<u>Wykład X</u> Podstawy fizyki kwantowej

Dwucząstkowe równanie Schrödingera

Dwucząstkowa funkcja falowa $\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$

$|\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|^2$ - gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w chwili czasu t cząstki 1 w punkcie $\mathbf{r}_1$ i cząstki 2 w punkcie $\mathbf{r}_2$.

Funkcja $\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ jest unormowana tzn. $\int d^3r_1 d^3r_2 \left|\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right|^2 = 1$.

Dwucząstkowe równanie Schrödingera

Funkcja falowa $\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{\partial t} = \hat{H}\,\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \left(-\frac{\hbar^2\Delta_1}{2m_1} - \frac{\hbar^2\Delta_2}{2m_2} + V_1(t,\mathbf{r}_1) + V_2(t,\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\right)\psi(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

$V_i(t,\mathbf{r}_i)$ - energia potencjalna i-tej cząstki, $i=1,2$, wynikająca z oddziaływania z zewnętrznym polem sił;

$V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$ - energia potencjalna pary cząstek związana z ich oddziaływaniem wzajemnym.

Separacja ruchu względnego i ruchu środka masy

Zakładamy, że $V_i(t,\mathbf{r}_i)=0$ i wprowadzamy zmienne:

$$\begin{cases}\mathbf{R} \equiv \dfrac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M} & \text{- położenie środka masy}\\ \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 & \text{- położenie względne}\end{cases} \qquad \begin{cases}\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \dfrac{m_2}{M}\mathbf{r}\\ \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \dfrac{m_1}{M}\mathbf{r}\end{cases} \qquad M \equiv m_1 + m_2$$

Wyrażamy $\mathbf{R}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ przez współrzędne kartezjańskie

$$\begin{cases}\mathbf{R} = (X,Y,Z)\\ \mathbf{r} = (x,y,z)\end{cases} \qquad \begin{cases}\mathbf{r}_1 = (x_1,y_1,z_1)\\ \mathbf{r}_2 = (x_2,y_2,z_2)\end{cases}$$

i obliczamy

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}, \qquad \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \left(\frac{m_1}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \left(\frac{m_2}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2\frac{m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

A zatem $\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$\mu\equiv\frac{m_1 m_2}{M}$ - masa zredukowana układu cząstek, $m_1 << m_2 \quad \Rightarrow \quad \mu\approx m_1$.

Ponieważ $\Delta_1=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$ i $\Delta_2=\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$, ostatecznie dostajemy

$$\frac{1}{m_1}\Delta_1+\frac{1}{m_2}\Delta_2=\frac{1}{M}\Delta_R+\frac{1}{\mu}\Delta_r .$$

W nowych zmiennych dwucząstkowe równanie Schrödingera przybiera postać

$$i\hbar\frac{\partial\psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r})}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2\Delta_R}{2M}-\frac{\hbar^2\Delta_r}{2\mu}+V(\mathbf{r})\right)\psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r}) .$$

Dokonując separacji zależności od czasu tak jak w przypadku jednocząstkowego równania Schrödingera, otrzymujemy dwucząstkowe równanie Schrödingera bez czasu

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta_R}{2M}-\frac{\hbar^2\Delta_r}{2\mu}+V(\mathbf{r})\right)\phi(\mathbf{R},\mathbf{r})=U\,\phi(\mathbf{R},\mathbf{r}),$$

gdzie $\psi(t,\mathbf{R},\mathbf{r})=e^{-i\frac{Ut}{\hbar}}\phi(\mathbf{R},\mathbf{r})$, a U jest całkowitą energią pary cząstek.

Zakładamy teraz, że funkcję $\phi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ można przedstawić w postaci $\phi(\mathbf{R},\mathbf{r})=\psi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r})$ i rozseparowujemy zależność od $\mathbf{R}$ od zależność od $\mathbf{r}$ w równaniu Schrödingera bez czasu:

$$-\varphi(\mathbf{r})\frac{\hbar^2\Delta_R}{2M}\psi(\mathbf{R})-\psi(\mathbf{R})\frac{\hbar^2\Delta_r}{2\mu}\varphi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r})=U\psi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r})\ \Big|\times\frac{1}{\psi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r})}$$

$$\underbrace{-\frac{1}{\psi(\mathbf{R})}\frac{\hbar^2\Delta_R}{2M}\psi(\mathbf{R})}_{=U-E}\underbrace{-\frac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\frac{\hbar^2\Delta_r}{2\mu}\varphi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})}_{=E}=U .$$

Widzimy, że pierwszy człon zależy tylko $\mathbf{R}$, a drugi tylko od $\mathbf{r}$, więc muszą się równać odpowiednio dobranym stałym, aby równanie było spełnione dla każdego $\mathbf{R}$ i $\mathbf{r}$. Dostajemy więc dwa równania Schrödingera bez czasu:

$$\begin{cases}-\frac{\hbar^2\Delta_R}{2M}\psi(\mathbf{R})=(U-E)\psi(\mathbf{R}) & \text{- swobodny ruch środka masy pary cząstek}\\ \left(-\frac{\hbar^2\Delta_r}{2\mu}+V(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r}) & \text{- ruch względny pary cząstek}\end{cases}$$

