

## Rozdział 34

# (U.13) Atom wodoropodobny

### 34.1 Model Bohra – przypomnienie

Zaznaczmy na wstępie (o czym już wspominaliśmy w kontekście zasady nieoznaczoności), że model Bohra jest niezgodny z przewidywaniami mechaniki kwantowej. Jest on jednak znaczący ze względów historycznych, a ponadto daje pewne intuicyjne pojęcie o budowie atomu. Rzeczą zdumiewającą jest natomiast, że mimo swej błędności, niektóre wyniki otrzymane w ramach modelu Bohra są identyczne ze ścisłymi wynikami mechaniki kwantowej.

#### 34.1.1 Postulaty Bohra

Model Bohra opisuje atom wodoropodobny, to jest atom złożony z jądra o ładunku  $Ze$  wokół którego krąży pojedynczy elektron. Model ten bazuje na dwóch następujących założeniach.

- Elektron porusza się po orbicie kołowej wokół jądra (pojęcie trajektorii !!!). Siła Coulomba jest siłą dośrodkową (ruch w układzie środka masy)

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{\beta}{r^2}. \quad (34.1)$$

Energia elektronu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej

$$E = \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{\beta}{r}. \quad (34.2)$$

- Postulat Bohra: moment pędu elektronu na orbicie kołowej jest wielokrotnością stałej Plancka  $\hbar$

$$L = \mu v r = n \hbar \quad \text{gdzie} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (34.3)$$

Podkreślmy, że pierwsze założenie jest czysto klasyczne. Drugie – postulat Bohra, określa procedurę kwantowania. Jednakże postulat ten znikąd nie wynika, jest postulatem typu *ad hoc*.

Warto także zauważyć, że możemy postulat (34.3) zapisać

$$2\pi r = n \frac{h}{mv} = n \frac{h}{p} = n\lambda, \quad (34.4)$$

gdzie skorzystaliśmy z kolei z hipotezy de Broglie'a. Warunek ten oznacza, że obwód orbity jest pełną wielokrotnością długości fali związanej z elektronem. Innymi słowy, na orbicie kołowej tworzy się fala stojąca. Tego stwierdzenia Bohr jednak nie mógł podać, bowiem hipoteza de Broglie'a jest historycznie późniejsza.

### 34.1.2 Obliczenia $E_n$ i $r_n$

W ramach modelu Bohra chcemy teraz obliczyć następujące wielkości:

- $E_n$  – dozwolone energie elektronu w atomie,
- $r_n$  – dozwolone promienie orbit,

bowiem z wprowadzonych założeń wynika, że wielkości te nie mogą przyjmować dowolnych wartości. Równania (34.1)–(34.3) stanowią układ trzech równań z niewiadomymi  $v$ ,  $r$  i  $E$ . Z równania (34.3) od razu mamy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r}. \quad (34.5)$$

Zatem możemy wyeliminować prędkość w dwóch pozostałych równaniach, otrzymując w ten sposób

$$\frac{n^2\hbar^2}{\mu r} = \beta \quad \text{oraz} \quad E = \frac{n^2\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}. \quad (34.6)$$

Pierwsze z powyższych równań daje więc

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (34.7)$$

co wyznacza dozwolone wartości promienia w zależności od liczby kwantowej  $n$ . Wynik ten pozwala wyznaczyć energie z drugiego równania (34.6)

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2\mu} \frac{\mu^2\beta^2}{n^4\hbar^4} - \beta \frac{\mu\beta}{n^2\hbar^2} = - \frac{\mu\beta^2}{2n^2\hbar^2}. \quad (34.8)$$

Promień orbity już mamy w (34.7). Zatem z (34.5) wyliczamy prędkość i dostajemy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r} = \frac{n\hbar}{\mu} \frac{\mu\beta}{n^2\hbar^2} = \frac{\beta}{n\hbar}. \quad (34.9)$$

Zbierając wyniki i numerując je całkowitą liczbą dodatnią  $n$  mamy

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (34.10a)$$

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{\mu\beta} = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu Z e^2}, \quad (34.10b)$$

$$v_n = \frac{1}{n} \frac{\beta}{\hbar} = \frac{1}{n} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}. \quad (34.10c)$$

A zatem poszukiwane wielkości są skwantowane, zarówno energia elektronu jak i promień jego orbity przyjmują tylko ściśle określone wartości.

