

Rozdział 14

Stany stacjonarne w potencjale centralnym

14.1 Postawienie problemu

14.1.1 Przypomnienie klasycznego problemu Keplera

Rozważmy cząstkę o masie μ poruszającą się w pewnym polu, przy czym (przynajmniej na razie) nie precyzujemy charakteru tego Oddziaływania. Założymy, że centrum pola jest umieszczone w środku układu współrzędnych. Energia potencjalna cząstki jest dana pewną funkcją $V = V(r)$, zależną jedynie od odległości cząstki od centrum pola. Mówimy, że cząstka porusza się w polu o potencjale centralnym. Na cząstkę działa siła

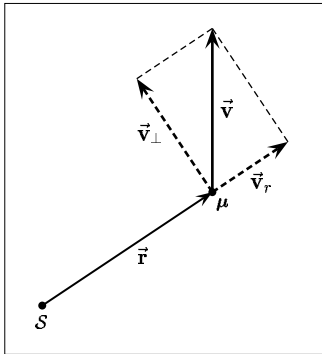
$$\vec{F} = -\text{grad } V(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (14.1)$$

Siła jest więc zawsze radialna. Wobec tego moment pędu cząstki względem centrum

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \text{const.} \quad (14.2)$$

jest stała ruchu. W konsekwencji ruch cząstki zachodzi w jednej płaszczyźnie (jest płaski). Dowody tych stwierdzeń można znaleźć w podręcznikach mechaniki klasycznej.

Cząstka jest w punkcie \vec{r} względem centrum siły S i ma prędkość \vec{v} . Prędkość cząstki można rozłożyć na składowe radialną i składową styczną (prostopadłą do \vec{r}) związaną z wartością momentu pędu



$$v_r = \frac{dr}{dt}, \quad |\vec{v}_\perp| = \frac{|\vec{L}|}{\mu r}. \quad (14.3)$$

Całkowita energia cząstki to

$$E = \frac{\mu}{2} \vec{v}^2 + V(r) = \frac{\mu}{2} (v_r^2 + \vec{v}_\perp^2) + V(r). \quad (14.4)$$

Eliminując $|\vec{v}_\perp|$, energię wyrażamy przez

$$E = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (14.5)$$

Rys. 14.1: Rozkład prędkości cząstki.

Wobec tego klasyczny hamiltonian cząstki w polu $V(r)$ ma postać

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (14.6)$$

gdzie pęd radialny $p_r = \mu dr/dt$ jest pędem kanonicznie sprzężonym ze współrzędną r . Moment pędu $\vec{\mathcal{L}}$ może zostać wyrażony poprzez zmienne (r, θ, φ) oraz kanonicznie sprzężone pędy $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$. Z mechaniki klasycznej wiadomo, że

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2. \quad (14.7)$$

Zwróćmy jeszcze uwagę, że w hamiltonianie \hat{H} danym równaniem (14.6) rozdzieliliśmy energię kinetyczną na dwa człony, człon radialny i "obrotowy". Wynika to stąd, że przyjęliśmy potencjał niezależny od kątów. Kąty i pędy z nimi sprzężone "siedzą" wyłącznie w $\vec{\mathcal{L}}^2$. Gdyby interesowała nas tylko ewolucja r , to ponieważ $\vec{\mathcal{L}} = \text{const}$, hamiltonian \mathcal{H} jest wyłącznie funkcją zmiennych radialnych. Wówczas z równań Hamiltona

$$\frac{d}{dt} p_r = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{\mu r^3} - \frac{dV(r)}{dr}. \quad (14.8)$$

Jest to praktycznie problem jednowymiarowy z efektywnym potencjałem

$$V_{eff}(r) = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (14.9)$$

gdzie pierwszy człon to tzw. człon "odśrodkowy". Rozwiązanie problemu ruchu cząstki w polu centralnym jest dokładnie omawiane w trakcie kursu mechaniki klasycznej. W przypadku potencjału grawitacyjnego $V(r) \propto 1/r$ uzyskujemy wtedy dobrze znane zagadnienie Keplera opisujące np. ruch planet wokół gwiazdy centralnej.

