

23 Atom wodoru w zewnętrznych polach

W tym rozdziale najpierw krótko przypomnimy rozwiązanie równania Schrödingera dla ruchu elektronu o masie μ w potencjale Coulomba, a potem omówimy efekty związane z oddziaływaniem atomu z zewnętrznym polem magnetycznym i elektrycznym.

23.1 Spektrum atomu wodoropodobnego

Spektrum atomu wodoropodobnego można znaleźć rozwiązując radialne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (23.1)$$

z potencjałem

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (23.2)$$

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

$$\psi_{lm}^n(r, \theta, \varphi) = u_l^n(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (23.3)$$

gdzie radialna funkcja u zależy jawnie od l i od liczby kwantowej n zwanej *radialną*.

$$n = \nu + 1 + l, \text{ gdzie } \nu = 0, 1, \dots \quad l = 0, 1, \dots \quad (23.4)$$

Ostateczny wzór na energię atomu wodoropodobnego ma postać:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (23.5)$$

gdzie stała $a_0 = 5,29 \times 10^{-9}$ cm jest związana ze średnim promieniem orbity atomu wodoru (promień Bohra). Zauważmy, że n zmienia się od 1, 2 do ∞ . Dla każdego n możliwe są jednak różne wartości ν i l , co daje *degenerację* widma atomu wodoropodobnego. Prześledźmy to na przykładzie kilku pierwszych poziomów

$n = \nu + l + 1$	ν	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	

(23.6)

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

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (23.7)$$

Otrzymane w wyniku urwania szeregu na $u(r)$ wielomiany u_l^n noszą nazwę *wielomianów Laguerre'a*.

Funkcja stanu podstawowego ma postać

$$\psi_{l=0,m=0}^{n=1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (23.8)$$

Pierwszy stan wzbudzony opisywany jest czterema funkcjami falowymi

$$\begin{aligned} \psi_{l=0,m=0}^{n=2} &= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Y_0^0(\theta, \varphi), \\ \psi_{l=1,m=0,\pm 1}^{n=2} &= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Y_1^{0,\pm 1}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (23.9)$$

Są to funkcje ortonormalne.

23.2 Zjawisko Starka

Obliczmy wpływ stałego pola elektrycznego na niezaburzone poziomy atomu wodoru. W przypadku jednorodnego pola skierowanego równoległe do osi z , hamiltonian zaburzający przyjmuje postać

$$\hat{H}' = eEz = eEr \cos\theta = eEr n_z, \quad (23.10)$$

gdzie $e > 0$ (ładunek elektronu wynosi $-e$).

Na podstawie dyskusji zredukowanych elementów macierzowych dla wektora wodzącego \vec{n} wiemy, że diagonalne elementy n_z znikają, co związane jest z faktem, że $\cos\theta$ jest nieparzystą funkcją θ na odcinku $0, \pi$. A zatem w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń efekt stałego pola elektrycznego znika dla stanu podstawowego. Zmiana energii możliwa jest zatem dopiero w drugim rzędzie rachunku zaburzeń i efekt ten nosi nazwę *kwadratowego zjawiska Starka*.

Dla stanów wzbudzonych mamy do czynienia ze zdegenerowanym rachunkiem zaburzeń i efekt rozszczepienia poziomów energetycznych pojawia się już w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń (tzw. *liniowe zjawisko Starka*).

W charakterze przykładu rozpatrzmy pierwszy wzbudzony stan atomu wodoru o $n = 2$, gdzie występuje poczwórna degeneracja ze względu na l i na m . Oznaczmy kolejno niezaburzone stany odpowiadające energii

$$E_2^{(0)} = -\frac{me^2}{8\hbar^2} \quad (23.11)$$

jako

$$\psi_1 = \psi_{l=0,m=0}^{n=2}, \quad \psi_2 = \psi_{l=1,m=-1}^{n=2}, \quad \psi_3 = \psi_{l=1,m=0}^{n=2}, \quad \psi_4 = \psi_{l=1,m=1}^{n=2}.$$

Ponieważ wektor wodzący n_z ma niezerowe elementy macierzowe tylko między stanami o różnych l , \hat{H}' może mieć niezerowe elementy tylko między ψ_1 a $\psi_{2,3,4}$. Dodatkowo,

ponieważ n_z jest składową nieredukowalnego operatora tensorowego o $m = 0$, jedyny niezerowy element \hat{H}' to $H'_{13} = (\psi_1 | \hat{H}' | \psi_3)$ oraz $H'_{31} = H'_{13}$. Widzimy tu w pełnym świetle użyteczność twierdzenia Wignera–Eckarta.

