12 Atom wodoru

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

Spektrum atomu wodoropodobnego można znaleźć rozwiązując radialne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(V(r)-E\right)+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=0 \tag{12.1}$$

z potencjałem

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{r} \tag{12.2}$$

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

$$\psi^n_{lm}(r,\theta,\varphi)=u^n_l(r)Y^m_l(\theta,\varphi), \tag{12.3}$$

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

Aby rozwiązać równanie (12.1) wprowadźmy nową zmienną

$$\rho=\frac{\sqrt{8\mu\,|E|}}{\hbar}r \tag{12.4}$$

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

$$\lambda=\frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2\,|E|}}. \tag{12.5}$$

Przy takich oznaczeniach równanie (12.1) przyjmuje postać

$$u''+\frac{2}{\rho}u'+\left[\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u=0. \tag{12.6}$$

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

Asymptotycznie równanie (12.6) redukuje się do

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

co daje

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

Zatem rozwiązania szukamy w postaci

$$u(\rho)=F(\rho)e^{-\rho/2}. \tag{12.7}$$

Równanie na $F(\rho)$ przyjmuje postać

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) F' + \left[\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] F = 0. \tag{12.8}$$

Rozwiązania szukamy w postaci szeregu

$$F(\rho) = \rho^s \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu. \tag{12.9}$$

Równanie charakterystyczne na s ma postać

$$s(s+1) - l(l+1) = 0, \tag{12.10}$$

co daje dwa możliwe rozwiązania

$$s = l \qquad \text{i} \qquad l = -(l+1). \tag{12.11}$$

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

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + 1 + l - \lambda}{(\nu+1)(\nu + 2l + 2)} a_\nu. \tag{12.12}$$

Dla dużych ν 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^ρ. Aby całe rozwiązanie (12.7) było skończone w $\rho = \infty$ musimy urwać szereg we wzorze (12.9) żądając aby dla jakiegoś ν_0

$$\lambda = \nu_0 + 1 + l. \tag{12.13}$$

Oznaczjąc

$$n = \nu_0 + 1 + l \tag{12.14}$$

otrzymujemy ostateczny wzór na energię atomu wodoropodobnego:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2 Z^2}{2 a_0 n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \tag{12.15}$$

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 ∞.