14.1.2 Hamiltonian kwantowo-mechaniczny

Odwołując się do analogii klasycznej rozważymy teraz kwantowo-mechaniczny odpowiednik problemu ruchu cząstki w polu o potencjale centralnym. Hamiltonian cząstki poruszającej się w polu centralnym (na mocy zasady odpowiedniości) będzie więc w reprezentacji położeniowej mieć postać

$$\hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r). \quad (14.10)$$

gdzie laplasjan ∇^2 i $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ wyrażone są we współrzędnych kartezjańskich (tak jak tego wymaga zasada odpowiedniości).

Będziemy szukać rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera, czyli stanów własnych hamiltonianu (14.10). Szukamy więc rozwiązań równania

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (14.11)$$

Ponieważ potencjał $V(r)$ ma symetrię sferyczną, bardziej pożyteczne są współrzędne sferyczne. Laplasjan we współrzędnych sferycznych ma postać (dla dowolnej funkcji $\Phi = \Phi(r, \theta, \varphi)$)

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (14.12)$$

Występują tu czynniki r^{-2} , więc przypadek gdy $r = 0$ trzeba analizować szczególnie uważnie. Na podstawie przedstawionych w poprzednich rozdziałach rozważań o orbitalnym momencie pędu

wiemy, że operator \vec{L}^2 w reprezentacji położeniowej i we współrzędnych sferycznych wyraża się wzorem

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (14.13)$$

Porównując laplasjan (14.12) i całkowity moment pędu (14.13) dostajemy

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \Phi. \quad (14.14)$$

co możemy wykorzystać w hamiltonianie, po lewej stronie równania (14.11). Po uporządkowaniu, hamiltonian cząstki o masie μ w polu siły centralnej ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (14.15)$$

Celem naszym jest teraz rozwiązanie stacjonarnego równania Schrödingera, czyli zagadnienia własnego

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (14.16)$$

we współrzędnych sferycznych.

14.2 Separacja zmiennych

14.2.1 Zależność kątowna funkcji własnych

Wiemy, że trzy składowe operatora momentu pędu działają jedynie na zmienne kątowe. W konsekwencji komutują one ze wszystkimi operatorami działającymi na zmienną radialną. Wobec tego z postaci hamiltonianu (14.15) wynika, że

$$[\hat{H}, \vec{L}] = 0, \quad (14.17)$$

Przemienność hamiltonianu i składowych L_k jest odbiciem faktu, że hamiltonian jest niezmienny względem obrotów. Oczywiście H komutuje również z \vec{L}^2 . Mimo, że L_x, L_y, L_z są stałymi ruchu (bo komutują z H), to jednak nie komutują między sobą. Jako zupełny zbiór komutujących obserwabli wybieramy \hat{H}, \vec{L}^2 oraz L_3 . Operatory te określają wspólne stany własne. Mamy zatem do rozwiązania zagadnienia

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (14.18a)$$

$$\vec{L}^2 \Psi(\vec{r}) = \hbar^2 l(l+1) \Psi(\vec{r}), \quad (14.18b)$$

$$\vec{L}_3 \Psi(\vec{r}) = \hbar m \Psi(\vec{r}). \quad (14.18c)$$

Wiemy już, że harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 . Możemy więc napisać

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.19a)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (14.19b)$$

Hamiltonian (14.15) można zapisać także jako

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}, \quad \text{gdzie} \quad \hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r). \quad (14.20)$$

