Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Φυσικής

Κβαντομηχανική Ι — *Α. Καρανίκας και Π. Σφήκας*

Σημειώσεις XI: Άτομο υδρογόνου

1. Σύστημα δυο σωματιδίων

Έστω δυο σωμάτια με μάζες m_1 και m_2 και ένα δυναμικό $V(x_1,x_2)$. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι:

$$\hat{\mathrm{H}}=\frac{\hat{\mathrm{p}}_1^2}{2m_1}+\frac{\hat{\mathrm{p}}_2^2}{2m_2}+V(x_1,x_2)$$

Η δε εξέλιξη του συστήματος στο χρόνο δίδεται από την

$$\hat{\mathrm{H}}|\psi\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle$$

Διακρίνουμε δυο περιπτώσεις για την $\hat{\mathrm{H}}$:

α) να χωρίζεται σε άθροισμα δυο ανεξάρτητων όρων $V(x_1,x_2)=V(x_1)+V(x_2)$ οπότε:

$$\hat{\mathrm{H}}=\frac{\hat{\mathrm{p}}_1^2}{2m_1}+V(x_1)+\frac{\hat{\mathrm{p}}_2^2}{2m_2}+V(x_2)=\hat{\mathrm{H}}_1+\hat{\mathrm{H}}_2$$

β) να μην υπάρχει τέτοιος διαχωρισμός των όρων που αντιστοιχούν στα δυο σωμάτια:

$$V(x_1,x_2)\neq V(x_1)+V(x_2)$$

Στην πρώτη περίπτωση έχουμε δυο ανεξάρτητα σωμάτια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ενώ στη δεύτερη περίπτωση έχουμε δυο αλληλεπιδρώντα σωμάτια. Η πρώτη περίπτωση λύνεται εύκολα γράφοντας την ολική κυματοσυνάρτηση (κατάσταση) ως γινόμενο των καταστάσεων των δύο σωματιδίων:

$$\psi(x_1,x_2)=\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του Schrödinger και διαιρώντας με $\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$ έχουμε:

$$\frac{1}{\psi_1(x_1)}\left[\frac{\hat{\mathrm{p}}_1^2}{2m_1}+V(x_1)\right]\psi_1(x_1)+\frac{1}{\psi_2(x_2)}\left[\frac{\hat{\mathrm{p}}_2^2}{2m_2}+V(x_2)\right]\psi_2(x_2)=E$$

Ο πρώτος όρος είναι συνάρτηση της x_1, ενώ ο δεύτερος της x_2, και εφόσον οι δυο όροι έχουν άθροισμα μια σταθερά (E) $\forall x_1,x_2$, θα πρέπει ο κάθε ένας να είναι ίσος με μια σταθερά. Η εξίσωση λοιπόν ανάγεται σε δυο ανεξάρτητες εξισώσεις:

$$\hat{\mathrm{H}}_1\psi_1(x_1)=E_1\psi_1(x_1)\quad \text{και}\quad \hat{\mathrm{H}}_2\psi_2(x_2)=E_2\psi_2(x_2) \tag{11.1}$$

Η επίλυση των (11.1) γίνεται με τις μεθόδους που έχουμε χρησιμοποιήσει ως τώρα. Τέλος, είναι προφανές ότι τα ίδια ισχύουν και σε τρεις διαστάσεις.

Στην δεύτερη περίπτωση, προφανώς δεν μπορούμε να χωρίσουμε την εξίσωση σε δυο ανεξάρτητες εξισώσεις. Υπάρχει, ωστόσο, μια τάξη δυναμικών, της μορφής

$$V\left(x_1, x_2\right) = V\left(x_1 - x_2\right)$$

για τα οποία μπορούμε να περιγράψουμε το σύστημα ως δυο ανεξάρτητες κινήσεις: του κέντρου μάζας και της σχετικής κίνησης των δυο σωματίων. Αυτό γίνεται με την αλλαγή των μεταβλητών:

$$\vec{r}_{cm} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \qquad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

Για ευκολία, επίσης ορίζουμε τις παραμέτρους M, μ:

$$M = m_1 + m_2, \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Στο Μαθηματικό συμπλήρωμα δείχνουμε ότι η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί ως