Dla atomu wodoru  $Z = 1$  najmniejsza orbita ( $n = 1$ ) ma promień

$$r_1 \equiv a_0 = \hbar^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2}. \quad (34.11)$$

który, nieprzypadkowo, nazywamy promieniem Bohra.

Na orbicie o najmniejszym promieniu ( $n = 1$ ) elektron ma najmniejszą energię równą

$$E_1 = - \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = - \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (34.12)$$

Aby atom zjonizować, trzeba elektronowi dostarczyć energię dodatnią o wartości równej  $|E_1|$ . Dlatego też energię

$$E_{IB} = \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (34.13)$$

nazywamy energią jonizacji atomu wodoropodobnego. Zapiszmy, za pomocą wprowadzonej notacji, uzyskane wyżej wyniki

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{E_I}{n^2 Z^2}, \quad (34.14a)$$

$$r_n = n^2 a_B = n^2 \frac{a_0}{Z}. \quad (34.14b)$$

Warto także zadać sobie trud obliczenia wartości liczbowych promienia Bohra i energii jonizacji atomu wodoru. Wyniki są następujące

$$a_0 = \hbar^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \approx 0.52 \text{ \AA}, \quad (34.15a)$$

$$E_I = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \approx 13.6 \text{ eV}. \quad (34.15b)$$

W obliczeniach tych przyjęliśmy masę zredukowaną elektronu  $\mu \approx m_e$ .

## 34.2 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym

### 34.2.1 Uwagi wstępne

Atom wodoropodobny jest to układ dwóch ciał – elektronu i jądra atomowego, które są związane oddziaływaniem coulombowskim

$$v(r) = -\frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (34.16)$$

gdzie  $r$  jest względną odległością pomiędzy cząstkami, mierzoną w układzie środka masy. Hamiltonian ruchu względnego (wynikający z (14.15)) ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}. \quad (34.17)$$

**Lemat 34.1** Dla operatorów różniczkowania względem zmiennej radialnej zachodzi następująca relacja

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \left( -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \quad (34.18)$$

**Dowód.** Niech  $f(r)$  będzie dowolną funkcją zmiennej radialnej. Z jednej strony mamy

$$\begin{aligned} -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) &= -\frac{1}{r^2} \left( 2r \frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} \right) \\ &= -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (34.19)$$

Zaś z drugiej strony otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \left( -i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 f(r) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r f(r) \right) \\
 &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( f + r \frac{\partial f}{\partial r} \right) \\
 &= -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2},
 \end{aligned} \tag{34.20}$$

co, na mocy dowolności funkcji  $f(r)$ , kończy dowód. ■

### 34.2.2 Pęd radialny

Wprowadzamy teraz operator pędu radialnego

$$p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, \tag{34.21}$$

za pomocą którego hamiltonian (34.17) możemy zapisać w postaci

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}, \tag{34.22}$$

gdzie oczywiście wykorzystaliśmy lemat (34.18). Aby przekonać się, czy  $p_r$  możemy rzeczywiście nazwać operatorem pędu radialnego, zbadamy odpowiednie relacje komutacyjne.

**Lemat 34.2** *Niech  $f(r)$  będzie dowolną funkcją odległości  $r$  (która, w reprezentacji położeniowej ma także sens operatorowy). Zachodzi następująca relacja komutacyjna*

$$[p_r, f(r)] = -i\hbar \frac{\partial f(r)}{\partial r}. \tag{34.23}$$

**Dowód.** Niech  $g(r)$  będzie (inną) dowolną funkcją  $r$ . Wówczas

$$\begin{aligned}
 [p_r, f(r)] g(r) &= \left[ -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, f(r) \right] g(r) \\
 &= -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r f(r) g(r) + i\hbar f(r) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r g(r) \\
 &= -\frac{i\hbar}{r} \left( f g + r \frac{\partial f}{\partial r} g(r) + r f(r) \frac{\partial g}{\partial r} \right) + \frac{i\hbar}{r} f(r) \left( g + r \frac{\partial g}{\partial r} \right).
 \end{aligned} \tag{34.24}$$

