1.2 – Vlastní hodnoty atomu vodíku

Zadání

Nalezněte vlastní hodnoty hamiltoniánu s potenciálem $V(r) = -\frac{e'^2}{r} - \frac{c}{r^2}$, kde c je malé a kladné. Ukažte, že pro dané n vlastní hodnota roste s rostoucím l.

Řešení

Hamiltonián pro atom vodíku si pro přidaný potenciál můžeme napsat takto $H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\vec{l}^2}{2mr^2} + V(r)$. Víme také, že řešení Schröedingerovy rovnice můžeme napsat jako vlnovou funkci, která je součinem radiální a vlnové části. Řešením je tedy funkce $\psi(r,\varphi,\vartheta) = R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$. Schröedingerovu rovnici pak můžeme napsat v následujícím tvaru

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)]R(r) = ER(r) \quad (1)$$

Následně zavedeme substituci $R(r) = (\frac{u(r)}{r})$, kterou dosadíme do výše uvedené rovnice, po pár úpravách dostaneme tak následující tvar:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{d^2}{dr^2}(\frac{u}{r}) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}(\frac{u}{r})) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\frac{u}{r} + V(r)\frac{u}{r} = E\frac{u}{r} \quad (2)$$

Rovnici dvě můžeme chvíli upravovat a zjistíme, že některé členy se odečtou, výsledný tvar rovnice vypadá takto:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)]u = Eu \quad (3)$$

Jak je patrné, v rovnici máme stále obecný potenciál bez konkrétního určení. Právě za $V(r)$ dosadíme potenciál ze zadání a přepíšeme rovnici

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{c}{r^2} - \frac{e'^2}{r}]u = Eu \quad (4)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)-2mc}{r^2} - \frac{e'^2}{r}]u = Eu \quad (5)$$

Následně zavedeme nové označení $l' : l'(l'+1) = l(l+1) - \frac{2mc}{\hbar^2}$, které dosadíme do výše uvedené rovnice. Dostaneme tak rovnici analogickou k rovnici 3.

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l'(l'+1)}{r^2} + \frac{e'^2}{r}]u = Eu \quad (6)$$

Řešení takové rovnice je známé, neboť se defacto jedná o obyčejnou rovnici pro vodík, proto

$$E = -\frac{Ry}{(l'+k+1)^2}. \quad (7)$$

V předchozím výsledku nám vystupuje l', takže bychom si ho potřebovali vyjádřit, což se nejlépe udělá z výše uvedeného definičního vztahu. Pak dojdeme k výsledku $l' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \frac{2mc}{\hbar^2}}$. Následně je v našem zájmu vyjádřit si, jak se chodá jmenovatel ve vztahu pro E.

$$(l'+k+1)^2 = \frac{1}{2} + l(l+1) - \frac{2mc}{\hbar^2} + (2k+1)\sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \frac{2mc}{\hbar^2}} + k(k+1) \quad (8)$$

Vidíme tedy, že pokud l roste, klesá absolutní hodnota z E. Tedy je zřejmé, že energie E roste.

Dále uvažujme nad dostatečně malým c. Hodnotu l' tedy přepíšeme pro malé hodnoty.

$$l' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \frac{2mc}{\hbar^2}} \Rightarrow l' = -\frac{1}{2} + (l+\frac{1}{2})\sqrt{1 - \frac{2mc}{\hbar^2}\frac{1}{(l+\frac{1}{2})^1}} \tag{9}$$

Využijeme malostic c a použitím Taylorova rozvoje dojdeme k výrazu $l' \approx -\frac{1}{2} + (l+\frac{1}{2})(1 - \frac{\frac{mc}{\hbar^2}}{(1+\frac{1}{2})^2})$, což po několika úpravách můžeme vyjádřit ve zjednodušeném tvaru jako $l' = l - \frac{mc}{\hbar^2(l+\frac{1}{2})}$.

Tuto hodnotu l' dosadíme do výsledného vztahu pro energii, uvedeného v rovnici 7, uvažujme také, že $n = l + k + 1$. Pak

$$E = -\frac{Ry}{(l+k+1-\frac{mc}{\hbar^2(l+\frac{1}{2})})^2} = -\frac{Ry}{(n-\frac{mc}{\hbar^2(l+\frac{1}{2})})^2} = -\frac{Ry}{n^2(1-\frac{mc}{n\hbar^2(l+\frac{1}{2})})^2} \tag{10}$$

Opět uděláme aproximaci pro zlomek v závorce. $\frac{mc}{n\hbar^2(l+\frac{1}{2})}$ označme jako x. Pak $x \Rightarrow \frac{1}{(1-x)^2} \approx 1 + 2x$. Po této poslední aproximaci dojdeme k finálnímů výsledku pro energii

$$E = -\frac{Ry}{1+\frac{2mc}{n\hbar^2(l+\frac{1}{2})})} \tag{11}$$

Z tohoto výsledku lze vidět, že přidaný potenciál snímá v atomu vodíku degeneraci, jelikož energetické hladiny se „rozjedou“. Díky tomu můžeme vysvětlit výstavbový princip.