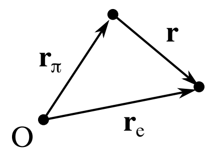
4

Δυναμικό Coulomb - Λύση της εξίσωσης του Schrödinger

4.1 Κλασσική μηχανική - το πρόβλημα των δύο σωμάτων

Θεωρούμε την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με μάζα m_e και φορτίο $q_e = -e$ με έναν πυρήνα με φορτίο $q_\pi = e$ και μάζα $m_\pi =$ μάζα πρωτονίου. Η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη σχέση:



$$E = \frac{P_\pi^2}{2m_\pi} + \frac{P_e^2}{2m_e} + V(\mathbf{r})$$

όπου $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_\pi$

$$V(\mathbf{r}) = +\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_\pi q_e}{|\mathbf{r}|} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Αναλύω την κίνηση του συστήματος σε δύο μέρη:

1. Κίνηση του κέντρου μάζας:

$$\mathbf{R}_{\text{KM}} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_\pi\mathbf{r}_\pi}{m_e + m_\pi}, \quad M = m_e + m_\pi$$

$$\mathbf{P}_{\text{ολ}} = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_\pi = \mathbf{P}_{\text{KM}}$$

2. Σχετική κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα:

$$\mathbf{P}_{\text{σχ}} = \frac{m_\pi m_e}{m_\pi + m_e}(\mathbf{V}_e - \mathbf{V}_\pi) = \mu\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{m_\pi\mathbf{P}_e - m_e\mathbf{P}_\pi}{m_\pi + m_e}$$

όπου $\mu = \dfrac{m_\pi m_e}{m_\pi + m_e}$ είναι η ανηγμένη μάζα. Ακόμη, η στροφορμή γύρω από το κέντρο μάζας είναι:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r}'_\pi \times \mathbf{P}'_\pi + \mathbf{r}'_e \times \mathbf{P}'_e = \mu\mathbf{r} \times \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t}$$

Η ολική κινητική ενέργεια γίνεται:

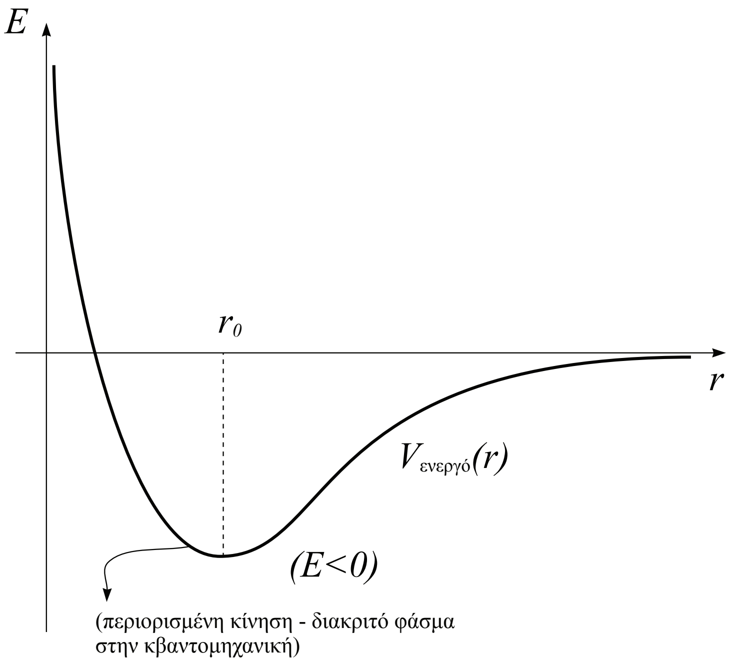
$$\frac{P_\pi^2}{2m_\pi} + \frac{P_e^2}{2m_e} = \frac{P_{\text{KM}}^2}{2M} + \frac{P_{\text{σχ}}^2}{2\mu}$$

$$\Rightarrow E_{\text{ολ}} = E_{\text{KM}} + \left\{\underbrace{\frac{P_{\text{σχ}}^2}{2\mu} + V(r)}_{E_{\text{σχ}}}\right\}$$

$$(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \to (\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_\pi)$$

$$\mathbf{r}_\pi = \frac{M}{M}\mathbf{R} - \frac{m_e}{M}\mathbf{r} = \mathbf{R} - \frac{m_e}{M}\mathbf{r}$$

$$\mathbf{r}_e = \frac{M}{M}\mathbf{R} + \frac{m_\pi}{M}\mathbf{r} = \mathbf{R} + \frac{m_\pi}{M}\mathbf{r}$$



