

## 16 Atom wodoru

W tym rozdziale przedstawimy rozwiązanie równania Schrödingera dla ruchu elektronu o masie  $\mu$  w potencjale Coulomba.

Spektrum atomu wodoropodobnego można znaleźć rozwiązując radialne równanie Schrödingera

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (16.1)$$

z potencjałem

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (16.2)$$

ale istnieje też pouczająca metoda algebraiczna, przedstawioną w podręczniku Schiffa. Przypomnijmy, że pełna funkcja falowa ma postać

$$\psi_{lm}^n(r, \theta, \varphi) = u_l^n(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (16.3)$$

gdzie radialna funkcja  $u$  zależy jawnie od  $l$  i – jak się zaraz przekonamy – od liczby kwantowej  $n$  zwanej *radialną*.

Aby rozwiązać równanie (16.1) wprowadźmy nową zmienną

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r \quad (16.4)$$

oraz stałą  $\lambda$  związaną z energią  $E$  (która jest ujemna, gdyż potencjał Coulomba jest zawsze mniejszy od zera)

$$\lambda = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}. \quad (16.5)$$

Przy takich oznaczeniach równanie (16.1) przyjmuje postać

$$u'' + \frac{2}{\rho} u' + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0. \quad (16.6)$$

Zauważmy, że człon  $\lambda/\rho$  powstał z potencjału  $V(r)$  a stała  $-1/4$  jest pozostałością po  $E$ .

Asymptotycznie równanie (16.6) redukuje się do

$$u'' - \frac{1}{4}u = 0,$$

co daje

$$u \sim e^{-\rho/2}.$$

Zatem rozwiązania szukamy w postaci

$$u(\rho) = F(\rho)e^{-\rho/2}. \quad (16.7)$$

Równanie na  $F(\rho)$  przyjmuje postać

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) F' + \left[\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] F = 0. \quad (16.8)$$

Rozwiązania szukamy w postaci szeregu

$$F(\rho) = \rho^s \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \rho^{\nu}. \quad (16.9)$$

Równanie charakterystyczne na  $s$  ma postać

$$s(s+1) - l(l+1) = 0, \quad (16.10)$$

co daje dwa możliwe rozwiązania

$$s = l \quad \text{i} \quad l = -(l+1). \quad (16.11)$$

Oczywiście tylko rozwiązanie  $s = l$  daje porządne zachowanie funkcji  $F$  w  $\rho = 0$ . Relacja rekurencyjna na współczynniki  $a_{\nu}$  ma postać

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + 1 + l - \lambda}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} a_{\nu}. \quad (16.12)$$

Dla dużych  $\nu$  rekurencja ta redukuje się do

$$a_{\nu+1} \simeq \frac{1}{\nu} a_{\nu}$$

co, podobnie jak w przypadku oscylatora harmonicznego, daje asymptotykę w postaci  $e^{\rho}$ . Aby całe rozwiązanie (16.7) było skończone w  $\rho = \infty$  musimy urwać szereg we wzorze (16.9) żądając aby dla jakiegoś  $\nu_0$

$$\lambda = \nu_0 + 1 + l. \quad (16.13)$$

Otrzymane w wyniku urwania szeregu (16.9) wielomiany noszą nazwę *wielomianów Laguerre'a*. Oznaczając

$$n = \nu_0 + 1 + l \quad (16.14)$$

otrzymujemy ostateczny wzór na energię atomu wodoropodobnego:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (16.15)$$

gdzie stała  $a_0 = 5,29 \times 10^{-9}$  cm ( $1/2 \times 10^{-8}$  cm) ma sens średniego promienia orbity atomu wodoru. Zauważmy, że  $n$  zmienia się od 1, 2 do  $\infty$ . Dla każdego  $n$  możliwe są jednak

różne wartości  $\nu_0$  i  $l$ , co daje *degenerację* widma atomu wodoropodobnego. Prześledźmy to na przykładzie kilku pierwszych poziomów

$n = \nu_0 + l + 1$	$\nu_0$	$l$	degeneracja $2l + 1$	<i>nazwa</i>	degeneracja całkowita
1	0	0	1	1s	1
2	0	1	3	2p	4
	1	0	1	2s	
3	0	2	5	3d	9
	1	1	3	3p	
	2	0	1	3s	

Łatwo przekonać się bezpośrednim rachunkiem, że całkowita degeneracja wynosi  $n^2$  :

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (16.17)$$

Sprawdźmy wymiar  $a_0$  pamiętając, że:  $\hbar = 1,0545 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$ ,  $\mu \simeq m_e = 9,1091 \times 10^{-28} \text{g}$ ,  $e^2 = 2,30 \times 10^{-19} [\text{cm}^3 \text{g}/\text{s}^2]$ . A więc ( $\text{erg} = \text{g cm}^2/\text{s}^2$ ):

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1,112 \times 10^{-54}}{9,1091 \times 10^{-28} \times 2,3 \times 10^{-19}} \left[ \frac{\text{g}^2 \text{cm}^4}{\text{s}^2 \text{g}} \frac{\text{s}^2}{\text{cm}^3 \text{g}} \right] \\ &= 5,29 \times 10^{-9} [\text{cm}] \end{aligned} \quad (16.18)$$

Stąd łatwo wyliczyć energię stanu podstawowego dla atomu wodoru ( $Z = 1$ ):

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{2,3 \times 10^{-19}}{5,29 \times 10^{-9}} [\text{erg}] = -0,217 \times 10^{-10} [\text{erg}] = -13,6 [\text{eV}], \quad (16.19)$$

gdzie skorzystaliśmy ze związku między elektronowoltem a ergiem:  $1 \text{ erg} = 6,242 \times 10^{11} \text{ eV}$ .

Funkcja stanu podstawowego ma postać

$$\psi_{l=0,m=0}^{n=1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2 \exp \left( -\frac{Zr}{a_0} \right). \quad (16.20)$$

Jest to funkcja unormowana

$$\int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left( -\frac{2Zr}{a_0} \right) = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{a_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty d\rho \rho^2 e^{-\rho}, \quad (16.21)$$

gdzie  $\rho = 2Zr/a_0$ . Całkę po  $\rho$  najwygodniej policzyć przy pomocy triku

$$\int_0^\infty d\rho \rho^n e^{-\rho} = (-)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty d\rho e^{-\alpha\rho} \Big|_{\alpha=1} = (-)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \frac{1}{\alpha} \Big|_{\alpha=1} = n!. \quad (16.22)$$

Po podstawieniu (16.22) do (16.21) otrzymujemy 1. Obliczmy teraz

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n=0} = \int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r} |\psi_{l=0, m=0}^{n=1}|^2 = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{a_0}{2Z} \right)^2 \int_0^\infty d\rho \rho e^{-\rho} = \frac{Z}{a_0}. \quad (16.23)$$

W tym sensie  $a_0$  jest miarą średniego  $1/r$  w atomie wodoru.