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{\mathrm{p}}}_{CM}^2}{2M} + \frac{\hat{\vec{\mathrm{p}}}_{rel}^2}{2\mu} + V\left(\vec{r}\right) \tag{11.2}$$

Η (11.2) περιγράφει δυο ανεξάρτητα, μη αλληλεπιδρώντα σωμάτια, με μάζες M και μ. Επομένως, η λύση της (11.1) δίνεται ως γινόμενο:

$$\Psi\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = \psi_{CM}\left(\vec{r}_{cm}\right)\psi_{rel}\left(\vec{r}\right)$$

όπου η $\psi_{CM}\left(\vec{r}_{cm}\right)$ περιγράφει ένα ελεύθερο σωμάτιο μάζας M και η $\psi_{re\ell}\left(\vec{r}\right)$ περιγράφει ένα σωμάτιο μάζας μ στο δυναμικό $V\left(\vec{r}\right)$:

$$\frac{\hat{\vec{\mathrm{p}}}_{CM}^2}{2M}\psi_{CM}\left(\vec{r}_{cm}\right) = E_{CM}\psi_{CM}\left(\vec{r}_{cm}\right)$$

$$\left[\frac{\hat{\vec{\mathrm{p}}}_{re\ell}^2}{2\mu} + V\left(\vec{r}\right)\right]\psi_{rel}\left(\vec{r}\right) = E_{rel}\psi_{rel}\left(\vec{r}\right)$$

Η δε ολική ενέργεια του συστήματος, επομένως, θα είναι

$$E = \frac{p^2{}_{CM}}{2M} + E_{rel}$$

Η λύση, λοιπόν, του συστήματος, ανάγεται τελικά στη λύση της εξίσωσης Schrödinger για ένα σώμα μάζας μ στο δυναμικό $V\left(\vec{r}\right)$. Επομένως, για ακόμη μια φορά, έχουμε να λύσουμε την

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\} + \frac{\hat{\mathrm{L}}^2}{2\mu r^2} + V\left(r\right)\right]\psi\left(r, \theta, \phi\right) = E\psi$$

Η μέθοδος είναι γνωστή λόγω της ανεξαρτησίας των παραγόντων: δοκιμάζουμε την εξής μορφή:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r,\theta,\phi) = R(r)\mathrm{Y}_{\ell}^{m}(\theta,\phi)$$

Η $\psi(\vec{r})$ είναι ιδιοσυνάρτηση της ολικής στροφορμής και της συνιστώσας της στον άξονα z :

$$\hat{\mathrm{L}}^2\psi = R(r)\ell(\ell+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{\ell}^{m}(\theta,\phi) = \hbar^2\ell(\ell+1)\psi$$

$$\hat{\mathrm{L}}_{\mathrm{z}}\psi = m\hbar\psi$$

Ενώ η ακτινική εξίσωση για την $R(r)$ γράφεται ως

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\}+\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}+V(r)\right]\psi = E\psi \tag{11.3}$$

Σημειώνουμε ότι εφόσον

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)f$$

η (11.3) γράφεται και ως

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[rR]+\left[\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)-E+V(r)\right]R = 0 \tag{11.4}$$

2. Δυναμικό Coulomb και δέσμιες καταστάσεις

Εφόσον $\max(V(r)) = 0$, οι δέσμιες καταστάσεις έχουν $E = -|E| < 0$. Η (11.4) μπορεί να γραφτεί πιο απλά με την αντικατάσταση

$$u(r) = rR(r)$$

Αντικαθιστώντας και τη μορφή του δυναμικού, παίρνουμε την εξής διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d^2u}{dr^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[|E|-\mathbb{Z}\frac{e^2}{r}\right]u = 0 \tag{11.5}$$

Για να προχωρήσουμε, ξαναγράφουμε την (11.5) σε αδιάστατη μορφή, με την αλλαγή μεταβλητής $\rho = 2kr$ όπου $|E| = \dfrac{\hbar^2k^2}{2\mu} \Rightarrow k^2 = \dfrac{2\mu|E|}{\hbar^2}$. Ο παράγοντας 2 στον ορισμό του ρ είναι για απλούστευση των πράξεων.