Σχήμα 4.1

$$\boxed{\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_\text{π} \Rightarrow \mathbf{V} = \mathbf{V}_e - \mathbf{V}_\text{π}}$$

$$\mathbf{P}_\text{π} = m_\text{π}\dot{\mathbf{r}}_\text{π} = m_\text{π}\dot{\mathbf{R}} - \dot{\mathbf{r}}\frac{m_\text{π} m_e}{M}$$

$$\mathbf{P}_e = m_e\dot{\mathbf{r}}_e = m_e\dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}\frac{m_\text{π} m_e}{M}$$

$$\mathbf{P}_\text{π} = \frac{m_\text{π}}{M}\mathbf{P}_\text{KM} - \mathbf{P}$$

$$\mathbf{P}_e = \frac{m_e}{M}\mathbf{P}_\text{KM} + \mathbf{P}$$

$$\frac{P_e^2}{m_e} + \frac{P_\text{π}^2}{m_\text{π}} - \frac{P_\text{KM}^2}{M} = \frac{P^2}{\mu}$$

με $\mathbf{P} = \mathbf{P}_\text{σχ} = \mu \mathrm{d}\mathbf{r}/\mathrm{d}t$. Έχουμε λοιπόν δύο ανεξάρτητες κινήσεις, την κίνηση του κέντρου μάζας και την κίνηση ενός σώματος μάζας μ εντός πεδίου με $V(r)$. Για το δεύτερο σώμα έχουμε ότι η ταχύτητά του αναλύεται σε δύο συνιστώσες: (υπενθυμίζουμε ότι $\hat{r}\cdot\hat{\theta} = 0$)

$$\mathbf{V} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\hat{r} + r\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\hat{\theta} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\hat{r} + V_\theta\hat{\theta}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \dfrac{P_\text{σχ}^2}{2\mu} & = \dfrac{1}{2\mu}(\mu^2 V_r^2 + \mu^2 V_\theta^2) = \dfrac{\mu}{2}\left(\dfrac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \dfrac{\mu}{2}V_\theta^2 \\ \\ \mathbf{L} & = \mu r V_\theta \hat{z}, \qquad L^2 = \mu^2 r^2 V_\theta^2 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_\text{σχ} &= \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \frac{\mu}{2}V_\theta^2 + V(r) \\ &= \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \\ &= \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right)^2 + V_\text{ενεργό}(r) \end{aligned}$$

Επειδή η δύναμη είναι κεντρική, $\mathbf{F} = F(r)\hat{r}$, η στροφορμή διατηρείται. Άρα έχουμε τελικά ένα μονοδιάστατο πρόβλημα με δυναμική μεταβλητή το r.

4.2 Κβαντική μηχανική - το πρόβλημα των δύο σωμάτων

Η χαμιλτονιανή του συστήματος είναι:

$$H = \frac{P_{\pi}^2}{2m_{\pi}} + \frac{P_e^2}{2m_e} + V(r)$$

$$\mathbf{P}_{\pi} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_{\pi}, \qquad \mathbf{P}_e \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_e$$

όπου εννοούμε παραγώγιση ως προς τις συντεταγμένες $(x_{\pi}, y_{\pi}, z_{\pi})$ και (x_e, y_e, z_e) αντίστοιχα. Ακόμη έχουμε, όπως δείξαμε προηγούμενα

$$H = \frac{P_{\text{KM}}^2}{2M} + \frac{P_{\sigma\chi}^2}{2\mu} + V(r)$$

$$\mathbf{P}_{\text{KM}} \to -i\hbar\nabla_R, \qquad \mathbf{P}_{\sigma\chi} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_r$$

όπου εννοείται παραγώγιση ως προς τις συντεταγμένες (X, Y, Z) του κέντρου μάζας και τις (x, y, z) του $\mathbf{r}$ (σχετική κίνηση).