Wtedy stacjonarne równanie Schrödingera (14.16) ma postać

$$\left(\hat{H}_r + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} \right) \Psi = E\Psi, \quad \text{lub} \quad 2\mu r^2 (\hat{H}_r - E) \Psi = -\vec{L}^2 \Psi, \quad (14.21)$$

przy czym lewa strona ostatniego równania zależy jedynie od zmiennej radialnej, a prawa od zmiennych kątowych. Wobec tego funkcja falowa ulega faktoryzacji na część radialną i kątową

$$\Psi = \Psi(\vec{r})\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.22)$$

ponieważ wiadomo jakie są funkcje kątowe - funkcje własne \vec{L}^2 oraz L_3 . Przy takim założeniu widzimy, że automatycznie spełnione są równania (14.18b) i (14.18c). Zatem zależność kątowa funkcji własnych hamiltonianu cząstki o masie μ w polu sił centralnych jest znana. Pozostaje rozważenie równania (14.18a), to jest

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (14.23)$$

Z równania tego poszukiwać będziemy zależności od zmiennej radialnej, a więc radialnej funkcji falowej $R(r)$. Zależność kątowa jest bowiem w pełni zawarta w harmonikach sferycznych.

14.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Rozważamy więc równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r), \quad (14.24)$$

gdzie szukana funkcja falowa jest postaci danej w równaniu (14.22). Podstawiając ją do wzoru (14.24) pamiętamy, jak operator \vec{L}^2 działa na harmoniki sferyczne (por. (14.19a)). Operacje różniczkowania względem zmiennej radialnej nie wpływają na harmoniki sferyczne, które po prostu się skracają. A zatem łatwo otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)R}{2\mu r^2} + V(r)R = ER(r), \quad (14.25)$$

co stanowi radialne równanie Schrödingera. Użyliśmy w nim zwykłych pochodnych, a nie cząstkowych, bo funkcja $R(r)$ jest zależna tylko od jednej zmiennej. Jak już wspominaliśmy, trzeba uważnie przeanalizować zachowanie funkcji $R(r)$ w otoczeniu punktu $r = 0$. Podkreślmy także, że w równaniu radialnym (14.25) liczba kwantowa l jest parametrem, wobec tego w przestrzeni rozwiązań wydzielone są podprzestrzenie o ustalonym l . Co więcej, dla każdego l mamy $(2l+1)$ możliwych wartości liczby magnetycznej m , która w (14.25) jawnie nie występuje.

Oczekujemy zatem, że energie - wartości własne hamiltonianu zależą od orbitalnej liczby kwantowej l , a także od pewnej innej liczby kwantowej, którą oznaczmy na razie przez α . Podobną zależność wykazywać więc będą także funkcje $R(r)$. Dlatego piszemy

$$R(r) = R_{\alpha l}(r). \quad (14.26)$$

Oczywiście sens liczby α pozostaje do ustalenia. Zgodnie z powyższym, równanie (14.25) można zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} R_{\alpha l}(r). \quad (14.27)$$

Człon różniczkowy w (14.27) można uprościć przyjmując funkcję radialną w postaci

$$R_{\alpha l}(r) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r). \quad (14.28)$$

Wówczas, po wykonaniu różniczkowania, dostajemy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{\alpha l}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) \right) \right] = \frac{1}{r} \frac{d^2 u_{\alpha l}}{dr^2}. \quad (14.29)$$

Wykorzystując tę zależność w równaniu (14.27) dostajemy równanie radialne dla funkcji $u_{\alpha l}(r)$. Skracając czynnik r^{-1} , otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (14.30)$$

Zaś przy uwzględnieniu dokonanych podstawień, pełna funkcja własna ma postać

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.31)$$

jest więc numerowana przez trzy liczby kwantowe α, l, m . Liczby l i m są znane, natomiast liczbę α należy znaleźć.

Zauważmy, że równanie radialne (14.30) możemy zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \right] \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (14.32)$$

gdzie

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (14.33)$$

jest to więc równanie jednowymiarowe dla potencjału efektywnego V_{eff} (ale $r \geq 0$). Zwróćmy jeszcze uwagę, że

$$-\nabla \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} \nabla \left(\frac{1}{r^2} \right) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^3} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (14.34)$$

Zatem przyczynek członu $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$ do potencjału ma charakter odpychający, "centryfugalny".