Αυτό μας δίνει

$$(2k)^2\frac{d^2u}{d\rho^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}(2k)^2u-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{|E|-\frac{2k\mathbb{Z}e^2}{\rho}\right\}u = 0$$

Απλοποιώντας, παίρνουμε

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u-\frac{1}{4}u+\frac{\lambda}{\rho}u = 0$$

Όπου ορίσαμε

$$\lambda = \frac{\mathbb{Z}\mu e^2}{\hbar^2 k}$$

Η ποσότητα $\hbar^2 / \mu e^2$ έχει διαστάσεις μήκους και είναι η γνωστή "ακτίνα του Bohr": $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}$

Επομένως:

$$\lambda = \frac{\mathbb{Z}}{a_0 k} \Rightarrow \lambda^2 = \frac{\mathbb{Z}^2}{a_0{}^2 k^2} \Rightarrow |E| = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \mathbb{Z}^2}{2a_0{}^2 \lambda^2 \mu} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{\mathbb{Z}^2}{|\lambda^2|} \tag{11.6}$$

Η (11.6) γράφεται και ως

$$|E| = \frac{e^2 |\mathbb{Z}|^2}{2a_0 \lambda^2} \text{ και } |E| = \frac{\mathbb{R}|\mathbb{Z}|^2}{\lambda^2}$$

όπου $\mathbb{R} = \dfrac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ και $\mathbb{R}$ είναι η σταθερά του Rydberg.

Οπότε η διαφορική εξίσωση γίνεται:

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right] u = 0 \tag{11.7}$$

Για την επίλυση της διακρίνουμε δύο όρια για το ρ: $\rho \to 0$ και $\rho \to \infty$.

α) Για $\rho \to \infty : \dfrac{d^2 u}{d\rho^2} = \dfrac{1}{4} u \Rightarrow u(\rho) \sim Ae^{\rho/2} + Be^{-\rho/2}$

Επειδή πρέπει $\lim\limits_{r\to\infty} \psi = 0$, παίρνουμε $A = 0$: $u(\rho) \sim e^{-\rho/2}$

β) Για $\rho \to 0 : \dfrac{d^2 u}{d\rho^2} - \dfrac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u = 0$

Δοκιμάζουμε λύση της μορφής

$$u(\rho) = \rho^n \Rightarrow n(n-1)\rho^{n-2} = \ell(\ell+1)\rho^{n-2} \Rightarrow n(n-1) = \ell(\ell+1)$$

Οι λύσεις είναι:

$$n - 1 = \ell \Rightarrow n = \ell + 1 \text{ και } n - 1 = -\ell - 1 \Rightarrow n = -\ell$$

και άρα

$$u(\rho) = A\rho^{-\ell} + B\rho^{\ell+1}$$

Εφαρμόζοντας τη συνοριακή συνθήκη για $\rho \to 0$, παίρνουμε:

$$\lim_{\rho\to 0} u(\rho) = 0 \Rightarrow A = 0$$

Επομένως, η λύση της (11.7) γράφεται στη μορφή

$$u(\rho) = e^{-\rho/2}\rho^{\ell+1}F(\rho) \tag{11.8}$$

Απομένει να βρούμε τη συνάρτηση $F(\rho)$. Αντικαθιστώντας την (11.8) στην (11.7), παίρνουμε την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$\left\{\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (2\ell+2-\rho)\frac{d}{d\rho} - (\ell+1-\lambda)\right\}F(\rho) = 0 \tag{11.9}$$

Δοκιμάζουμε λύση με ανάπτυξη σε άπειρη σειρά:

$$F(\rho) = \sum_n a_n\rho^n \tag{11.10}$$

Αντικαθιστώντας στην (11.9), παίρνουμε:

$$\sum_n a_n n(n-1)\rho^{n-1} + \sum_n 2(\ell+1)n\rho^{n-1}a_n - \sum_n n\rho^n a_n - (\ell+1-\lambda)\sum_n a_n\rho^n = 0$$

Μαζεύοντας τους όρους με την ίδια δύναμη του ρ,

$$\sum_k\left\{a_{k+1}(k+1)k\rho^k + 2(\ell+1)(k+1)\rho^k a_{k+1} - ka_k\rho^k - a_k\rho^k(\ell+1-\lambda)\right\} = 0$$

$$\Rightarrow a_{k+1}(k+1)[k+2\ell+2] = a_k(\ell+1+k-\lambda)$$

$$\Rightarrow a_{k+1} = a_k\frac{\ell+1+k-\lambda}{(k+1)(k+2\ell+2)} \tag{11.11}$$

Το επόμενο βήμα είναι να επαληθεύσουμε ότι η σειρά (11.10) με τους όρους όπως στην (11.11) συγκλίνει:

$$\lim_{k\to\infty}\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{1}{k} \tag{11.12}$$

Όντως, η σειρά συγκλίνει. Ωστόσο, η συμπεριφορά της (11.12) είναι ίδια με τη σειρά $e^\rho = \sum_n \frac{1}{n!}\rho^n$

.