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{\pi}, t) \to \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$$

$$M = m_e + m_{\pi}, \quad \mu = \frac{m_e m_{\pi}}{m_e + m_{\pi}}$$

$$M_{\pi} \simeq 1836 m_e \Rightarrow \mu \simeq 0,995 m_e$$

οπότε η εξίσωση του Schrödinger είναι:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Γράφουμε

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = U(\mathbf{R}, \mathbf{r})\mathrm{e}^{-iE't/\hbar}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]U(\mathbf{R}, r) = E'U(\mathbf{R}, \mathbf{r})}$$

και βρίσκουμε τις ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας του συστήματος E'.

Μπορούμε να περάσουμε κατευθείαν

$$\left(\frac{1}{M_{\pi}}\nabla_{\pi}^2 + \frac{1}{M_e}\nabla_e^2\right) \to \left(\frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_r^2\right)$$

με αλλαγή μεταβλητής και μετασχηματισμό στις παραγωγίσεις.

4.3 Χωρισμός μεταβλητών

Από τη μορφή της χαμιλτονιανής, όπου ο κινητικός όρος είναι χωρισμένος σε δύο όρους, μπορούμε να γράψουμε τη λύση στη μορφή:

$$U(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = u_{\text{KM}}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 u_{\text{KM}}\right)\Psi + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\Psi + V(\mathbf{r})\Psi\right]u_{\text{KM}} = E' u_{\text{KM}}\Psi$$

Διαιρώντας με το γινόμενο $u_{\text{KM}}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r})$ έχουμε δύο ανεξάρτητους όρους από αριστερά

$$\frac{1}{u_{\text{KM}}}\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 u_{\text{KM}}\right) + \frac{1}{\Psi}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi\right\} = E'$$

για να έχουμε ισότητα για κάθε $\mathbf{R}, \mathbf{r}$, πρέπει οι δύο αυτοί όροι να είναι ίσοι με σταθερές

$$\Rightarrow \begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 u_{\text{KM}}(R) = E_R u_{\text{KM}}(R) \\ -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \\ E_R + E = E' \end{cases}$$

Η πρώτη εξίσωση περιγράφει την κίνηση ενός ελεύθερου σώματος M με ενέργεια E_R, κίνηση του κέντρου μάζας:

$$\Rightarrow u_{\text{KM}} = A\mathrm{e}^{\pm i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{R}}, \quad k_0^2 = \frac{2M}{\hbar^2}E_R$$

$$\text{συνεχές φάσμα} \qquad \mathbf{P}_{\text{KM}} = \hbar\mathbf{k}_0$$

Θα ασχοληθούμε περαιτέρω μόνο με τη δεύτερη εξίσωση, η οποία περιγράφει τη μη τετριμμένη, σχετική κίνηση των δύο σωμάτων, σαν να ήταν το ένα (ο πυρήνας) ακίνητο.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Επειδή η δυναμική ενέργεια έχει σφαιρική συμμετρία, θα χρησιμοποιήσουμε σφαιρικές συντεταγμένες (r,θ,ϕ) για τη λύση. Αναπτύσουμε πρώτα τη λαπλασιανή σε (r,θ,ϕ):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}$$

Η εξίσωση του Schrödinger γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \sin^2\theta\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}\right]$$

$$+V(r)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r,\theta,\phi)$$

Μια τυπική μέθοδος λύσης μιας διαφορικής εξίσωσης με μερικές παραγώγους είναι η μέθοδος του χωρισμού των μεταβλητών όταν αυτό είναι δυνατόν. Στην προκειμένη περίπτωση μπορούμε να αναζητήσουμε μια λύση τέτοιας μορφής γράφοντας:

$$\boxed{\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)}$$

Οι συναρτήσεις $Y(\theta,\phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές. Ορίζουμε τους τελεστές $\hat{A},\hat{B},\hat{\Lambda}$:

$$\hat{A}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + V(r)$$

$$\hat{B}(r) = \frac{1}{2\mu r^2}$$

$$\hat{\Lambda}(\theta,\phi) = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{A}(r) + \hat{B}(r)\hat{\Lambda}(\theta,\phi)$$

$$\Rightarrow \hat{H}\Psi = (\hat{A}R)Y + \hat{B}(\hat{\Lambda}Y)R = ERY$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{A}R}{R} + \frac{\hat{B}R}{R}\frac{\hat{\Lambda}Y}{Y} = E$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{\Lambda}Y(\theta,\phi)}{Y} = \frac{R}{\hat{B}R}\left(E - \frac{\hat{A}R}{R}\right)(r)$$

