

9. predavanje

Vladimir Dananić

28. studenoga 2011.

- 1 Dvočestični sustavi. Vodikov atom i vodikoliki atomi.
 - Vodikov atom
- 2 Zadatci

Dvočestični sustavi

Vodikov je atom vezano stanje elektrona i protona. Općenito se umjesto protona može uzeti svaka jezgra naboja Ze , u kojoj uz protone imamo i neutrone. Jezgru naboja Ze i mase M smatrat ćemo točkastom česticom, kao i sam elektron naboja $-e$ i mase m . Tada govorimo o vodikoliku atomu. Vodikaliki atom je, dakle, dvočestični sustav koji ima vezana stanja. Za takav je sustav moguće egzaktno riješiti stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu, ako pod egzaktnošću mislimo na izračun energijskoga spektra i pripadajućih valnih funkcija s po volji velikom preciznošću. Općenito je ukupna energija dvočestičnoga sustava jednaka zbroju pojedinačnih energija. Pojedinačne se energije sastoje od kinetičkih energija, vanjskih potencijalnih energija i međusobne, unutarnje, potencijalne energije. To možemo zapisati u obliku sljedeće jednadžbe:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (1)$$

U ovoj su jednadžbi \vec{r}_1, \vec{r}_2 vektori položaja čestice "1" odnosno "2", a \vec{p}_1, \vec{p}_2

Dvočestični sustavi

su njihove količine gibanja. Potencijalne energije V_1 i V_2 opisuju djelovanje vanjskih sila na česticu "1", odnosno "2". Naprimjer, vanjske sile mogu imati podrijetlo u vanjskom električnom ili magnetskom polju. Za sada ćemo pretpostaviti da te sile ne postoje, odnosno da vrijedi $V_1 = V_2 = 0$. Unutarnja potencijalna energija $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ ovisi samo o razlici položaja dviju čestica. Ta činjenica odražava 3. Newtonov zakon. U klasičnoj fizici to znači da je ukupna količina gibanja $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ očuvana. U kvantnoj mehanici očuvanost određene veličine znači da operator, koji pripisujemo toj veličini, mora komutirati s hamiltonijanom. I zaista vrijedi $[H, \vec{P}] = [V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \vec{P}] = 0$. Sada još moramo ustanoviti da i klasična definicija položaja središta mase $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ "pripada" operatoru ukupne količine gibanja u smislu komutacijskoga pravila $[P_i, R_j] = -i\hbar\delta_{ij}$. I to vrijedi. No, mi imamo i unutarnju, relativnu, koordinatu položaja $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Operator \vec{r} mora komutirati s operatorom ukupne količine gibanja \vec{P} , da bismo mogli "razvezati" unutarnje gibanje od gibanja sustava kao cjeline. Lako je provjeriti da vrijedi komutacijsko pravilo $[P_i, r_j] = 0$.

Dvočestični sustavi

Prestaje nam još odrediti unutarnju, relativnu, količinu gibanja \vec{q} tako da vrijede komutacijska pravila $[q_i, R_j] = 0$ i $[q_i, r_j] = -i\hbar\delta_{ij}$. Iz tih uvjeta dobijemo $\vec{q} = \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{p}_1 - \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{p}_2$. Time smo u potpunosti razdvojili gibanje središta mase sustava od njegova unutarnjeg gibanja. Izrazimo li položaje \vec{r}_1, \vec{r}_2 i količine gibanja \vec{p}_1, \vec{p}_2 s pomoću \vec{R}, \vec{r} i \vec{P}, \vec{q} dobivamo:

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= \vec{R} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{r}, & \vec{r}_2 &= \vec{R} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{r} \\ \vec{p}_1 &= \frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{P} + \vec{q}, & \vec{p}_2 &= \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{P} - \vec{q}\end{aligned}\quad (2)$$

Uvrštavanjem izraza (2) u jednadžbu (1) za hamiltonijan dvočestičnoga sustava dobijemo:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{q}^2}{2\mu} + V(\vec{r})\quad (3)$$

U jednadžbi (3) $M = m_1 + m_2$ očito predstavlja ukupnu masu sustava, a $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ predstavlja tzv. reduciranu masu, koja “pripada” unutarnjem gibanju sustava.

