Schrödinger σε σφαιρικές συντεταγμένες

- Εκφράζοντας τις μερικές παραγώγους σε σφαιρικές συντεταγμένες καταλήγουμε στην εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi_r)+\frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\psi_r}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi_r}{\partial\varphi^2}\right]+V_r(r)\psi_r=E_r.$$

- Εφαρμόζουμε την μέθοδο χωριζομένων μεταβλητών και θεωρούμε λύση της μορφής $\psi_r(\boldsymbol{r})=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$.

Εφαρμογή μεθόδου χωριζομένων μεταβλητών

- Η εξίσωση που παίρνουμε αντικαθιστώντας την λύση στην εξίσωση που ήδη έχουμε είναι

$$\left[\frac{1}{r\mathrm{R}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)+\frac{1}{\Theta r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{2\mu}{\hbar^2}V_r(r)=-\frac{2\mu}{\hbar^2}E_r.$$

- Πολλαπλασιάζουμε στην συνέχεια με $r^2 sin^2\theta$. Έτσι έχουμε

$$\frac{rsin^2\theta}{\mathrm{R}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)+sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}V_r(r)r^2 sin^2\theta+\frac{2\mu}{\hbar^2}E_r\, r^2 sin^2\theta$$
$$=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}.$$

- Θέτουμε το δεξί μέλος που είναι συνάρτηση μόνο του $\Phi(\varphi)$ με την σταθερά m^2. Παίρνουμε λοιπόν την εξίσωση $\Phi''+m^2\Phi=0$ με λύση την $\Phi(\varphi)=e^{im\varphi}$. Ο m πρέπει να είναι ακέραιος, διότι επιθυμούμε $\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)\Rightarrow e^{im\varphi}=e^{im(\varphi+2\pi)}\Rightarrow e^{i2\pi m}=1\Rightarrow m$ ακέραιος.

Η εξίσωση για την Θ(θ) και η ακτινική

- Εφ' όσον θέσαμε το δεξί σκέλος με την σταθερά m^2, μπορούμε να γράψουμε

$$\frac{r}{\mathrm{R}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)-\frac{2\mu}{\hbar^2}V_r(r)r^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}E_r\,r^2+\frac{1}{sin\theta\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\,\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{sin^2\theta}=0.$$

- Έχουμε διαιρέσει με $sin^2\theta$. Παρατηρούμε ότι οι τρεις πρώτοι όροι είναι συνάρτηση μόνο του r, ενώ οι υπόλοιποι είναι μόνο του θ.
- Εξισώνουμε λοιπόν κάθε μέρος με δύο αντίθετες σταθερές $(+\lambda,-\lambda)$ και λαμβάνουμε τις εξείς εξισώσεις:

$$\frac{1}{sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(sin\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\lambda-\frac{m^2}{sin^2\theta}\right]\Theta=0 \text{ και}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Rr}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)-\frac{2\mu}{\hbar^2}V_r(r)-\frac{\lambda}{r^2}=-\frac{2\mu}{\hbar^2}E_r.$$

Συναφή εξίσωση Legendre

- Θα επικεντρωθούμε αρχικά στην εξίσωση για την Θ(θ).
- Πραγματοποιούμε μια αλλαγή μεταβλητής θέτοντας

$\xi = cos\theta$. Κι έτσι

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\Theta}{d\xi}\right] + \left[\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]\Theta = 0.$$

- Η παραπάνω είναι η λεγόμενη “συναφή εξίσωση Legendre”.
- Όταν $m = 0$ τότε έχουμε ανεξαρτησία από την γωνία φ. Θα λέμε ότι υπάρχει αζιμουθιακή συμμετρία.

Εξίσωση Legendre

- Θα εξετάσουμε την περίπτωση όπου αρχικά έχουμε $m = 0$.
- Τότε η συναφή εξίσωση Legendre γίνεται

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\Theta}{d\xi}\right] + \lambda\Theta = 0 \Rightarrow$$
$$(1-\xi^2)\Theta'' - 2\xi\Theta' + \lambda\Theta = 0$$

(που είναι η "γνωστή" εξίσωση Legendre).

- Αναζητούμε πολυωνυμική λύση της μορφής

$\Theta(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n$, την οποία θα αντικαταστήσουμε στην εξίσωση για να λάβουμε πληροφορίες για τον προσδιορισμό των συντελεστών α_n. Υπολογίζουμε πρώτα κάθε όρο ξεχωριστά:

- $\Theta'' = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)\, a_n \xi^{n-2}$. Ορίζουμε $k = n-2$, προκειμένου σε όλους τους όρους να έχουμε την ίδια δύναμη της μεταβλητής ξ. Επομένως

$$\Theta'' = \sum_{\mathrm{k}=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} \xi^k \,.$$

Οι συντελεστές

- Ακόμη $\xi^2\Theta'' = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^n = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^n$.