δηλαδή μια συνάρτηση του (θ,ϕ) είναι ίση με μια συνάρτηση του (r)

$$\Rightarrow \frac{\hat{\Lambda}Y}{Y} = \lambda \Rightarrow \hat{\Lambda}Y = \lambda Y(\theta,\phi)$$

όπου λ σταθερός αριθμός, πραγματικός

$$\text{και} \quad \frac{R}{\hat{B}R}\left(E - \frac{\hat{A}R}{R}\right) = \lambda \Rightarrow ER - \hat{A}R = \lambda\hat{B}R$$

$$\Rightarrow \hat{A}R + \lambda\hat{B}R = ER$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \left[\frac{\lambda}{2\mu r^2} + V(r)\right]R = ER \quad \text{(ακτινική εξίσωση)}$$

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] = \lambda\hat{Y} \quad \text{(γωνιακή εξίσωση)}$$

Έχουμε ξανά τη δυνατότητα του χωρισμού των μεταβλητών, $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$.
Στην ακτινική εξίσωση βλέπουμε την εμφάνιση ενός ακόμη όρου δυναμικής ενέργειας που αντιστοιχεί κλασσικά στο *φυγοκεντρικό δυναμικό*. Άρα η σταθερά διαχωρισμού λ αντιπροσωπεύει το τετράγωνο της στροφορμής κλασικά,

$$\lambda = \hbar^2\tilde{\lambda} = \hbar^2 l(l+1)$$

όπως θα δείξουμε παρακάτω.

4.4 Σφαιρικές αρμονικές

Λύνουμε τη γωνιακή εξίσωση με τη μέθοδο του χωρισμού των μεταβλητών.

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi), \qquad \lambda = \hbar^2\tilde{\lambda}$$

Αντικαθιστώντας έχουμε, αφού διαιρέσουμε με Y:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \tilde{\lambda}\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \begin{cases}\Phi = \mathrm{e}^{\pm im\phi}, & m \neq 0\\ \Phi = c + D\phi, & m = 0\end{cases}$$

Η εξίσωση $\Phi(\phi)$ πρέπει να είναι μονότιμη ως προς ϕ, αλλιώς θα είχαμε δύο (πολλές) τιμές για την κυματοσυνάρτηση στο ίδιο σημείο του χώρου $(r,\theta,\phi) \equiv (r,\theta,\phi+2\pi)$

$$\Rightarrow m = \text{ ακέραιος και } D \equiv 0$$

$$\Rightarrow \Phi(\phi) = \mathrm{e}^{im\phi} \quad \text{για } m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

Η εξίσωση για τη γωνία θ γράφεται:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) + \left(\tilde{\lambda} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0$$

Κάνουμε την αλλαγή μεταβλητής

$$\xi = \cos\theta \Rightarrow \frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\theta} = \frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\xi}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}\theta} = -\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}\xi} \Rightarrow \frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}$$

$$\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - \xi^2$$

Η γωνιακή εξίσωση γράφεται:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\xi}\right] + \left(\tilde{\lambda} - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0$$

$$\Theta = \Theta(\theta) = \Theta(\xi)$$

Λύνουμε την τελευταία εξίσωση για $m = 0$:

$$(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}^2\Theta}{\mathrm{d}\xi^2} - 2\xi\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\xi} + \tilde{\lambda}\Theta = 0$$

Υποθέτουμε ότι η λύση είναι μια σειρά ως προς ξ.

$$\Theta(\xi) = \sum_{k=0}^{+\infty} a_k \xi^k$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{+\infty} \left\{ k(k-1)a_k\xi^{k-2} - \underbrace{k(k-1)a_k\xi^k - 2ka_k\xi^k} + \tilde{\lambda} a_k \xi^k \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{\sigma=0}^{+\infty} \left\{ (\sigma+2)(\sigma+1)a_{\sigma+2} - \sigma(\sigma+1)a_\sigma + \tilde{\lambda} a_\sigma \right\} \xi^\sigma = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{a_{\sigma+2} = \frac{\sigma(\sigma+1) - \tilde{\lambda}}{(\sigma+2)(\sigma+1)} a_\sigma}$$