Dvočestični sustavi

Stacionarna Schrödingerova jednadžba $H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ ima rješenje oblika $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi_u(\vec{r})$. Valni vektor \vec{k} opisuje slobodno gibanje sustava kao cjeline. Tomu gibanju pripada dio ukupne energije jednak $\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M}$. To znači da je $E = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} + E_u$, gdje je E_u dio ukupne energije koji pripada unutarnjem gibanju sustava. Upravo nam je taj dio energije najzanimljiviji. To je gibanje opisano dijelom $\Psi_u(\vec{r})$ valne funkcije cijeloga sustava $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$. Za valnu funkciju $\Psi_u(\vec{r})$ imamo stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_u(\vec{r}) = E_u\Psi_u(\vec{r}) \quad (4)$$

gdje je $\vec{\nabla}$ operator deriviranja po vektoru \vec{r} . Jednadžba (4) očito ima oblik Schrödingerove jednadžbe za jednu česticu mase μ u polju potencijalne energije $V(\vec{r})$. Posebno ako potencijalna energija ovisi samo u udaljenosti između čestica, $V(\vec{r}) \equiv V(r)$, jednadžba (4) ima blik jednadžbe za jednu česticu u centralnosimetričnom polju potencijalne energije $V(r)$.

Dvočestični sustavi

Stacionarna Schrödingerova jednadžba u trodimenzijskom centralnosimetričnom polju potencijalne energije ima sljedeći oblik:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (5)$$

Jednadžbu (5) možemo rastaviti na radijalni i kutni dio, tj. valnu funkciju $\Psi(r, \theta, \phi)$ možemo prikazati kao umnožak funkcije $R(r)$, koja ovisi samo o r , i funkcije $Y_l^m(\theta, \phi)$ koja ovisi o polarnom kutu θ i azimutnom kutu ϕ . Funkcija $Y_l^m(\theta, \phi)$ zove se kuglina funkcija. Kuglina je funkcija vlastita funkcija operatora L_z , s vlastitom vrijednošću m i operatora \vec{L}^2 s vlastitom vrijednošću $\hbar^2 l(l+1)$. Pri tome vrijedi $l = 0, 1, 2, \dots$ i $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Radijalna funkcija $R(r)$ tada zadovoljava jednadžbu:

$$R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R(r) = 0 \quad (6)$$

Kugline funkcije

Konkretne izraze za kugline funkcije $Y_l^m(\theta, \phi)$ možemo dobiti vrlo jednostavno, tako što iz algebarskih svojstava operatora kutne količine znamo da mora vrijediti $L_+ Y_l^l(\theta, \phi) = 0$ i da se sve ostale kugline funkcije, za zadani l , mogu dobiti uzastopnim djelovanjem operatora L_- na kuglinu funkciju $Y_l^l(\theta, \phi)$. Potpuno ravnopravno tomu možemo postaviti $L_- Y_{-l}^{-l}(\theta, \phi) = 0$, a ostale funkcije, za zadani l , tada dobijemo uzastopnim djelovanjem operatora L_+ na kuglinu funkciju $Y_{-l}^{-l}(\theta, \phi)$. Imamo, dakle, dva ravnopravna jednostavna načina kako izračunati kugline funkcije za zadani $l = 0, 1, 2, \dots$. Potrebno je samo operatore L_- i L_+ , izraziti s pomoću diferencijalnih operatora po kutevima θ, ϕ . Razumije se da još moramo uzeti u obzir jednadžbu $L_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$. S malo truda može se pokazati da operatori L_z, L_{\pm} imaju sljedeći oblik:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (7)$$

Kugline funkcije

Jednadžba $L_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi)$ očito ima rješenje oblika $Y_l^m(\theta, \phi) = e^{im\phi} F_{l,m}(\theta)$, gdje je $F_{l,m}(\theta)$ određena funkcija polarnoga kuta θ . Jednadžba $L_+ Y_l^l(\theta, \phi) = 0$ tada ima sljedeći oblik:

$$F'_{l,l}(\theta) - l \cot \theta F_{l,l}(\theta) = 0 \quad (8)$$

Budući da je jednadžba (8) linearna homogena diferencijalna jednadžba **prvoga reda**, možemo ju jednostavno integrirati tako da ju prepíšemo u sljedećem obliku:

$$\frac{d}{d\theta} \ln F_{l,l}(\theta) = \frac{d}{d\theta} \ln(\sin \theta)^l \quad (9)$$

Jednadžba (9) ima rješenje oblika:

$$F_{l,l}(\theta) = N_{l,l}(\sin \theta)^l \quad (10)$$

Konstantu $N_{l,l}$ možemo odrediti iz uvjeta normalizacije

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi |Y_{l,l}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta = 1.$$