Επομένως το γινόμενο της σειράς και του όρου $e^{-\rho/2}$ από την (11.8) για $\rho\to\infty$ θα συμπεριφέρεται ως

$$\lim_{\rho\to\infty}u(\rho) \to e^{-\rho/2}e^\rho\cdot\rho^{\ell+1} = e^{+\rho/2}\cdot\rho^{\ell+1} \to \infty$$

Μόνος τρόπος αποφυγής του προβλήματος με τη συνοριακή συνθήκη στο $\rho\to\infty$, είναι η σειρά να μην είναι άπειρη, αλλά να τερματίζεται, δηλαδή να υπάρχει δείκτης $k_{\max}$ τέτοιος ώστε $\ell+1+k_{\max}-\lambda = 0 \;\Rightarrow \lambda \equiv$ ακέραιος, ίσος με $k_{\max}+1+\ell$. Επομένως αλλάζουμε την ονομασία του λ σε n και αντικαθιστώντας στην (11.6) βρίσκουμε

$$|E| = \frac{\mathbb{Z}^2\Re}{n^2} = \frac{e^2\mathbb{Z}^2}{2a_0n^2}$$

Για $\mathbb{Z}=1$ βρίσκουμε τις ενεργειακές στάθμες του Bohr:

$$E = -\frac{\Re}{n^2}$$

Το πολυώνυμο $F(\rho)$ είναι διαφορετικό για κάθε τιμή των n και ℓ, οπότε πρέπει να φέρει δυο δείκτες: $F_{n\ell}(\rho)$. Τα $F_{n\ell}(\rho)$ είναι γνωστά ως «Πολυώνυμα Laguerre»: είναι πολυώνυμα βαθμού $k_{\max} = n - \ell - 1$. Πολλαπλασιαζόμενο με τον όρο $\rho^{\ell+1}$ στην (11.8), το αποτέλεσμα είναι ένα πολυώνυμο με ελάχιστη δύναμη $\rho^{\ell+1}$ και μέγιστη το ρ^n. Έτσι συμπεραίνουμε ότι η ακτινική κυματοσυνάρτηση θα είναι, για κάθε n, ℓ,

$$R_{n\ell}(r) = F_{n\ell}(r) e^{-kr}$$

όπου $F_{n\ell}(r)$ πολυώνυμο της μορφής

$$a_\ell r^\ell + \ldots + a_{n-1} r^{n-1}$$

Είναι δε προφανές ότι

$$k_{\max} = n - \ell - 1 \geq 0 \Rightarrow \ell \leq n - 1$$

Επομένως το ℓ μπορεί να παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές $0,1,2,\ldots$ έως $n-1$.

3. Παραδείγματα

3.1 Υπολογισμός θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου του υδρογόνου, καθώς και των $\langle r \rangle, \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$.

Εφόσον $n = 1,\ \ell = 0$ και άρα η λύση της ακτινικής εξίσωσης

$$u_{10}(\rho) = \rho F_{10}(\rho) e^{-\rho/2}$$

Το πολυώνυμο Laguerre F_{10} θα είναι βαθμού $n - \ell - 1 = 0$, άρα είναι μια σταθερά, A, που βρίσκεται κανονικοποιώντας την κυματοσυνάρτηση , δηλ. απαιτώντας

$$\int_0^\infty \left|R_{10}(r)\right|^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow |A|^2 \int e^{-\rho} \rho^2 \frac{d\rho}{2k} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{k} = (a_0)^{-1/2}$$

Και άρα:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} e^{-r/a_0} \qquad u_{10} = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \cdot \frac{2r}{a_0} \cdot e^{-r/a_0}$$