Składniki pierwszy i czwarty oraz trzeci i piąty znoszą się parami. A zatem

$$[p_r, f(r)] g(r) = -i\hbar \left( \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) g(r) \tag{34.25}$$

i z dowolności funkcji  $g(r)$  wynika teza. ■

Z wykazanej relacji (34.23) natychmiast wynika, że

$$[p_r, r] = -i\hbar, \tag{34.26}$$

więc pęd i zmienna radialna spełniają kanoniczną relację komutacyjną, a zatem ich interpretacja fizyczna jest poprawna.

### 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych

Rozważymy podstawowe równania ruchu dla obserwabli  $r$  i  $p_r$ . Pokażemy, że (dla atomu wodoropodobnego)

$$\dot{r} = \frac{d}{dt} r = \frac{p_r}{\mu}, \quad (34.27a)$$

$$\dot{p}_r = \frac{d}{dt} p_r = \frac{\vec{L}^2}{\mu r^3} - \frac{\beta}{r^2}. \quad (34.27b)$$

Istotnie, z równań Heisenberga dla operatora  $r$  otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{i\hbar} [r, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left[ r, \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r} \right]. \quad (34.28)$$

Całkowity moment pędu zależy tylko od zmiennych kątowych, więc widzimy, że  $r$  komutuje z dwoma ostatnimi składnikami. Wyliczenie pozostałego komutatora jest proste, korzystając z (34.26) otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{2\mu i\hbar} [r, p_r^2] = \frac{1}{2\mu i\hbar} \cdot 2i\hbar p_r = \frac{p_r}{\mu}, \quad (34.29)$$

a więc (34.27a) jest udowodnione. Analogicznie dowodzimy wzoru (34.27b)

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= \frac{1}{i\hbar} [p_r, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left[ p_r, \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r} \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ p_r, \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} \right] - \frac{1}{i\hbar} \left[ p_r, \frac{\beta}{r} \right]. \end{aligned} \quad (34.30)$$

Operatory  $\vec{L}^2$  i  $p_r$  komutują, bo zależą od różnych zmiennych (kątowych i radialnych), zatem

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= \frac{\vec{L}^2}{2\mu i\hbar} \left[ p_r, \frac{1}{r^2} \right] - \frac{\beta}{i\hbar} \left[ p_r, \frac{1}{r} \right] \\ &= \frac{\vec{L}^2}{2\mu i\hbar} \left( -i\hbar \frac{(-2)}{r^3} \right) - \frac{\beta}{i\hbar} \left( i\hbar \frac{(-1)}{r^2} \right) = \frac{\vec{L}^2}{\mu r^3} - \frac{\beta}{r^2}, \end{aligned} \quad (34.31)$$

co było do wykazania. Relacje dotyczące pochodnych czasowych operatorów radialnych okażą się być pożyteczne w dalszych zastosowaniach.

## 34.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla $\langle r^s \rangle_{nl}$

Celem naszych rozważań jest wyprowadzenie, podanego w części głównej wykładu bez dowodu, wzoru rekurencyjnego (15.119) Kramersa

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + \frac{s}{4} \left[ (2l+1)^2 - s^2 \right] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}, \end{aligned} \quad (34.32)$$

gdzie  $\langle r^s \rangle_{nl}$  jest wartością oczekiwaną  $s$ -tej potęgi odległości pomiędzy elektronem a jądrem atomu wodoropodobnego, obliczaną w stanach własnych energii atomu

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^s | \psi_{nlm} \rangle = \int_0^\infty dr r^{s+2} R_{nl}^2(r). \quad (34.33)$$

Obliczanie całek (34.33), gdzie funkcje radialne dane są wzorem (15.95) jest (za wyjątkiem kilku przypadków) bardzo żmudne. Zaprezentujemy tu metodę wyprowadzenia relacji (34.32) pozwalającą uniknąć jakiegokolwiek całkowania.