Kugline funkcije

Dobivamo

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi |Y_{l,l}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta &= 2\pi |N_{l,l}|^2 \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l} \sin \theta d\theta = \\
 &= 2\pi |N_{l,l}|^2 \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^l dx = 4\pi |N_{l,l}|^2 \int_0^1 (1-x^2)^l dx = \\
 &= 4\pi |N_{l,l}|^2 \sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{l}{k} \int_0^1 x^{2k} dx = 4\pi |N_{l,l}|^2 \sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{l}{k} \frac{1}{2k+1} = \\
 &= 1
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Iz ove jednadžbe možemo izračunati normalizacijsku konstantu $N_{l,l}$ za zadani l . Može se pokazati da vrijedi:

$$N_{l,l} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)!!}{2^l l!}}
 \tag{12}$$

Kugline funkcije

Iz jednadžbe $L_- Y_l^m = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_l^{m-1}$ dobivamo $Y_l^{m-1} = \frac{1}{\sqrt{2l}} L_- Y_l^m$ itd. Kugline nam funkcije daju kutnu razdiobu gustoće vjerojatnosti nalaženja čestice u okolini određene točke u prostoru za svaki centralnosimetrični potencijal $V(r)$. Za stanje s $l = 0$ kuglina funkcija ne ovisi o kutovima θ, ϕ , pa je to stanje sferno simetrično. Centrifugalna barijera za to stanje iščezava, pa zato možemo očekivati da će stanje najniže energije—osnovno stanje—imati upravo $l = 0$. Ostala će stanja, za $l = 1, 2, \dots$, biti degenerirana, tj. za jednu energiju imat ćemo (barem) $2l + 1$ valnih funkcija. U atomskoj je fizici uobičajeno stanje s $l = 0$ označiti kao s -stanje, s $l = 1$ kao p -stanje, $l = 2$ kao d -stanje itd.

Vodikov atom

Energijski spektar vodikova atoma, za koji je $V(r) = -k\frac{e^2}{r}$, dobit ćemo iz radijalnoga dijela Schrödingerove jednadžbe:

$$R''(r) + \frac{2}{r}R'(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + k\frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (13)$$

Ovu ćemo jednadžbu prevesti u bezdimenzijski oblik tako što uvodimo bezdimenzijsku varijablu $\rho = \frac{\mu k e^2}{\hbar^2} r$ i bezdimenzijsku "energiju" $\lambda = \frac{\hbar^2}{\mu k^2 e^4} E$. Dobivamo:

$$R''(\rho) + \frac{2}{\rho}R'(\rho) + \left[2\lambda - \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (14)$$

Funkcija $R(\rho)$ mora trnuti za $\rho \rightarrow +\infty$, a to je moguće samo ako je $\lambda < 0$. To znači da je energija vezanoga stanja negativna.

Vodikov atom

Isto tako očekujemo da će radialna funkcija imati regularno ponašanje za $\rho \rightarrow 0$. Taj uvjet nam povlači da za male ρ funkcija $R(\rho) \propto \rho^l$. Uvrstimo u jednadžbu (14) $R(\rho) = \rho^l e^{-\sqrt{-2\lambda}\rho} F(\rho)$. Tada za funkciju $F(\rho)$ dobivamo jednadžbu:

$$\rho F'' + \left(2(l+1) - 2\sqrt{-2\lambda}\rho\right) F' + 2\left(1 - \sqrt{-2\lambda}(l+1)\right) F = 0 \quad (15)$$

Jednadžba se (15) može riješiti s pomoću konfluentne hipergeometrijske funkcije $F(a; b; z)$ koja zadovoljava jednadžbu:

$$zF'' + (b-z)F' - aF = 0 \quad (16)$$

Naime, stavimo $b = \frac{2(l+1)}{\sqrt{2\sqrt{-2\lambda}}}$, $a = \frac{(l+1)\sqrt{-2\lambda}-1}{\sqrt{-2\lambda}}$, $z = \sqrt{2\sqrt{-2\lambda}}\rho$ u hipergeometrijsku jednadžbu i dobit ćemo jednadžbu (15).

Zadatci

- 1 Dokažite da vrijedi jednačba (12).
- 2 Izračunajte kugline funkcije za p stanje.
- 3 Izračunajte energijski spektar vodikova atoma iz jednačbe (15).
- 4 Izračunajte sve vlastite funkcije koje pripadaju prvom pobuđenom stanju vodikova atoma.