Επομένως,

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{10}^*(r) r R_{10}(r) r^2 dr = \int_0^\infty R_{10}{}^2 r^3 dr$$

Αντικαθιστώντας $\rho = 2kr$, παίρνουμε

$$\langle r \rangle = \left[2\left(k^{3/2}\right)\right]^2 \cdot \left(\frac{1}{2k}\right)^4 \cdot \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^3 d\rho = \frac{3!}{4k} = \frac{3}{2} a_0$$

Με τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^\infty |R_{10}|^2 \frac{1}{r} r^2 dr = \left(2k^{3/2}\right)^2 \left(\frac{1}{2k}\right)^2 \int_0^\infty e^{-\rho} \rho d\rho = k = \frac{1}{a_0}$$

Η μέγιστη πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου είναι στο σημείο όπου $p(r) = r^2 \left|R(r)\right|^2$ είναι ακρότατο, δηλ. $\frac{dp}{dr} = 0$.

$$p(\rho) = \left|u(\rho)\right|^2 = \frac{1}{a_0} e^{-\rho} \rho^2$$

Για $\frac{dp}{d\rho} = 0$, βρίσκουμε $\rho = 2$, δηλ. πιο πιθανή ακτίνα: $r = a_0$.

Οι κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου δίδονται ως εξής:

$$1S \qquad \varphi_{1\,0\,0}(r,\theta,\phi) = \frac{2}{(a_0)^{\frac{3}{2}}} e^{-r/a_0} \Upsilon_0^{\,0}(\theta,\phi)$$

$$2S \qquad \varphi_{2\,0\,0}(r,\theta,\phi) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \Upsilon_0^{\,0}(\theta,\phi)$$

$$2P \qquad \left.\begin{matrix} \varphi_{2\,1\,1}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{2\,1\,0}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{2\,1\,-1}(r,\theta,\phi) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{\sqrt{3}\,(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \left\{\begin{matrix} \Upsilon_1^{\,1}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_1^{\,0}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_1^{\,-1}(\theta,\phi) \end{matrix}\right.$$

$$3S \qquad \varphi_{3\,0\,0}(r,\theta,\phi) = \frac{2}{3(3a_0)^{\frac{3}{2}}} \left\{3 - \frac{2r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{3a_0}\right)^2\right\} e^{-r/3a_0} \Upsilon_0^{\,0}(\theta,\phi)$$

$$3P \qquad \left.\begin{matrix} \varphi_{3\,1\,1}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,1\,0}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,1\,-1}(r,\theta,\phi) \end{matrix}\right\} = \frac{4\sqrt{2}}{9(3a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) e^{-r/3a_0} \left\{\begin{matrix} \Upsilon_1^{\,1}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_1^{\,0}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_1^{\,-1}(\theta,\phi) \end{matrix}\right.$$

$$3D \qquad \left.\begin{matrix} \varphi_{3\,2\,2}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,2\,1}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,2\,0}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,2\,-1}(r,\theta,\phi) \\ \varphi_{3\,2\,-2}(r,\theta,\phi) \end{matrix}\right\} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}\,(3a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \left\{\begin{matrix} \Upsilon_2^{\,2}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_2^{\,1}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_2^{\,0}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_2^{\,-1}(\theta,\phi) \\ \Upsilon_2^{\,-2}(\theta,\phi) \end{matrix}\right.$$

3.2 Υπολογισμός πιθανότητας το ηλεκτρόνιο να βρεθεί σε απόσταση $\leq m a_0$ από τον πυρήνα, όπου m αριθμός:

$$P\left(ma_0\right)=P\left(r\le ma_0\right)=\int_0^{ma_0}\left|\psi\left(r\right)\right|^2 4\pi r^2\cdot\left(A_0^{\,0}\right)^2 dr=\frac{4}{a_0^{\,3}}\int_0^{ma_0} r^2 e^{-2r/a_0}dr=1-\left(1+2m+2m^2\right)e^{-2m}$$

Αντικαθιστώντας μερικές ενδεικτικές τιμές,

$$P\left(a_0\right)=32\% \quad (\text{μόνο το } \frac{1}{3} \text{ της ζωής του σε } r\le a_0 !)$$