### 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale

Przystępujemy do wyprowadzenia relacji rekurencyjnej (34.32). Wszelkie występujące tu średnie obliczamy w stanach własnych hamiltonianu atomu wodoropodobnego. Możemy więc skorzystać z tzw. uogólnionego twierdzenia o wiriale (25.27), które orzeka, że wartość oczekiwana pochodnej czasowej dowolnej obserwabli obliczana w stanie własnym hamiltonianu jest równa zeru. A zatem, w szczególności, dla atomu wodoropodobnego możemy napisać

$$\left\langle \frac{d}{dt} (p_r r^{s+1}) \right\rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | \frac{d}{dt} (p_r r^{s+1}) | \psi_{nlm} \rangle = 0. \quad (34.34)$$

Powyższe stwierdzenie jest naszym punktem wyjścia, który teraz musimy odpowiednio przekształcić. Obliczmy pochodną czasową występującą po lewej stronie, pamiętając, że  $\dot{r}$  jest proporcjonalne do  $p_r$ , więc nie komutuje z  $r$ . Zgodnie z regułami różniczkowania, z (34.34) otrzymujemy

$$0 = \langle \dot{p}_r r^{s+1} \rangle_{nl} + \sum_{k=0}^s \langle p_r r^k \dot{r} r^{s-k} \rangle_{nl}. \quad (34.35)$$

Stosujemy teraz pochodne (34.27)

$$0 = \frac{1}{\mu} \langle \vec{L}^2 r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^s \langle p_r r^k p_r r^{s-k} \rangle_{nl}. \quad (34.36)$$

Stany  $|\psi_{nlm}\rangle$  w których obliczamy występujące tu średnie są stanami własnymi nie tylko hamiltonianu  $\hat{H}$ , ale także momentu pędu  $\vec{L}^2$  i  $L_3$ . Wobec tego

$$0 = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^s \langle p_r r^k p_r r^{s-k} \rangle_{nl} \quad (34.37)$$

i cały problem sprowadza się do umiejętnego przekształcenia ostatniego członu.

### 34.3.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych

Na mocy relacji (34.23) możemy napisać

$$[p_r, r^k] = -i\hbar k r^{k-1}, \quad (34.38)$$

lub równoważnie

$$p_r r^k + i\hbar k r^{k-1} = r^k p_r. \quad (34.39)$$

A zatem ostatni człon w (34.37) to

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_s &= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^s \langle p_r r^k p_r r^{s-k} \rangle_{nl} = \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^s \langle p_r (p_r r^k + i\hbar k r^{k-1}) r^{s-k} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^s (\langle p_r^2 r^s \rangle_{nl} + i\hbar k \langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl}). \end{aligned} \quad (34.40)$$

Pierwszy człon nie zależy od indeksu sumowania. Występuje on w każdym składniku, a więc pojawia się  $(s+1)$ -krotnie. W drugim członie sumowaniu podlega jedynie czynnik  $k$ . W rezultacie mamy

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_s &= \frac{s+1}{\mu} \langle p_r^2 r^s \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl} \sum_{k=0}^s k \\ &= \frac{(s+1)}{\mu} \langle p_r^2 r^s \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{2\mu} s(s+1) \langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl}, \end{aligned} \quad (34.41)$$

bowiem suma w pierwszej linii jest dobrze znana. Pozostały nam więc do obliczenia dwie wartości oczekiwane.

### 34.3.3 Pomocnicze wartości oczekiwane

Wartość oczekiwaną  $\langle p_r^2 r^s \rangle_{nl}$  obliczymy eliminując  $p_r^2$  za pomocą hamiltonianu, bowiem

$$p_r^2 = 2\mu \left[ \hat{H} - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right]. \quad (34.42)$$

Wobec tego

$$\begin{aligned} \langle p_r^2 r^s \rangle_{nl} &= 2\mu \left\langle \left[ \hat{H} - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right] r^s \right\rangle_{nl} \\ &= 2\mu \langle \hat{H} r^s \rangle_{nl} - \langle \vec{\mathbf{L}}^2 r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &= 2\mu E_n \langle r^s \rangle_{nl} - \hbar^2 l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl}, \end{aligned} \quad (34.43)$$

bowiem stany  $|\psi_{nlm}\rangle$  są stanami własnymi hamiltonianu i całkowitego momentu pędu. Jedna z potrzebnych nam w (34.41) wartości oczekiwanych jest więc gotowa.