Przypomnijmy, że pierwszą poprawkę do energii w zdegenerowanym rachunku zaburzeń otrzymujemy z wyliczenia wyznacznika, który dla czterech zdegenerowanych poziomów przyjmuje postać:

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & 0 & H'_{13} & 0 \\ 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ H'_{13} & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (23.12)$$

Dodatkowo, ponieważ dla $m = 0$ funkcje kuliste są rzeczywiste, zachodzi $H'_{13} = H'_{13} \equiv h$ i równanie (23.12) przyjmuje postać

$$E_2^{(1)2} (E_2^{(1)2} - h^2) = 0 \quad (23.13)$$

co daje cztery rozwiązania

$$E_2^{(1)} = 0, 0, -h, h. \quad (23.14)$$

Znajdźmy teraz wektory własne do wartości własnej $E_2^{(1)} = 0$:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ h & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = h \begin{bmatrix} c \\ 0 \\ a \\ 0 \end{bmatrix} = 0. \quad (23.15)$$

Rozwiązaniem tego równania jest $c = a = 0$. Niezerowe pozostają b i d , co oznacza, że wektory własne do wartości własnej 0 są kombinacjami liniowymi funkcji ψ_2 i ψ_4 . A zatem rozszczepieniu nie ulegają stany o $l = 1$ i $m = \pm 1$. Wektor własny do $E_2^{(1)} = -h$ znajdujemy rozwiązując równanie

$$\begin{bmatrix} h & 0 & h & 0 \\ 0 & h & 0 & 0 \\ h & 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = h \begin{bmatrix} a + c \\ b \\ a + c \\ d \end{bmatrix} = 0. \quad (23.16)$$

Rozwiązaniem tego równania jest $c = -a$, $b = d = 0$. A zatem stan o energii $E_2^{(0)} - h$ jest kombinacją liniową

$$a(\psi_1 - \psi_3) = a(\psi_{l=0,m=0}^{n=2} - \psi_{l=1,m=0}^{n=2}), \quad (23.17)$$

gdzie a wyznaczamy z warunku unormowania $a = 1/\sqrt{2}$. Funkcję falową stanu o energii $E_2^{(0)} + h$ możemy wyznaczyć z równania analogicznego do (23.16) lub z warunku ortogonalności do stanu (23.17):

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{l=0,m=0}^{n=2} + \psi_{l=1,m=0}^{n=2}). \quad (23.18)$$

O tym, który z tych dwu stanów (23.17,23.18) ma niższą energię decyduje znak h .

Dotychczasowe rozważania prowadziliśmy tylko w oparciu o własności symetrii i twierdzenie Wignera–Eckarta. Pozostaje nam jeszcze do znalezienia wartości liczbowej h . W tym celu wypiszmy jawną postać funkcji falowych:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_{l=0,m=0}^{n=2} = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Y_0^0(\theta, \varphi), \\ \psi_3 &= \psi_{l=1,m=0}^{n=2} = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Y_1^0(\theta, \varphi).\end{aligned}\quad (23.19)$$

Szukany element macierzowy wyraża się wzorem

$$h = eE \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^3 \frac{r}{a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \langle 1, 0 | n_z | 0, 0 \rangle. \quad (23.20)$$

Część kątową znamy z twierdzenia Wignera–Eckarta

$$\langle 1, 0 | n_z | 0, 0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}.$$

Całkę radialną wyliczymy podstawiając $\rho = r/a_0$:

$$\begin{aligned}h &= eE \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 \frac{1}{3} a_0^4 \int_0^\infty d\rho \rho^4 (2 - \rho) \exp(-\rho) \\ &= eE \frac{a_0}{24} (2 - 5) 4! = -3eEa_0.\end{aligned}\quad (23.21)$$

