

ZESTAW 11

WSTĘP DO FIZYKI KWANTOWEJ

Kontakt: Radosław Strzałka, pok. 315/D10, mail: strzalka@fis.agh.edu.pl

Zestawy dostępne pod adresem: http://galaxy.agh.edu.pl/~strzalka/#dydaktyka#wdfk_ft

Tematyka: Operator momentu pędu i kwadratu momentu pędu, równanie własne i funkcje własne operatora kwadratu momentu pędu.

11.1. Elektron w polu sił centralnych - atom wodoru [Matthews §7.2.]

- (a) Zapisać równanie Schrödingera dla atomu wodoru (elektron w polu potencjału $V(r) = -\frac{ke^2}{r}$). Można wykorzystać postać laplasjanu we współrzędnych sferycznych:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2},$$

gdzie $\hat{L}^2$ jest operatorem kwadratu momentu pędu.

Dokonać podstawienia $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Metodą separacji zmiennych znaleźć równanie na część radialną i kątową. Jakie są rozwiązania części kątowej?

- (b) W celu rozwiązania części radialnej proszę zrobić podstawienie ¹ (Uwaga! Energia jest ujemna):

$$\rho = \alpha r \quad \alpha^2 = \frac{8m|E|}{\hbar^2} \quad \lambda = \frac{2kme^2}{\alpha \hbar^2}$$

Równanie na część radialną ma wtedy postać:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0$$

Sprawdzić rozwiązanie asymptotyczne $e^{-\frac{1}{2}\rho}$ dla dużych ρ . Funkcję radialną można przedstawić jako iloczyn $f(\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}$, gdzie $f(\rho)$ jest wielomianem postaci: $\rho^l \mathcal{L}(\rho)$, l - jest orbitalną liczbą kwantową znaną z rozwiązania równania własnego operatora $\hat{L}^2$.

- (c) Przedstawiając funkcję radialną $R(\rho) = \rho^l \mathcal{L}(\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}$ przekształcić równanie radialne do równania na funkcję $\mathcal{L}(\rho)$. Jest to równanie typu Laguerre'a, którego rozwiązaniem są stowarzyszone wielomiany ortogonalne Laguerre'a $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ o postaci:

$$L_p^q(x) = \frac{x^{-q} e^x}{p!} \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p+q}) \quad (\text{wzór Rodriguesa})$$

lub

$$L_p^q(x) = \sum_{s=0}^q \frac{(-1)^s}{s!} x^s \frac{(q+p)!}{(p-s)!(q+s)!} \quad (\text{rozwiniecie w szereg})$$

- (d) Rozwiązując równanie Laguerre'a np. metodą szeregów można znaleźć warunek kwantowania energii w atomie wodoru: $l+1+\nu = n = \lambda$ (ν - indeks w sumie szeregu potęgowego; wprowadzamy nową liczbę kwantową n). Znaleźć ten warunek w jednostkach fizycznych.

- (e) Unormowana postać funkcji radialnej (w jednostkach fizycznych) ma postać:

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2}{na_0} r \right)^l e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

(w przypadku atomu wodoropodobnego o liczbie atomowej Z trzeba podstawić $a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z}$). Wypisz jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych (dla $n \leq 3$).

- (f) Zapisać kompletne rozwiązanie równania Schrödingera dla atomu wodoru:

$$\psi_{nlm}(\rho, \theta, \varphi) = \rho^l e^{-\frac{1}{2}\rho} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

gdzie $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ to harmoniki sferyczne. Przedyskutować występujące w nim liczby kwantowe. Jak rozumieć oznaczenia stanów kwantowych typu 1s czy 3p. Proszę wypisać kilka pierwszych funkcji radialnych w atomie wodoru ($n = \{1, 2\}, l = \{0, 1\}, m = \{0, \pm 1\}$).

¹ Alternatywna metoda rozwiązania w tzw. jednostkach atomowych jest przedstawiona na końcu Zestawu w części oznaczonej *.

- *(g) Proszę w równaniu radialnym wypróbować inne podstawienie - tzw. jednostki atomowe: atomowa jednostka długości (promień Bohra) $a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2}$ oraz atomowa jednostka energii (hartree) $\epsilon = \frac{ke^2}{a_0} = \frac{k^2me^4}{\hbar^2} = 2Ry$ (Ry - Rydberg). Postać równania radialnego jest wtedy następująca:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - \frac{1}{r} \right] R(r) = \epsilon R(r)$$

W świetle tych podstawień oraz na podstawie wyniku z punktu 11.1.c zmienna ρ z punktu 11.1.a wynosi $\rho = \frac{2r}{na_0}$ (r - w metrach).²

11.2. Stan podstawowy atomu wodoru [Brojan 1.3. zad. 32]

Stan 1s elektronu w atomie wodoru opisany jest unormowaną funkcją falową $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$, gdzie $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ jest promieniem pierwszej powłoki w modelu Bohra atomu wodoru.