Για

$$\begin{array}{ll} r=1a_0 & 32\% \\ r=2a_0 & 76\% \\ r=4a_0 & 99\% \\ r=7a_0 & 99{,}99\% \\ r=9a_0 & 99{,}9997\% \end{array}$$

Η κλασσικά απαγορευμένη περιοχή δίδεται ως το σημείο στο οποίο

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} \qquad E\left(r\right)=V\left(r\right)\Rightarrow-\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{r}$$

$$V\left(r\right)=E\Rightarrow\frac{1}{r}=\frac{1}{2n^2a_0}\Rightarrow r=2n^2a_0 \qquad n=1\Rightarrow r=2a_0$$

και επομένως, στην Κλασσική Μηχανική το e^- δεν μπορεί να βρεθεί με $r>2a_0$. Στην Κβαντική Μηχανική, βλέπουμε ότι $p\left(r>2a_0\right)\simeq 24\%$!

3.3 Παράδειγμα: Σε χρόνο $t=0$, άτομο υδρογόνου βρίσκεται στην εξής κατάσταση:

$$\psi\left(\vec{r},0\right)=\frac{1}{\left(2a_0\right)^{\frac{3}{2}}}\left\{\frac{4}{\sqrt{3\pi}}e^{-r/a_0}+A\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\left\{-i\Upsilon_1^{\,+1}+\Upsilon_1^{\,-1}+\sqrt{7}\Upsilon_1^{\,0}\right\}\right\}$$

a) Υπολογίστε τη σταθερά A :

$$\psi\left(\vec{r},0\right)=\frac{2}{2^{3/2}}\frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{3\pi}}\varphi_{100}+A\sqrt{3}\left(-i\varphi_{211}+\varphi_{21-1}+\sqrt{7}\varphi_{210}\right)$$

$$\Rightarrow\int dV\left|\psi\right|^2=\frac{2}{3}+3A^2\left(1+1+7\right)=1\Rightarrow 9A^2=\frac{1}{3\cdot 3}\Rightarrow A=\frac{1}{9}$$

b) Ποια η πιθανότητα, μέτρηση της στροφορμής να δώσει την τιμή $\sqrt{2}\hbar$?

$$\sqrt{\ell\left(\ell+1\right)}\hbar=\sqrt{2}\Rightarrow\ell=1\Rightarrow p\left(\ell=1\right)=\frac{1}{3}$$

c) Ποια η πιθανότητα (πυκνότητα) το ηλεκτρόνιο να βρεθεί σε ένα κέλυφος πάχους dr σε ακτίνα r ?

$$\int\left|p\right|^2 r^2 dr d\Omega\Rightarrow\left|\psi\right|^2 r^2 dr$$

$$r^2 dr\int d\Omega|\psi|^2 = \frac{2}{3}\cdot\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}\cdot\int\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)^2 d\Omega + \frac{3}{81}\cdot\frac{1}{3(2a_0)^3}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/a_0}\cdot\{1+1+7\} =$$

$$= \frac{1}{3}\left\{64e^{-2r/a_0} + \frac{1}{3}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/a_0}\right\}\frac{1}{(2a_0)^3}r^2 dr$$

d) Βρείτε μια εξίσωση που να δίνει το σημείο με το μέγιστο της $P_r(r)$.

$$P_r(r) = \frac{1}{3(2a_0)^3}r^2\left\{64e^{-2r/a_0} + \frac{1}{3}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/a_0}\right\}$$

$$\frac{dP_r}{dr} = 0 \Rightarrow 32re^{-2r/a_0} - 32\frac{r^2}{a_0}e^{-2r/a_0} + \frac{1}{3}\frac{r^3}{a_0^2}e^{-r/a_0} - \frac{1}{12}\frac{r^4}{a_0^3}e^{-r/a_0} = 0$$

<u>3.4</u> Αποδείξτε ότι $\langle\vec{r}\rangle = 0$ στην $\psi_{n\ell m}$ του ατόμου του H.

$$\langle x\rangle \propto \int\int\int r\sin\theta\cos\phi\left|\Upsilon_\ell^m\right|^2|R_{n\ell}|^2 r^2 d(\cos\theta)\,d\phi\,dr$$

$$\propto \int\cos\phi\, d\phi = 0$$

$$\langle y\rangle \propto \int\sin\phi\, d\phi = 0$$

$$\langle z\rangle \propto \int\cos\theta\left|Y_\ell^m(\theta,\phi)\right|^2 d(\cos\theta) = 0$$

επειδή η $\left|\Upsilon_\ell^m(\theta,\phi)\right|^2$ είναι άρτια συνάρτηση του $\cos\theta$.