14.2.3 Zachowanie się funkcji radialnych w $r = 0$

Należy zbadać zachowanie się funkcji $R(r)$ w otoczeniu $r = 0$. Rozważmy małą kulkę w otoczeniu punktu $r = 0$. Oczekujemy, że strumień prawdopodobieństwa przez taką sferę powinien zniknąć gdy $r \rightarrow 0$

$$\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial r} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) r^2 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.35)$$

Czynnik r^2 wynika z tego, że pole sfery jest proporcjonalne do kwadratu promienia sfery. Co więcej, oczekujemy, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w $r = 0$, także powinno dążyć do zera gdy objętość kulki dąży do zera. Zatem

$$|\Psi|^2 r^3 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.36)$$

Powyższe warunki mają oczywiście wpływ na kształt funkcji $u(r)$ wchodzącej do radialnego równania Schrödingera (14.30). Warunki (14.35) i (14.36) dotyczą tylko funkcji u ponieważ funkcja falowa ma postać $\Psi = RY_{lm} = (u/r)Y_{lm}$. Wykonując elementarne różniczkowania, z równania (14.35) dostajemy

$$\left[\frac{u}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u^*}{r} \right) - \frac{u^*}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u}{r} \right) \right] r^2 = \left(u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \right). \quad (14.37)$$

A więc warunki (14.35, 14.36) mają dla funkcji $u(r)$ postać

$$u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0, \quad (14.38a)$$

$$|u|^2 r \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.38b)$$

Teraz należy zbadać jakie są konsekwencje tych dwóch warunków dla rozwiązań równania radialnego (14.30). Aby dokonać niezbędnych oszacowań przyjmijmy potencjał w postaci $V(r) = \hbar^2 V_0 r^k / (2\mu)$. Wówczas równanie (14.30), po pomnożeniu obustronnie przez $2\mu/\hbar^2$ przybiera kształt

$$-\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} u + V_0 r^k u = \frac{2\mu}{\hbar^2} E u. \quad (14.39)$$

Załadajmy teraz aby $u = r^s$. Równanie (14.39) daje przy takim założeniu

$$\frac{-s(s-1) + l(l+1)}{r^2} + \frac{V_0}{r^2} r^{k+2} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}. \quad (14.40)$$

Jeśli $k \geq -2$, to dla bardzo małych r dominuje w (14.40) pierwszy człon po lewej, drugi albo jest stały, albo zaniedbywalnie mały. Zatem asymptotycznie dla r dążącego do 0 powinno być

$$-\frac{s(s-1) + l(l+1)}{r^2} \approx 0. \quad (14.41)$$

Łatwo zauważyć, że ten warunek jest spełniony dla

$$s_1 = -l, \quad \text{oraz} \quad s_2 = l+1. \quad (14.42)$$

Z powyższych rezultatów wynikają następujące wnioski.

- Dla potencjału $V(r) \sim r^k$ przy $k > -2$, funkcja $u(r)$ spełniająca radialne równanie (14.30) zachowuje się w otoczeniu $r = 0$ jak

$$u(r) \sim C_1 r^{-l} + C_2 r^{l+1} \quad (14.43)$$

Jednakże $u(r)$ musi spełniać także fizyczne warunki (14.38). Jest to możliwe tylko wtedy gdy $C_1 = 0$. Zatem rozwiązanie r^{-l} musimy z przyczyn fizycznych odrzucić.

- Z przyczyn fizycznych wynika więc, że dopuszczalne rozwiązania radialnego równania Schrödingera (14.30) muszą spełniać

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.44)$$

Innymi słowy, w otoczeniu $r = 0$ funkcja radialna $R(r) = u(r)/r$ powinna się zachowywać jak

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l. \quad (14.45)$$

Pamiętamy przy tym, że orbitalna liczba kwantowa jest nieujemną liczbą całkowitą.