Drugą wartość średnią, tj.  $\langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl}$ , obliczymy ponownie odwołując się do twierdzenia o wiriale, z którego wynika, że

$$\left\langle \frac{d}{dt} r^s \right\rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | \frac{d}{dt} r^{s+1} | \psi_{nlm} \rangle = 0. \quad (34.44)$$

Obliczamy teraz lewą stronę, posługując się tym samym sposobem, co poprzednio. Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{k=0}^{s-1} \langle r^k \dot{r} r^{s-k-1} \rangle_{nl} = \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} \langle r^k p_r r^{s-k-1} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} \langle (p_r r^k + i\hbar k r^{k-1}) r^{s-k-1} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} (\langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl} + i\hbar k \langle r^{s-2} \rangle_{nl}) \\ &= \frac{s}{\mu} \langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \sum_{k=0}^{s-1} k \\ &= \frac{s}{\mu} \langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar s(s-1)}{2\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}. \end{aligned} \quad (34.45)$$

Stąd oczywiście wynika, że

$$\langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl} = - \frac{i\hbar}{2} (s-1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl}. \quad (34.46)$$

Druga z wartości oczekiwanych obecnych w (34.41) jest więc także obliczona.

### 34.3.4 Ostatni etap obliczeń

Mamy już wszystkie niezbędne elementy wzoru (34.37). Najpierw uporządkujemy ostatni człon dany w (34.41), do którego podstawiamy wyrażenia (34.43) i (34.46). Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_s &= \frac{(s+1)}{\mu} \left[ 2\mu E_n \langle r^s \rangle_{nl} - \hbar^2 l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \right] \\ &\quad + \frac{i\hbar}{2\mu} s(s+1) \frac{(-i\hbar)}{2} (s-1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \\ &= 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + 2\beta(s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} (s+1) \left[ l(l+1) - \frac{s(s-1)}{4} \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}\end{aligned}\quad (34.47)$$

Wyrażenie to podstawiamy teraz zamiast ostatniego członu w (34.37) i mamy

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\hbar^2}{\mu} l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + 2\beta(s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} (s+1) \left[ l(l+1) - \frac{s(s-1)}{4} \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.\end{aligned}\quad (34.48)$$

Zbieramy wyrazy zawierające te same wartości oczekiwane

$$\begin{aligned}0 &= 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + \beta(2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \left[ l(l+1)(s+1) - l(l+1) - \frac{s(s^2-1)}{4} \right].\end{aligned}\quad (34.49)$$

Dalej porządkując otrzymujemy

$$\begin{aligned}0 &= 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + \beta(2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} s \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \left[ l(l+1) - \frac{s^2-1}{4} \right].\end{aligned}\quad (34.50)$$

I wreszcie zmieniamy znaki (co jest wygodne) dostając w końcu

$$\begin{aligned}0 &= -2 E_n (s+1) \langle r^s \rangle_{nl} - \beta(2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{s}{4} \left[ (2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.\end{aligned}\quad (34.51)$$

Formuła ta to już prawie to co chcieliśmy uzyskać. Różni się ona od wzoru (34.32) jedynie kształtem współczynników.

Energie stanów własnych atomu wodoropodobnego to (patrz (15.80) i (15.72))

$$E_n = - \frac{E_{IB}}{n^2} = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}.\quad (34.52)$$

Podstawiamy to wyrażenie do (34.51) i mnożymy stronami przez  $\hbar^2/\mu\beta^2$ . W rezultacie dostajemy

$$\begin{aligned}0 &= \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu\beta} (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + \frac{\hbar^4}{\mu^2\beta^2} \cdot \frac{s}{4} \left[ (2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.\end{aligned}\quad (34.53)$$

Przypominamy teraz, że promień Bohra to  $a_0/Z = \hbar^2/\mu\beta$ . Wobec tego, otrzymujemy

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} \left[ (2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}. \quad (34.54)$$

co jest już dokładnie związkiem rekurencyjnym Kramersa. Przykłady pewnych jego zastosowań podane są w głównej części wykładu.

\*\*\*\*\*