- Proszę pokazać, że elektron w stanie 1s atomu wodoru z największym prawdopodobieństwem znajduje się w odległości a_0 , czyli dokładnie tak jak w modelu Bohra dla pierwszej powłoki. *Uwaga.* Radialna gęstość prawdopodobieństwa $r^2|\psi_{100}|^2$ ma mieć maksimum.
- Jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w obszarze odległości mniejszych od a_0 ? *Uwaga.* Całkowita gęstość prawdopodobieństwa to $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$, w całce pamiętamy o jacobianie: $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$. Dla stanów z $l = m = 0$, całka po kątach = 4π . *Odp.* $P(r < a_0) = 0,323$.
- Jaka jest wartość oczekiwana $\langle r \rangle$ znalezienia elektronu w stanie 1s oraz dyspersja odległości elektronu od jądra, $\sigma^2(r) = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2$, w tym stanie? *Odp.* $\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2}a_0$.
- Jaka jest wartość oczekiwana energii potencjalnej i kinetycznej elektronu w stanie 1s?
Odp. $\langle V \rangle_{\psi_{100}} = -\frac{ke^2}{a_0}$, $\langle E_k \rangle_{\psi_{100}} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$

11.3. Stany wzbudzone atomu wodoru

Na podstawie wyników zad. 11.1.f obliczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu na jądrze ($|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$ dla $r = 0$) w stanach 1s, 2s, 2p.

★ Przydatne całki:

$$\int x^2 e^{-ax} dx = \frac{e^{-ax}}{a^3} (a^2 x^2 + 2ax + 2)$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

★★ Kompletne funkcje falowe atomu wodoru oraz części radialnej i kątowej (w jednostkach atomowych) oraz ich wizualizacje: [LINK](#)

²Więcej szczegółów na końcu Zestawu w części oznaczonej *.

* Alternatywny sposób rozwiązywania równania radialnego (w tzw. jednostkach atomowych). Nie będziemy się tym zajmować na zajęciach. (*Na podstawie: prof. B. Wiendlocha*).

Jednostki atomowe W obliczeniach często wygodniej, niż układem SI, jest posługiwać się atomowym układem jednostek. W układzie tym przyjmujemy następujące wartości stałych:

- $\hbar = 1$
- $2m_e = 1$
- $e^2 = 2$
- $4\pi\epsilon_0 = 1$

Przy takim przyjęciu jednostek, jednostką długości jest 1 promień Bohra $a_B = 0.529 \text{ \AA} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, a jednostką energii jest 1 Ry (Rydberg, $1 \text{ Ry} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_B^2} = 13.6 \text{ eV} = 13.6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 21.76 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Jak rozwiązać równanie radialne:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} - l(l+1) \frac{R}{r^2} + (E - V(r))R = 0$$

gdzie potencjał w jednostkach atomowych $V(r) = -\frac{2}{r}$.

- Zbadać asymptotykę równania radialnego:
 - Dla $r \rightarrow 0$ postać rozwiązania narzucają najbardziej rozbieżne wyrazy równania, co powoduje że można zaniedbać wyraz $(V(r) - E)$. To sprowadza równanie do równania Eulera, które łatwo rozwiązać, odp: r^l .
 - Dla $r \rightarrow \infty$ można pominąć wszystkie wyrazy rzędu $1/r$ i $1/r^2$. To sprowadza rozwiązanie do całkowania elementarnego. Uwaga - jaki jest znak energii? odp: $\exp(-\kappa r)$, $-\kappa^2 = E$.
- Rozwiązania ogólnego równania radialnego można teraz szukać w postaci $R(r) = \chi(r) \exp(-\kappa r) r^l$. Wstawić postulowaną funkcję do równania radialnego i uprościć uzyskane równanie.
- Po przekształceniach zajmujących max 1 stronę :-) równanie redukuje się do postaci:

$$r\chi'' + \chi'(2l + 2 - 2\kappa r) + \chi(2 - 2\kappa l - 2\kappa) = 0$$

W równaniu podstawić nową zmienną bezwymiarową $y = 2\kappa r$. Uzyskane w ten sposób równanie porównać z równaniem Laguerra (patrz ksero z funkcjami specjalnymi).

- Aby równanie miało skończone rozwiązania parametr stojący przy χ musi być liczbą naturalną $n = 0, 1, 2, \dots$ (rzęd wielomianu Laguerra). Pozwala to znaleźć dozwolone wartości własne energii.
- Zapisać rozwiązanie ogólne równania radialnego w postaci iloczynu rozwiązań asymptotycznych i odpowiedniego wielomianu Laguerra.