Na uzyskane warunki nałożone na funkcję radialną można spojrzeć inaczej. Formalnie rzecz biorąc, równanie radialne (14.30) dopuszcza $r < 0$, co jednak jest niefizyczne. Możemy przyjąć, że $V(r) = \infty$ dla $r < 0$. Obszar ten jest niedostępny dla cząstki, więc musi tam być $R(r) \equiv 0$. Ciągłość funkcji falowej wymaga więc aby $R(r) \rightarrow 0$ dla $r \rightarrow 0_+$. Żądanie (14.45) zapewnia więc konieczną ciągłość.

14.3 Podsumowanie

14.3.1 Równanie radialne

Analizowaliśmy cząstkę o masie μ w polu o potencjale centralnym i takim, że

$$V(r) \sim r^k \quad \text{gdzie} \quad k \geq -2. \quad (14.46)$$

Stacjonarne równanie Schrödingera, ze względu na symetrię potencjału pozwala na następujące wnioski:

- (i) Funkcje własne hamiltonianu, są jednocześnie funkcjami własnymi operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 . Określa to ich zależność kątową, a więc mamy

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{\alpha l m}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{\alpha l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14.47)$$

- (ii) Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ spełnia radialne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E u_{\alpha l}(r). \quad (14.48)$$

Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ musi też spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (14.49)$$

- (iii) Pełna funkcja falowa musi być unormowana, musi więc zachodzić

$$\int d^3r |\Psi(\vec{r})|^2 = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr |\Psi_{\alpha l m}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (14.50)$$

Ze względu na sfaktoryzowaną postać (14.47) pełnej funkcji falowej warunek normowania także się faktoryzuje.

$$\int d^3r |u_{\alpha l}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (14.51)$$

Ponieważ harmoniki sferyczne są z definicji unormowane do jedności, więc w końcu zostaje nam warunek normalizacji radialnej funkcji $u_{\alpha l}$

$$\int d^3r |u_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (14.52)$$

- (iv) Pożyteczne jest czasami zapisać warunek normalizacji dla tzw. pełnej funkcji radialnej w postaci $R_{\alpha l}(r) = (1/r) u_{\alpha l}(r)$. Oczywiście z warunku (14.52) wynika natychmiast

$$\int d^3r r^2 |R_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (14.53)$$

Zauważmy, że warunek zbieżności funkcji $u_{\alpha l}(r)$ przy r dążącym do zera (14.49), zapewnia dobrą zbieżność całek.

Na zakończenie, zwróćmy uwagę, że może się tak zdarzyć, że indeks α odpowiada widmu ciągłemu energii $E_{\alpha l}$. Wówczas indeks α przyjmuje wartości ciągłe i warunek normalizacyjny (14.52) trzeba wtedy zapisać w postaci warunku ortonormalności

$$\int d^3r u_{\alpha l}^*(r) u_{\alpha' l'}(r) = \delta_{ll'} \delta(\alpha - \alpha'). \quad (14.54)$$

Oczywiście dla widma dyskretnego indeks α jest też dyskretny, wtedy delta Diraca przechodzi w deltę Kroneckera.

14.3.2 Liczby kwantowe

Z powyższej analizy stacjonarnego równania Schrödingera dla cząstki o masie μ poruszającej się w potencjale centralnym $V(r)$ wynika, że funkcje falowe $\Psi_{\alpha lm}$ zależą co najmniej od trzech indeksów – liczb kwantowych. Co najmniej, bo nie wiemy z góry jaki jest charakter liczby α , być może jest ona multiindeksem. Rozważane funkcje falowe są funkcjami własnymi operatorów \hat{H} – hamiltonianu, całkowitego momentu pędu \vec{L}^2 oraz L_3 – rzutu momentu pędu na oś z . Funkcje $\Psi_{\alpha lm}$ odpowiadają wartościom własnym

$$\begin{aligned} E_{\alpha l} & - \text{energia;} \\ \hbar^2 l(l+1) & - \text{pełny moment pędu;} \\ \hbar m & - \text{rzut momentu pędu na oś } z. \end{aligned}$$

Naturalne jest więc nazwać: α – radialna liczba kwantowa (czasem główna). l i m to orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa (nazewnictwo z teorii momentu pędu). Część kątowna funkcji falo-wej nie zależy w żaden sposób od potencjału (pod warunkiem, że jest on sferycznie symetryczny).