Aby podstawić jednostki, wyrażmy pole E w $n \times V/cm$, pamiętając, że $1 V = 1/300 \sqrt{cm g/s}$:

$$\begin{aligned}h &= -3 \times 4,8 \times 10^{-10} \frac{cm \sqrt{cm g}}{s} \frac{n}{300} \frac{\sqrt{cm g}}{s cm} 5,29 \times 10^{-9} cm \\ &= n \times 0,25 \times 10^{-19} erg = n \times 1,56 \times 10^{-8} eV = 12,48 \times 10^{-6} \frac{1}{cm},\end{aligned}\quad (23.22)$$

gdzie $1/cm$ jest typową jednostką atomową energii ($1eV = 8 \times 10^3 1/cm$). Zatem dla pól rzędu $10^5 V/cm$ efekt Starka daje rozszczepienia rzędu $10^{-4} eV$, a więc cztery rzędy wielkości mniej niż odległość między stanem podstawowym a omawianym poziomem $n = 2$.

23.3 Ruch cząstki w polu elektromagnetycznym

Dotychczas omówiliśmy dość szczegółowo oddziaływanie cząstki naładowanej z zewnętrznym polem elektrycznym. Aby opisać także ruch w polu magnetycznym, musimy skwantować odpowiedni hamiltonian klasyczny

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{r}, t)\right)^2 + qV(\vec{r}, t), \quad (23.23)$$

gdzie q jest ładunkiem cząstki, zaś c prędkością światła. Przypomnijmy, że pola elektryczne i magnetyczne wyrażają się przez potencjały w następujący sposób:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} V, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \quad (23.24)$$

O ile część elektryczna nie przedstawia problemów, to część zawierająca potencjał wektorowy \vec{A} nie daje się prosto skwantować, gdyż potencjał \vec{A} jest funkcją \vec{r} , a \vec{r} nie komutuje z operatorem pędu. Z pomocą przychodzi nam tu postulat, aby kwantowy operator Hamiltona był hermitowski. Wówczas

$$\begin{aligned} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 &\rightarrow \hat{p}^2 + \frac{q^2}{c^2} \hat{A}^2 - \frac{q}{c} (\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) \\ &= -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 + \frac{q^2}{c^2} \vec{A}^2 + i \frac{q\hbar}{c} \left((\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + 2\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right). \end{aligned} \quad (23.25)$$

Stąd

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + i \frac{q\hbar}{2mc} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + i \frac{q\hbar}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + qV. \quad (23.26)$$

23.3.1 Efekt Zeemana

Poddanie atomu wodoru działaniu stałego pola magnetycznego powoduje zmiany energii stanów związanych. Spróbujemy obliczyć tę zmianę w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. W tym celu jako zaburzenie przyjmiemy tylko liniową w \vec{A} część (23.26):

$$\hat{H}' = -i \frac{e\hbar}{2mc} \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + 2\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right], \quad (23.27)$$

gdzie za ładunek q przyjęliśmy ładunek elektronu

$$q = -e, \quad e > 0.$$

Stałe pole magnetyczne \vec{B} opisywane jest potencjałem

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (23.28)$$

Rzeczywiście

$$B_i = \left(\vec{\nabla} \times \vec{A} \right)_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \partial_j \epsilon_{klm} B_l r_m = \frac{1}{2} B_l (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \delta_{jm} = B_i.$$

Ponieważ

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{2} \epsilon_{klm} B_l \partial_k r_m = 0,$$

we wzorze (23.27) pozostaje tylko drugi człon:

$$2\vec{A} \cdot \vec{\nabla} = \frac{i}{\hbar} \left(\vec{B} \times \vec{r} \right) \cdot \hat{p} = \frac{i}{\hbar} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \hat{p}) = \frac{i}{\hbar} \vec{B} \cdot \hat{L}.$$

A zatem zaburzenie przyjmuje postać

$$\hat{H}' = \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} \vec{B} \cdot \hat{L}. \quad (23.29)$$