(Όπως παρατηρούμε δεν υπάρχει πρόβλημα να γράψουμε το άθροισμα σαν να ξεκινάει από το $n = 0$, διότι οι δύο πρώτοι όροι είναι μηδενικοί. Άρα δεν επιφέρεται κάποια αλλαγή).

- $\xi\Theta' = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n \xi^n$.
- Αντικαθιστούμε αυτούς τους όρους στην εξίσωση Legendre και λαμβάνουμε τον αναδρομικό τύπο για τους συντελεστές

$$\alpha_{n+2} = \left[\frac{n(n+1)-\lambda}{(n+2)(n+1)}\right] a_n.$$

- Έχουμε είτε άρτιες είτε περιττές λύσεις (άρτιες για πρώτο όρο α_0, περιττές για πρώτο όρο α_1). Η λογική είναι η ίδια με αυτήν του αρμονικού ταλαντωτή στην μέθοδο των πολυωνύμων Hermite.
- Έτσι κι εδώ, επιθυμούμε τον τερματισμό της απειροσειράς. Η συνθήκη είναι για κάποιο $n, \lambda = n(n+1)$. Η σταθερά λ θα είναι της μορφής $\lambda = l(l+1)$, (με l ακέραιο).

Τα πολυώνυμα Legendre

- Η λύση λοιπόν πολυώνυμα βαθμού l, τα γνωστά πολυώνυμα Legendre $P_l(\xi)$.
- Με βάση τον αναδρομικό τύπο βρίσκουμε ότι

$$\mathrm{P}_0 = 1, \mathrm{P}_1 = \xi, \mathrm{P}_2 = \frac{(3\xi^2 - 1)}{2} \ldots$$

- Τα πολυώνυμα Legendre δεν είναι κανονικοπποιημένα. Κανονικοποιημένα είναι $\sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l$. Αποτελούν μια ορθοκανονική βάση.

Περίπτωση μη αζιμουθιακής συμμετρίας

- Όπως είπαμε, στην περίπτωση μη αζιμουθιακής συμμετρίας, η εξίσωση που επαληθεύει η $\Theta(\theta)$ είναι η συναφή εξίσωση Legendre.
- Αποδεικνύεται ότι έχει λύση τα συναφή πολυώνυμα Legendre που δίνονται από τον τύπο του Rodriguez:

$$P_l{}^m(\xi) = (-1)^m (1-\xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi) \text{ με } |m| \leq l.$$

- Αν εξετάσουμε τις γωνιακές παραμέτρους σε ενιαία βάση, $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, προκύπτουν ορθοκανονικές συναρτήσεις που ονομάζονται «σφαιρικές αρμονικές».

Σφαιρικές αρμονικές

- Οι σφαιρικές αρμονικές, λαμβάνοντας υπ' όψη και την κανονικοποίησή τους, θα δίνονται από την σχέση
$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l{}^m(cos\theta)e^{im\varphi}.$$
- Η σχέση ορθογωνιότητας των σφαιρικών αρμονικών είναι
$$\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}sin\theta d\theta\, \mathrm{Y}_{l'm'}{}^*(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)=\delta_{l'l}\delta_{m'm}.$$
- Οποιαδήποτε συνάρτηση $f(\theta,\varphi)$ μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των σφαιρικών αρμονικών, δηλ.

$f(\theta,\varphi)=\sum_{l,m}c_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi)$. Οι συντελεστές c_{lm} προσδιορίζονται με βάση την σχέση ορθογωνιότητας των σφαιρικών αρμονικών.

Σωμάτιο σε δύο διαστάσεις και στροφορμή

- Έχουμε μόνο την z συνιστώσα της στροφορμής,
$$l_z = xp_y - yp_x = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right).$$
- Σε πολικές συντεταγμένες γράφουμε
$$l_z = i\hbar(\rho sin\varphi\left(cos\varphi\frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{sin\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - \rho cos\varphi\left(sin\varphi\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{cos\varphi}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$
- Οι ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις εκτιμώνται από την εξίσωση
$$\hat{l}_z\Phi(\varphi) = -i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = \lambda\Phi \Rightarrow \int\frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{i\lambda}{\hbar}\int d\varphi \Rightarrow \Phi(\varphi) = e^{\frac{i\lambda\Phi}{\hbar}}.$$
- Οι ιδιοτιμές της στροφορμής είναι λ. Έχουμε πει ότι $Q(\varphi) = e^{i\nu\varphi}$, με ν ακέραιο. Άρα συγκρίνοντας τις δύο συναρτήσεις, $\nu = \frac{\lambda}{\hbar} \Rightarrow \lambda = \nu\hbar$. Η στροφορμή δηλ. είναι κβαντισμένη.

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών,Ανδρέας Τερζής ,2014. Ανδρέας Τερζής . «Κβαντική Φυσική Ι. Το άτομο του υδρογόνου». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: https://eclass.upatras.gr/courses/PHY1957/

Σημείωμα Αδειοδότησης

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνα 1:

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Two-body_Jacobi_coordinates.JPG