Προσοχή: Στο άθροισμα $\sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)a_k\xi^{k-2}$, για $k=0$ και $k=1$ έχουμε μηδέν

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{+\infty} k(k-1)a_k\xi^{k-2} = \sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)a_k\xi^{k-2} = \sum_{\sigma=0}^{\infty} (\sigma+2)(\sigma+1)a_{\sigma+2}\xi^\sigma, \qquad \text{θέτοντας } k = \sigma+2$$

Δύο ανεξάρτητες σειρές λύσεων:

1. $a_0 \neq 0,\ a_1 = 0$

$$\Rightarrow \text{ άρτιες δυνάμεις του } \xi :\ \xi^0, \xi^2, \xi^4, \xi^6, \ldots$$

2. $a_0 = 0,\ a_1 \neq 0$

$$\Rightarrow \text{ περιττές δυνάμεις του } \xi :\ \xi^1, \xi^3, \xi^5, \xi^7, \ldots$$

Οι σειρές αποκλίνουν στο όριο $\xi = \pm 1$ εάν έχουν άπειρους όρους. Άρα τέτοιες λύσεις είναι μη αποδεκτές. Παραδεκτές λύσεις είναι τα πολυώνυμα.
Για να έχουμε πολυωνυμική λύση, το $\tilde{\lambda}$ παίρνει μόνο ακέραιες τιμές:

$$\tilde{\lambda} = l(l+1), \qquad l = \text{ θετικός ακέραιος ή μηδέν}$$

για να τερματίζεται η σειρά. Άρα η στροφορμή εμφανίζεται κβαντισμένη.
Για άρτιο l παίρνουμε την άρτια λύση με $a_1 = 0$, $a_0 \neq 0$, ενώ για περιττό l παίρνουμε την περιττή λύση με $a_0 = 0$, $a_1 \neq 0$.
Οι λύσεις για συγκεκριμένο l είναι τα πολυώνυμα του Legendre $P_l(\xi) = P_l(\cos\theta)$.

$$l = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} a_2 = 0 \\ a_4 = 0, \ldots \end{pmatrix} \Rightarrow P_0 = a_0$$

$$l = 1 \Rightarrow \begin{pmatrix} a_3 = 0 \\ a_5 = 0, \ldots \end{pmatrix} \Rightarrow P_1 = a_1\xi$$

$$l = 2 \Rightarrow a_2 = -\frac{6}{2}a_0 = -3a_0 \Rightarrow P_2 = a_0 - 3a_0\xi^2, \quad \text{και} \quad a_4,\ a_6, \ldots \text{ μηδέν.}$$

$$\vdots$$

Κανονικοποιούμε ορίζοντας τα a_0, a_1 ανάλογα:

$$\Rightarrow P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\xi^l} \left[(1-\xi^2)^l \right], \quad \text{τύπος του Rodrigues}$$

(πολυώνυμο βαθμού l, άρτιο για $l =$ άρτιο, περιττό για $l =$ περιττό)

Λύση για $m \neq 0$:

Η γωνιακή εξίσωση ικανοποιείται από τη συνάρτηση:

$$\Theta_{\mathrm{lm}}(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}\xi^{|m|}} P_l(\xi)$$

$$P_l(\xi) = \text{ πολυώνυμο βαθμού } l \Rightarrow |m| \leq l \ \ \textbf{Προσοχή!!}$$
$$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

Ορθογωνιότητα:

$$\int_{-1}^{1} P_l(\xi) P_{l'}(\xi) \mathrm{d}\xi = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$
$$\mathrm{d}\xi = -\sin\theta \mathrm{d}\theta$$
$$\Rightarrow \int_0^{\pi} \sin\theta P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \mathrm{d}\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

Τα πολυώνυμα του Legendre φτιάχνουν ένα πλήρες σύστημα συναρτήσεων στο διάστημα $(-1,1)$.

$$\Rightarrow f(x) = \sum_l a_l P_l(x), \ a_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{1} f(x) P_l(x) \mathrm{d}x$$