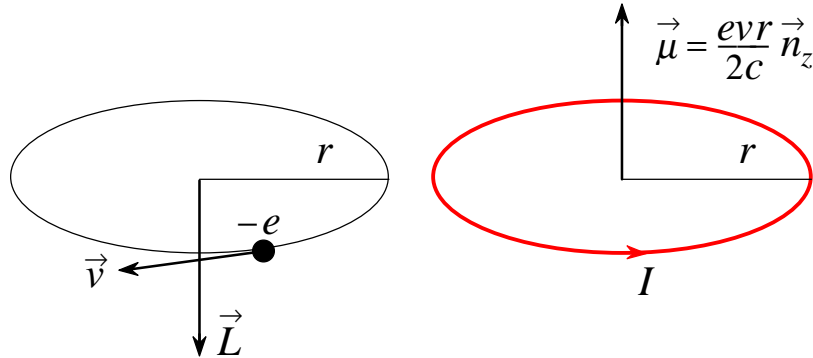
Wielkość

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,27 \times 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{Gs}} = 9.2740154 \times 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} = 5.78838263 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}} \quad (23.30)$$

nazywamy *magnetonem Bohra*.

Otrzymany powyżej hamiltonian ma ścisły związek z klasycznym ruchem elektronu o ładunku $-e$ z prędkością v po orbicie kołowej o promieniu r wokół ciężkiego jądra. W każdej chwili czasowej układ proton-elektron tworzą dipol; jednakże uśredniony po czasie moment dipolowy tego układu jest równy zero. Natomiast uśrednione pole magnetyczne pochodzące od *pętli prądowej elektronu* jest różne od zera (pamiętajmy, że prąd jako obiekt „inżynierski” płynie w kierunku przeciwnym do ruchu elektronu). Natężenie prądu generowane przez ruch elektronu to ilość ładunku, która przepływa przez dany punkt orbity w ciągu sekundy. Elektron w ciągu sekundy wykonuje $v/2\pi r$ obrotów, zatem

$$I = \frac{ev}{2\pi r}. \quad (23.31)$$



Rysunek 1: Moment magnetyczny elektronu poruszającego się po orbicie kołowej.

Pętla z prądem o powierzchni S generuje pole magnetyczne \vec{B} , które z dużych odległości wygląda jak pole dipola magnetycznego o momencie dipolowym $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} \vec{S}, \quad (23.32)$$

gdzie \vec{S} jest skierowanym elementem powierzchni, przy czym jego kierunek i zwrot względem kierunku prądu wyznacza *reguła śruby prawoskrętnej*. W rozpatrywanym przez nas przypadku $S = \pi r^2$ i

$$\mu = \frac{evr}{2c} = \frac{e}{2mc} mvr = \frac{e}{2mc} L, \quad (23.33)$$

gdzie L jest wartością momentu pędu elektronu. Ponieważ elektron porusza się w kierunku przeciwnym niż prąd, związek (23.33) możemy zapisać wektorowo

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\vec{L}. \quad (23.34)$$

Zwróćmy uwagę, że $-e$ jest ładunkiem elektronu. Zatem wzór (23.29) możemy przepisać ogólnie

$$\hat{H}' = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}, \quad (23.35)$$

gdzie $\vec{\mu}$ jest *operatorem* momentu magnetycznego cząstki, a \hat{H}' ma interpretację *operatora* energii oddziaływania momentu dipolowego z polem magnetycznym \vec{B} .

Dla pola \vec{B} skierowanego wzdłuż osi z element macierzowy między stanami ψ_{nlm} jest bardzo prosty do obliczenia

$$\langle n, l, m | \hat{H}' | n, l, m \rangle = m\mu_B B, \quad (23.36)$$

gdzie $m\mu_B$ jest momentem magnetycznym atomu w stanie $|n, l, m\rangle$. Widzimy zatem, że poziomy energetyczne atomu wodoru ulegają rozszczepieniu w stopniu proporcjonalnym do B i m .

Zjawisko Zeemana komplikuje się w przypadku uwzględnienia spinu elektronu.