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

$$\psi_{lm}^n(r,\theta,\varphi)=u_l^n(r)Y_l^m(\theta,\varphi), \tag{12.3}$$

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

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

Oznaczając

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

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 ∞. Dla każdego n możliwe są jednak różne wartości ν_0 i l, co daje *degenerację* widma atomu wodoropodobnego. Prześledźmy to na przykładzie kilku pierwszych poziomów

$n = \nu_0 + l + 1$	ν_0	l	degeneracja $2l+1$	*nazwa*	degeneracja całkowita
1	0	0	1	$1s$	1
2	0	1	3	$2p$	
	1	0	1	$2s$	4
3	0	2	5	$3d$	
	1	1	3	$3p$	
	2	0	1	$3s$	9

(12.16)

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

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \tag{12.17}$$

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

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1,112 \times 10^{-54}}{9,1091 \times 10^{-28} \times 2,3 \times 10^{-19}} \left[\frac{\mathrm{g^2cm^4}}{\mathrm{s^2g}} \frac{\mathrm{s^2}}{\mathrm{cm^3g}}\right] \\ &= 5,29 \times 10^{-9}\,[\mathrm{cm}] \end{aligned} \tag{12.18}$$

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

$$E_1 = -\frac{1}{2}\frac{2,3 \times 10^{-19}}{5,29 \times 10^{-9}}\,[\mathrm{erg}] = -0,217 \times 10^{-10}\,[\mathrm{erg}] = -13,6\,[\mathrm{eV}]\,, \tag{12.19}$$

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

Funkcja stanu podstawowego ma postać

$$\psi^{n=1}_{l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \tag{12.20}$$

Jest to funkcja unormowana

$$\int d\Omega \int_0^\infty dr\, r^2 \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty d\rho\, \rho^2 e^{-\rho}, \tag{12.21}$$

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

$$\int_0^\infty d\rho\, \rho^n e^{-\rho} = (-)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty d\rho\, e^{-\alpha\rho}\Bigg|_{\alpha=1} = (-)^n\, \frac{d^n}{d\alpha^n}\frac{1}{\alpha}\Bigg|_{\alpha=1} = n!. \tag{12.22}$$

Po podstawieniu (12.22) do (12.21) otrzymujemy 1. Obliczmy teraz

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n=0} = \int d\Omega \int\limits_0^\infty dr\, r^2 \frac{1}{r} \left|\psi^{n=1}_{l=0,m=0}\right|^2 = 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^2 \int\limits_0^\infty d\rho\, \rho e^{-\rho} = \frac{Z}{a_0}. \tag{12.23}$$

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

12.1 Dodatek: wielomiany Laguerre'a

Otrzymane w wyniku urwania szeregu (12.9) wielomiany noszą nazwę *wielomianów Laguerre'a*, które definiuje się jako

$$F(\rho) = \rho^l L(\rho). \tag{12.24}$$

Równianie (12.8)

$$F'' + F' + \left[\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] F = 0 \tag{12.25}$$

przyjmuje postać

$$\rho L'' + \left[2(l+1) - \rho\right] L' + (\lambda - (l+1))L = 0. \tag{12.26}$$

Jest to tzw. *stowarzyszone równanie Legendre'a*, które w literaturze matematycznej przyjmuje postać

$$\rho L_n^{k\,\prime\prime} + \left[k + 1 - \rho\right] L_k^{k\,\prime} + n L_k^n = 0. \tag{12.27}$$

Ja widać

$$k = 2l + 1,\ n = \lambda - (l+1) = \nu_0. \tag{12.28}$$

Szczególne równanie z $k = 0$nazywa się *równaniem Laguerra.*

Wzór Rodriguessa dla stowarzyszonych wielomianów Laguerra przyjmuje postać

$$L_n^k = \frac{1}{n!} e^{\rho} \rho^{-k} \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-\rho} \rho^{n+k}\right).$$

Są one znormalizowane w następujący sposób

$$\int\limits_0^\infty d\rho\, e^{-\rho} \rho^k L_n^k(\rho) L_m^k(\rho) = \frac{(n+k)!}{n!} \delta_{nm}. \tag{12.29}$$

12.2 Znormalizowane funkcje atomu wodoru

Poniżej podajemy znormalizowane funkcje falowe atomu wodoru $\psi^n_{lm}(r,\theta,\varphi)$ w zmiennej $\rho = r/a_0$. Dla atomu wodoropopdobnego należy zamienić $a_0 \to a_0/Z$.

$$
\begin{aligned}
\psi^1_{00} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\frac{1}{a_0}e^{-\rho} \\
\psi^2_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a_0}}\frac{1}{4a_0}\left(2-\rho\right)\, e^{-\rho/2} \\
\psi^2_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a_0}}\frac{1}{4a_0}\rho\, e^{-\rho/2}\cos\theta \\
\psi^2_{1\pm1} &= \mp\frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\frac{1}{8a_0}\rho\, e^{-\rho/2}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \\
\psi^3_{00} &= \frac{1}{\sqrt{3\pi a_0}}\frac{1}{81a_0}\left(27-18\rho+2\rho^2\right)\, e^{-\rho/2} \\
\psi^3_{10} &= \frac{1}{\sqrt{3\pi a_0}}\frac{1}{81a_0}\left(6-\rho\right)\rho\, e^{-\rho/3}\cos\theta \\
\psi^3_{1\pm1} &= \mp\frac{1}{\sqrt{3\pi a_0}}\frac{1}{81a_0}\left(6-\rho\right)\rho\, e^{-\rho/3}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \\
\psi^3_{20} &= \frac{1}{\sqrt{3\pi a_0}}\frac{1}{81a_0}\left(6-\rho\right)\rho\, e^{-\rho/3}\cos\theta \\
\psi^3_{2\pm1} &= \mp\frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\frac{1}{81a_0}\rho^2\, e^{-\rho/3}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\
\psi^3_{2\pm2} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0}}\frac{1}{162a_0}\rho^2\, e^{-\rho/3}\sin^2\theta e^{\pm i\varphi}
\end{aligned}
$$