Αναγωγική σχέση:

$$\frac{\mathrm{d}P_{l+1}}{\mathrm{d}x} - \frac{\mathrm{d}P_{l-1}}{\mathrm{d}x} = (2l+1) P_l$$

$$\begin{aligned} P_0(\xi) &= 1 \\ P_1(\xi) &= \xi \\ P_2(\xi) &= \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1) \\ P_3(\xi) &= \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Οι λύσεις για (θ, ϕ) και συγκεκριμένα l, m λέγονται *σφαιρικές αρμονικές*:

$$Y_{\mathrm{lm}}(\theta, \phi) = A_{\mathrm{lm}} \mathrm{e}^{im\phi} (1 - \cos^2\theta)^{|m|/2} \frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}\cos\theta^{l+|m|}} (1 - \cos^2\theta)^l$$

$$\int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi Y^*_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- $m = |m| > 0, \ A_{lm} = \dfrac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\dfrac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$
- $m = -|m| < 0, \ A_{lm} = \dfrac{(-1)^{l}}{2^l l!} \sqrt{\dfrac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}$ και $l \geq |m| \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

Ορθογώνιο, πλήρες σύστημα συναρτήσεων για $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$

$$\Rightarrow g(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{l} B_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$B_{lm} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y^*_{lm}(\theta, \phi) g(\theta, \phi) \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$$
$$Y_{l,-|m|} = (-1)^m Y^*_{l,|m|}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \mathrm{e}^{\pm i\phi} \sin\theta$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \mathrm{e}^{\pm i\phi} \cos\theta \sin\theta$$

$$Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \mathrm{e}^{\pm 2i\phi} \sin^2\theta$$

$$\vdots$$

όπου l είναι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής και m ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός.

4.5 Λύση της ακτινικής εξίσωσης – Ενεργειακές ιδιοτιμές

Έχουμε $\lambda = l(l+1)\hbar^2$ από τη λύση της γωνιακής εξίσωσης. Ορίζουμε στην ακτινική εξίσωση την αδιάστατη μεταβλητή $\rho = \beta r$, πολλαπλασιάζουμε με $-2\mu/\hbar^2$ και διαιρούμε με το β^2:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{E}{\beta^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\beta\rho}\right) R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R = 0$$

Θέτουμε: $\beta^2 = -8\mu E/\hbar^2 > 0$ για $E < 0$

$$\Rightarrow \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{E}{\beta^2} = -\frac{1}{4}$$

Ορίζουμε την αδιάστατη μεταβλητή:

$$n = \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\beta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{-\mu}{2E}}$$

και λύνουμε ως προς την ενέργεια E:

$$E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

Η ακτινική εξίσωση γράφεται:

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

Λύση με ανάπτυξη σε σειρά αφού υπολογίσουμε πρώτα τον ασυμπτωτικό όρο για $\rho \to +\infty$, με R πεπερασμένο παντού. Για $\rho \to \infty$ η ακτινική εξίσωση δίνει:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{R}{4} = 0 \Rightarrow R(\rho) = A\mathrm{e}^{\rho/2} + B\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

Για $\rho \to \infty$ η κυματοσυνάρτηση πρέπει να τείνει στο μηδέν.

$$\Rightarrow A = 0$$

Η λύση της ακτινικής εξίσωσης θα έχει τη μορφή:

$$\boxed{R(\rho) = \mathrm{e}^{-\rho/2} F(\rho)}$$

με $F(\rho)$ πολυώνυμο του ρ, διότι η $R(\rho) \to 0$ για $\rho \to \infty$. Έστω ότι

$$F(\rho) = \rho^s \sum_{k=0}^{+\infty} a_k \rho^k, \quad a_0 \neq 0$$

Αντικαθιστούμε την $R(\rho)$ στην ακτινική εξίσωση και βρίσκουμε την εξίσωση που ικανοποιεί η $F(\rho)$:

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\rho} + \left[\frac{n-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] F(\rho) = 0$$

Αντικαθιστούμε την παράσταση της F με σειρά, βρίσκουμε τα a_k.