14.3.3 Degeneracja zasadnicza i przypadkowa

Energie $E_{\alpha l}$, czyli wartości własne hamiltonianu nie zależą od magnetycznej liczby kwantowej m . A więc dla konkretnych (ustalonych) liczb α i l mamy $(2l+1)$ różnych funkcji falowych odpowiadających tej samej energii. Funkcje te są oczywiście wzajemnie ortogonalne, jako różne funkcje własne operatora L_3 . A zatem Energie $E_{\alpha l}$ są co najmniej $g_{\alpha l} = (2l+1)$ -krotnie zdegenerowane. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikającym z symetrii sferycznej potencjału $V(r)$. Inne degeneracje, związane z liczbami kwantowymi α i l mogą też mieć miejsce, ale nie muszą. Zależy to konkretnego problemu. Te dodatkowe degeneracje bywają więc zwane przypadkowymi, bowiem różna jest sytuacja w różnych przypadkach.

14.4 Zagadnienie dwóch ciał

W *Uzupełnieniach* przypominamy klasyczne zagadnienie dwóch ciał. Przypominamy, w jaki sposób problem ten sprowadza się do ruchu względnego w układzie środka masy. Podobny sposób postępowania można także wykorzystać w mechanice kwantowej. Dotyczy to jednego z najważniejszych układów fizycznych jakim jest atom wodoropodobny: dodatnio naładowane jądro i elektron o ładunku ujemnym oddziałujące coulombowsko, który szczegółowo omówimy w następnym rozdziale. Poniższe rozważania są więc swego rodzaju przygotowaniem do kwantowo-mechanicznego opisu atomu, choć oczywiście stosują się także i do innych układów. W *Uzupełnieniach* przedstawimy model molekuly dwuatomowej bazujący na wprowadzonych tu pojęciach.

14.4.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej

Obserwable związane ze środkiem masy i z ruchem względnym

Rozpatrujemy tu układ fizyczny złożony z dwóch cząstek (bezsponowych) oddziałujących za pośrednictwem potencjału centralnego $V(r_{12})$. Na razie nie precyzujemy fizycznego charakteru tego oddziaływania. Opis układu rozpoczynamy od układu LAB, w którym obu cząstkom przyporządkowujemy operatory (obserwable) położenia i pędu $\vec{r}^{(1)}$, $\vec{p}^{(1)}$ oraz $\vec{r}^{(2)}$, $\vec{p}^{(2)}$. Operatory te spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j^{(m)}, p_k^{(n)}] = i\hbar \delta_{mn} \delta_{jk} \quad (14.55)$$

gdzie wskaźniki $m, n = 1, 2$ numerują cząstki. Operatory odpowiadające różnym cząstkom są przemienne (niezależne). Odwołując się do klasycznych relacji, na mocy zasady odpowiedniości, możemy oczywiście zbudować nowe operatory położenia

$$\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}^{(1)} - \vec{\mathbf{r}}^{(2)}, \quad \vec{\mathbf{R}} = \frac{m_1 \vec{\mathbf{r}}^{(1)} + m_2 \vec{\mathbf{r}}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad (14.56)$$

które nazwiemy operatorami położenia względnego i położenia środka masy. Analogicznie, przez odwołanie się do klasycznych wyrażeń (patrz *Uzupełnienia*) skonstruujemy operatory pędu

$$\vec{\mathbf{p}} = \frac{m_2 \vec{\mathbf{p}}^{(1)} - m_1 \vec{\mathbf{p}}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad \vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{p}}^{(1)} + \vec{\mathbf{p}}^{(2)}. \quad (14.57)$$