Wykład X cd. Podstawy fizyki kwantowej

Ruch w potencjałach sferycznie symetrycznych

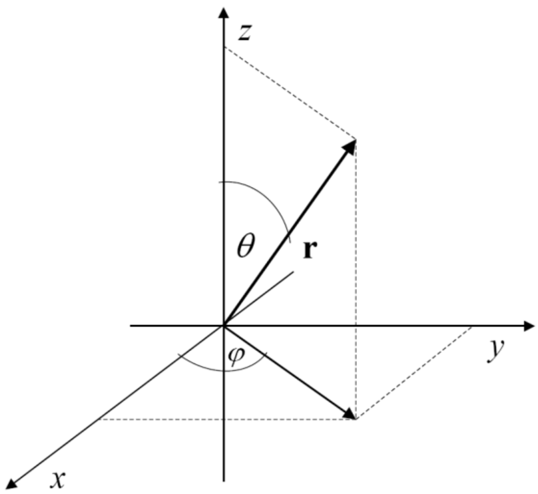
Mamy równanie Schrödingera bez czasu

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}+V(|\mathbf{r}|)\right)\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r})\,,$$

w którym potencjał nie zależy od kierunku $\mathbf{r}$, lecz tylko od długości $|\mathbf{r}|$.

Wprowadzamy współrzędne sferyczne (r,θ,φ)

$$\begin{cases} r=\sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \cos\theta=\dfrac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ \cos\varphi=\dfrac{x}{\sqrt{x^2+y^2}} \end{cases}$$



$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi \\ y=r\sin\theta\sin\varphi \\ z=r\cos\theta \end{cases}$$

Laplasjan we współrzędnych sferycznych wyraża się wzorem

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\frac{\mathrm{ctg}\,\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$
$$=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

więc równanie Schrödingera przybiera postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)+V(r)\right]\varphi(r,\theta,\varphi)=E\varphi(r,\theta,\varphi)\,.$$

Ponieważ kwadrat momentu pędu dany jest wyrażeniem

$$\hat{\mathbf{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right),$$

równanie Schrödingera przybiera postać

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)}{2mr^2}+V(r)\right)\varphi(r,\theta,\varphi)=E\varphi(r,\theta,\varphi)\,.$$

Wykład X cd. Podstawy fizyki kwantowej

Zakładamy teraz postać funkcji falowej $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi)$ i oddzielamy zależność radialną od kątowej

$$-Y(\theta,\varphi)\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)+R(r)\frac{\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)}{2mr^2}Y(\theta,\varphi)$$

$$+V(r)\,R(r)Y(\theta,\varphi)=E\,R(r)Y(\theta,\varphi) \quad \Big| \times\frac{2mr^2}{\hbar^2 R(r)Y(\theta,\varphi)}$$

$$\underbrace{-\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}V(r)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}E}_{=-C}+\underbrace{\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\varphi)}\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y(\theta,\varphi)}_{=C}=0$$

Dostajemy dwa równania, które zapisujemy w postaci

$$\begin{cases}\left(-\dfrac{\hbar^2}{2mr^2}\dfrac{\partial}{\partial r}r^2\dfrac{\partial}{\partial r}+\dfrac{\hbar^2 C}{2mr^2}+V(r)\right)R(r)=E\,R(r),\\ \hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y(\theta,\varphi)=\hbar^2 C\,Y(\theta,\varphi).\end{cases}$$

Widzimy, że drugie równanie jest równaniem na funkcje własne $\hat{\mathbf{L}}^2$. Jak będzie pokazane na kolejnym wykładzie funkcje $Y(\theta,\varphi)$ to tzw. harmoniki sferyczne $Y_{lm}(\theta,\varphi)$, spełniające równanie

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar^2 l(l+1)\,Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

gdzie $l=0,1,2,\ldots$, a $m=-l,-(l-1),\ldots,-1,0,1,\ldots,l-1,l$.

Ponieważ stała separacji $C=l(l+1)$, równanie radialne zapisujemy jako

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+V(r)}_{=V_{\text{eff}}(r)}\Big]R(r)=E\,R(r)$$

Tak jak w przypadku klasycznego zagadnienia Keplera pojawił się potencjał efektywny $V_{\text{eff}}(r)$, będący sumą rzeczywistego potencjału $V(r)$ i potencjału odśrodkowego $\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$. Ten ostatni ma w mechanice klasycznej zupełnie analogiczna postać tzn. $L^2/(2mr^2)$.

Wprowadzając funkcję $\chi(r)\equiv rR(r)$, mamy

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

i równanie radialne staje się jednowymiarowym równaniem Schrödingera

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_{\text{eff}}(r)\right)\chi(r)=E\,\chi(r)\ ,$$

które rozwiążemy przyjmując coulombowski potencjał $V(r)$.