Το $F(\rho)$ είναι πεπερασμένο για $\rho \to 0$.

$$F(\rho) = \sum_{k=0}^{+\infty} a_k \rho^{k+s}$$

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\rho} = \sum_k (s+k) a_k \rho^{k+s-1}, \quad \frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\rho^2} = \sum_k (s+k)(s+k-1)\rho^{k+s-2}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\rho^2} = \sum_k \left\{s(s-1) + 2sk + k(k-1)\right\} a_k \rho^{k+s-2}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της F έχουμε:

$$\sum_k \left\{\underbrace{s(s-1) + 2sk + k(k-1)}_{(s+k)(s+k-1)}\right\} a_k \rho^{k+s-2} + 2\sum_k (s+k) a_k \rho^{k+s-2} -$$
$$- \sum_k (s+k) a_k \rho^{k+s-1} + (n-1)\sum_k a_k \rho^{k+s-1} - l(l+1)\sum_k a_k \rho^{k+s-2} = 0$$

Ταυτότητες που προκύπτουν για τους ομοβάθμιους όρους του ρ

Για $k = 0$:

$$\rho^{s-2}\Big\{s(s-1) + 2s - l(l+1)\Big\} a_0 = 0$$

$$\Rightarrow s(s+1) = l(l+1) \Rightarrow \begin{cases} s = l \\ s = -(l+1) \end{cases}$$

Η λύση με $s = -(l+1)$ δίνει $F(\rho) \simeq 1/\rho^{l+1}$, η οποία απειρίζεται πολύ άσχημα για $\rho \to 0$.
Για $l = 0$ π.χ.:

$$F(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} \Rightarrow \nabla^2 F \simeq \nabla^2\left(\frac{1}{\rho}\right) = -\delta(\rho)4\pi$$

η οποία αποκλείεται. Δεν υπάρχει δέλτα όρος δυναμικού στη χαμιλτονιανή. Επομένως δεκτή είναι μόνο η λύση με $s = l$.

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^{+\infty}\left\{\overbrace{s(s-1) + 2sk + k(k-1) + 2s + 2k}^{(s+k)(s+k+1)} - l(l+1)\right\} a_k \rho^{k+s-2}$$
$$+ \sum_{k=0}^{+\infty}\left\{n - s - k - 1\right\} a_k \rho^{k+s-1} = 0$$

Κάνουμε την αλλαγή στον πρώτο όρο $k = \nu + 1$ και έτσι έχουμε άθροιση τώρα ως προς ν από το $0 \to \infty$.

$$\Rightarrow \sum_{\nu=0}^{\infty}\left\{(s+\nu+1)(s+\nu+2) - l(l+1)\right\} a_{\nu+1}\rho^{\nu+s-1}$$
$$+ \sum_{k=0}^{+\infty}\left\{n - s - k - 1\right\} a_k \rho^{k+s-1} = 0$$

$$\sum_{k=0}^{+\infty}\left\{\Big[(s+k+1)(s+k+2)-l(l+1)\Big]a_{k+1}+\Big[n-s-k-1\Big]a_k\right\}\rho^{k+s-1}=0$$

$$a_{k+1}=-\frac{n-s-k-1}{(s+k+1)(s+k+2)-l(l+1)}a_k$$

όπου $s=l$.
Η άπειρη σειρά σταματάει και γίνεται πολυώνυμο, εάν το n είναι ακέραιος και

$$n-l-k-1=0 \qquad (\text{διότι } s=l)$$

$$\Rightarrow n=(l+1)+k$$

Για δοσμένο n το l παίρνει μέγιστη τιμή την $n-1$, τότε $k=0$. Άρα για n,l γνωστά, έχουμε

$$n-(l+1)\geq k$$

Όταν το k πάρει τη μέγιστη δυνατή τιμή, $k_{\max}=n-(l+1)$, τότε $n-(l+1)-k_{\max}=0$ και το $a_{k_{\max}+1}=0$, όπως και όλα τα $a_{k_{\max}+2},a_{k_{\max}+3},\ldots$ είναι μηδέν, άρα το πολυώνυμο είναι το πολύ βαθμού $n-(l+1)$.

$$\Rightarrow R_{nl}(\rho)=\left[\rho^l\sum_{k=0}^{k_{\max}}a_k\rho^k\right]\mathrm{e}^{-\rho/2}, \quad k_{\max}=n-(l+1)$$