Powstaje w tym miejscu pytanie, czy operatory skonstruowane tak jak to robiliśmy w fizyce klasycznej są "dobrymi" operatorami. Aby się o tym przekonać rozważymy reguły komutacyjne spełniane przez nowo wprowadzone operatory. Nietrudno sprawdzić, że nowe operatory spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad [X_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad (14.58)$$

Istotnie, na przykład mamy

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \left[x_j^{(1)} - x_j^{(2)}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \left[x_j^{(1)}, \frac{m_2 p_k^{(1)}}{m_1 + m_2} \right] + \left[x_j^{(2)}, \frac{m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right], \end{aligned} \quad (14.59)$$

bowiem komutatory zawierające operatory różnych cząstek znikają. Wobec tego dalej

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] + \frac{m_1}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] \\ &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} = i\hbar \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (14.60)$$

jak należałoby oczekiwać dla operatorów położenia i pędu. Ponadto pary operatorów $(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})$ oraz $(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{P}})$ są wzajemnie niezależne, to znaczy komutują. I znów dla przykładu sprawdzamy

$$\begin{aligned} [X_j, p_k] &= \left[\frac{m_1 x_j^{(1)} + m_2 x_j^{(2)}}{m_1 + m_2}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] - \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] = 0. \end{aligned} \quad (14.61)$$

bowiem znów operatory różnych cząstek komutują, a pozostałe komutatory są identyczne i równe $i\hbar \delta_{jk}$.

Ponieważ pary operatorów $(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})$ oraz $(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{P}})$ spełniają kanoniczne relacje komutacyjne, więc nic nie stoi na przeszkodzie aby interpretować je jako operatory położenia i pędu. Co więcej można bez trudu skonstruować dla nich odpowiednie reprezentacje. Są więc one równie dobre jak wyjściowe operatory właściwe dla LAB. Zauważmy, że w analogiczny sposób możemy zbudować operator momentu pędu dla CMS. A zatem operator

$$\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}, \quad (14.62)$$

będzie operatorem momentu pędu ruchu względnego (dla fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej μ względem nieruchomego centrum siły). Natomiast

$$\vec{L}_{cm} = \vec{R} \times \vec{P}, \quad (14.63)$$

jest momentem pędu ruchu całości względem LAB. Można oczywiście sprawdzić, że tak wprowadzone operatory będą spełniać kanoniczne relacje komutacyjne dla momentu pędu (jest to oczywiście konsekwencją relacji komutacyjnych (14.58) dla położenia i pędów).

14.4.2 Wartości i funkcje własne Hamiltonianu

Kwantowo-mechaniczny hamiltonian układu dwóch cząstek możemy zapisać za pomocą operatorów LAB

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_{12}), \quad (14.64)$$

albo też za pomocą nowych operatorów (odpowiadających CMS)

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}), \quad \text{gdzie} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (14.65)$$

Hamiltonian (14.65) jest sumą dwóch składników

$$H = H_{cm} + H_{rel}, \quad (14.66)$$

gdzie $H_{cm} = \vec{P}^2/2M$ jest hamiltonianem układu dwóch cząstek jako całości, zaś

$$H_{rel} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}), \quad (14.67)$$

stanowi hamiltonian ruchu względnego. Oba składniki komutują

$$[H_{cm}, H_{rel}] = 0. \quad (14.68)$$

Wobec tego możemy szukać rozwiązania zagadnienia własnego, w którym oba operatory mają wspólne stany własne.

$$H_{cm}|\psi\rangle = E_{cm}|\psi\rangle, \quad (14.69a)$$

$$H_{rel}|\psi\rangle = E_r|\psi\rangle. \quad (14.69b)$$

Z powyższych równań własnych wynika, że całkowity hamiltonian spełnia

$$H|\psi\rangle = (H_{cm} + H_{rel})|\psi\rangle = (E_{cm} + E_r)|\psi\rangle, \quad (14.70)$$

a więc odpowiadające mu energie własne są sumą energii ruchu układu jako całości i energii ruchu względnego.