4. Μαθηματικό συμπλήρωμα

4.1 Απόδειξη της (11.2)

α) Αντιστρέφοντας τις εξισώσεις παίρνουμε

$$m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = M\vec{r}_{cm}$$
$$\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$$

και άρα:

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_{cm} + \frac{m_2}{M}\vec{r} \Rightarrow \vec{p}_1 = m_1\dot{\vec{r}}_1 = m_1\dot{\vec{r}}_{cm} + \frac{m_1 m_2}{M}\dot{\vec{r}}$$

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_{cm} - \frac{m_1}{M}\vec{r} \Rightarrow \vec{p}_2 = m_2\dot{\vec{r}}_2 = m_2\dot{\vec{r}}_{cm} - \frac{m_2 m_1}{M}\dot{\vec{r}}$$

Με λίγη άλγεβρα βγάζουμε:

$$\frac{p_1^{\,2}}{2m_1} = \frac{1}{2}m_1\dot{\vec{r}}_{cm}^{\,2} + \frac{1}{2}\frac{m_1^{\,2}m_2^{\,2}}{m_1 M^2}\dot{\vec{r}}^{\,2} + \frac{m_1}{m_1}\cdot m_1 m_2\frac{1}{M}\dot{\vec{r}}_{cm}\cdot\dot{\vec{r}}$$
$$\frac{p_2^{\,2}}{2m_2} = \frac{1}{2}m_2\dot{\vec{r}}_{cm}^{\,2} + \frac{1}{2}\frac{m_2^{\,2}m_1^{\,2}}{m_2 M^2}\dot{\vec{r}}^{\,2} - \frac{m_2}{m_2}\cdot m_1 m_2\frac{1}{M}\dot{\vec{r}}_{cm}\cdot\dot{\vec{r}}$$
$$\frac{p_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{p_2^{\,2}}{2m_2} = \frac{1}{2}M\dot{\vec{r}}_{cm}^{\,2} + \frac{1}{2}\frac{\dot{\vec{r}}^{\,2}}{M}\left\{m_1 m_2\right\} = \frac{\vec{p}_{CM}^{\;2}}{2M} + \frac{\vec{p}_{rel}^{\;2}}{2\mu}!$$

β) Απόδειξη της (11.2) μέσω αλλαγής μεταβλητών σε $1D$:

$$x_{cm} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} \qquad x_{rel} = x_1 - x_2$$

Χρειαζόμαστε τις ποσότητες $\hat{p}_1^2/2m_1$ και $\hat{p}_2^2/2m_2$, δηλαδή τις δυο παραγώγους $\dfrac{\partial^2}{\partial x_1^2}$ και $\dfrac{\partial^2}{\partial x_2^2}$. Από τον κανόνα της αλυσίδας:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_{cm}}\frac{\partial x_{cm}}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}}\frac{\partial x_{rel}}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}}$$
$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_{cm}}\frac{\partial x_{cm}}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}}\frac{\partial x_{rel}}{\partial x_2} = \frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial x_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x_{rel}}$$

και άρα

$$\frac{\hat{p}_1^{\,2}}{2m_1} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x_{rel}}\right) = -\hbar^2\left[\frac{m_1}{2M^2}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} + \frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}\partial x_{rel}} + \frac{1}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2}\right]$$

Με τον ίδιο τρόπο,

$$\frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} = -\hbar^2\left[\frac{m_2}{2M^2}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} - \frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}\partial x_{rel}} + \frac{1}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2}\right]$$

Και άρα:

$$\frac{\hat{\mathrm{p}}_1^2}{2m_1}+\frac{\hat{\mathrm{p}}_2^2}{2m_2}=-\frac{\hbar^2\left(m_1+m_2\right)}{2M^2}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2}-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2}=-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_{rel}^2}=\frac{\hat{\mathrm{p}}_{cm}^2}{2M}+\frac{\hat{\mathrm{p}}_{rel}^2}{2\mu}$$