Για δοσμένο n, δηλαδή ενέργεια $\simeq -1/n^2$ έχουμε δυνατές τιμές για τον κβαντικό αριθμό της στροφορμής $l=0,1,2,\ldots,n-1$.
Οι λύσεις της αρχικής εξίσωσης του Schrödinger με την ίδια ενέργεια (δηλαδή ίδιο n) είναι:

$$\Psi_{nlm}(\theta,\phi,r)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Ενεργειακές στάθμες του ατόμου του υδρογόνου με ένα ηλεκτρόνιο:

$$\boxed{E_n=-\frac{13,6}{n^2}\,\mathrm{eV}}$$

όπου 1 eV είναι $1,6\times10^{-19}$ joule. Η σταθερά β γίνεται:

$$\boxed{\beta=\frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}\frac{1}{n}}$$

Η ενέργεια καθορίζεται μόνο από τον ακέραιο αριθμό n. Για κάθε l το m παίρνει τις τιμές $m=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$, σύνολο $(2l+1)$ τον αριθμό.
Άρα, για την ίδια ενέργεια (δοσμένο n) έχουμε έναν εκφυλισμό που δίνεται από τα (l,m). Ο αριθμός των εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων είναι

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2$$

Η κανονικοποίηση είναι:

$$\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(R_{nl})^2Y_{lm}^*(\theta,\phi)Y_{lm}(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi r^2\mathrm{d}r=1$$

Η πιθανότητα να απέχει το ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα απόσταση μεταξύ r και $r+\mathrm{d}r$ είναι:

$$\Big[R_{nl}(r)\Big]^2r^2\mathrm{d}r$$

Η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στον όγκο $\mathrm{d}V$ είναι:

$$\Psi_{nlm}^*\Psi_{nlm}\mathrm{d}V$$

Υπάρχουν στο χώρο επιφάνειες με $\Psi_{nlm}^*\Psi_{nlm}=0$, άρα το ηλεκτρόνιο δε μπορεί να βρεθεί πειραματικά ποτέ σε μία τέτοια επιφάνεια.

Έχουμε ορίσει $\rho = \beta r$

$$\beta = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}\frac{1}{n}, \qquad \mu = \frac{m_e m_\pi}{m_\pi + m_e}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{n}\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_\pi}}\frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} = \frac{1}{n}\frac{2}{1+\frac{m_e}{m_\pi}}\frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$$

Ορίζουμε την ποσότητα

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,292\times 10^{-11}\,\mathbf{m}$$

η οποία λέγεται ακτίνα της πρώτης τροχιάς του Bohr.

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{n}\frac{2}{\left(1+\frac{m_e}{m_\pi}\right)a_0} = \frac{2}{n}\frac{1}{a_0'}$$

όπου $a_0' = \left(1+\frac{m_e}{m_\pi}\right)a_0$, $1+\frac{m_e}{m_\pi} = 1,00054$.

$$\Rightarrow \boxed{\rho = \frac{2}{n}\frac{r}{a_0'}}$$

Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις[1]

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

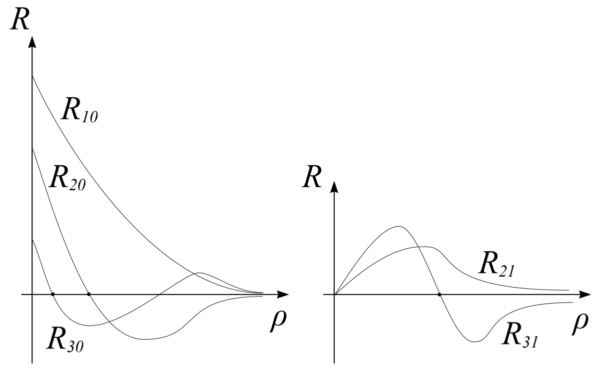
$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}(2-\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{30}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}\rho(4-\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{32}(r) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{1}{a_0'}\right)^{3/2}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/2}$$



[1] ολοκλήρωμα χρήσιμο για την κανονικοποίηση: $\int_0^{+\infty} r^k \mathrm{e}^{-r/\lambda}\mathrm{d}r = k!\lambda^{k+1}$