Dla operatorów \vec{r} i \vec{R} naturalna jest reprezentacja położeniowa parametryzowana dwoma wektorami położenia: $|\vec{r}, \vec{R}\rangle$. Funkcja falowa $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle$ jest więc zależna od dwóch zmiennych wektorowych, czyli od sześciu współrzędnych. Operatory pędu w tej reprezentacji to

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}, \quad \vec{P} = -i\hbar\nabla_{\vec{R}}. \quad (14.71)$$

Zmienne \vec{r} oraz \vec{R} są niezależne, zatem możemy szukać funkcji własnych hamiltonianu w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r})\eta(\vec{R}) \quad \text{to jest} \quad \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \varphi \rangle \langle \vec{R} | \eta \rangle. \quad (14.72)$$

Zagadnieniom własnym (14.69) odpowiadają więc równania

$$H_{cm}|\eta\rangle = E_{cm}|\eta\rangle, \quad (14.73a)$$

$$H_{rel}|\varphi\rangle = E_r|\varphi\rangle. \quad (14.73b)$$

które w reprezentacji położeniowej wyglądają następująco

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{\mathbf{R}}}^2 \eta(\vec{\mathbf{R}}) = E_{cm} \eta(\vec{\mathbf{R}}), \quad (14.74a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\mathbf{r}}}^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right] \varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E_r \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.74b)$$

Postać pierwszego z tych równań jest dokładnie taka sama jak dla cząstki swobodnej o masie M . Dlatego też jego rozwiązanie (patrz (9.55)) to

$$\eta(\vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right), \quad \text{przy czym} \quad E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M} \geq 0, \quad (14.75)$$

co oczywiście jest energią kinetyczną układu jako całości. Energia ta jest nieujemna i nie jest skwantowana (innymi słowy ma widmo ciągłe). Oczywiście bardziej interesujące fizycznie jest równanie (14.74b), które dotyczy ruchu względnego cząstek (ruchu fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej wokół centrum siły). Jego rozwiązania, tj. postać funkcji falowych i dopuszczalne wartości energii E_r zależą od konkretnej postaci potencjału $V(\vec{\mathbf{r}})$. W przypadku pola centralnego, gdy $V(\vec{\mathbf{r}}) = V(|\vec{\mathbf{r}}|) = V(r)$, rozwiązanie równania (14.74b) sprowadza się do omówionego powyżej zagadnienia ruchu cząstki o masie μ w polu centralnym.

Podsumowanie

Badanie stacjonarnego równania Schrödingera dla układu fizycznego złożonego z dwóch (bezsponowych) cząstek o masach m_1 i m_2 , dla których energia potencjalna ich oddziaływania zależy tylko od ich względnego położenia sprowadza się do:

- Pełna funkcja falowa wyrażona w zmiennych CMS, tj. przez $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{R}}$ (odpowiednio położenia względnego i położenia środka masy) ma postać

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right) \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (14.76)$$

gdzie pęd $\vec{\mathbf{P}}$ jest pędem układu jako całości.

- Energia kinetyczna ruchu układu jako całości wynosi

$$E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M}, \quad \text{gdzie} \quad M = m_1 + m_2. \quad (14.77)$$

Energia E_{cm} jest nieujemna i dowolna (nieskwantowana).

- Energia całkowita układu jest sumą

$$E = E_{cm} + E_r, \quad (14.78)$$

gdzie E_r jest energią ruchu względnego.

- Dla ruchu względnego trzeba rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}), \quad \text{gdzie} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (14.79)$$

jest masą zredukowaną układu cząstek. Równanie to dla $V(\vec{r}) = V(r)$ (pole centralne) sprowadza się do zagadnienia omówionego w pierwszych częściach rozdziału, a więc w rezultacie do radialnego równania Schrödingera.

Poszukiwanie funkcji falowej $\varphi(\vec{r})$ odbywa się więc dalej (po określeniu potencjału $V(r)$) w sposób przedstawiony relacjami (14.47)–(14.53).
