

Глава 5

Тримерни стационарни задачи

5.3 Система от две частици в квантовата механика

Обща теория

Постановка на задачата. Да разгледаме две частици с маси m_1 и m_2 и радиус-вектори \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , потенциалната енергия на взаимодействието между които зависи само от разстоянието между тях $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$:

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{V}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \hat{V}(r). \quad (5.1)$$

Стационарното уравнение на Шрьодингер е

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.2)$$

където хамилтонианът на системата от две частици има вида:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\hat{\Delta}_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\hat{\Delta}_2 + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + \hat{V}(r). \quad (5.3)$$

Смяна на променливите. Поради зависимостта на потенциалната енергия \hat{V} единствено от r е по-удобно вместо с \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 да се работи с две нови независими променливи: относителното разстояние \mathbf{r} и координатата на центъра на масите \mathbf{R} ,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (5.4a)$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.4b)$$

Оттук може да изразим \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 чрез \mathbf{r} и \mathbf{R} :

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2\mathbf{r}}{M}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1\mathbf{r}}{M}, \quad (5.5)$$

където $M = m_1 + m_2$ е пълната маса на системата.

За да намерим хамилтониана в новите променливи, отбелязваме, че

$$\hat{\Delta}_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}, \quad (5.6a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial z_1} \right). \quad (5.6b)$$

Изразяваме частните производни чрез тези по \mathbf{r} и \mathbf{R} :

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}, \quad (5.7a)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_1} = \frac{\partial Y}{\partial y_1} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial y}{\partial y_1} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial y}, \quad (5.7b)$$

$$\frac{\partial}{\partial z_1} = \frac{\partial Z}{\partial z_1} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial z}{\partial z_1} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial z}. \quad (5.7c)$$

Следователно имаме

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.8)$$

и така намираме

$$\hat{\Delta}_1 = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (5.9)$$

По аналогичен начин получаваме

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} = \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.10)$$

и следователно

$$\hat{\Delta}_2 = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} = \frac{m_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - 2 \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (5.11)$$

Двучастичният хамилтониан (5.3) придобива вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \hat{V}(r), \quad (5.12)$$

където сме въвели познатата от класическата механика *приведена маса*:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.13)$$

Разделяне на променливите. Предимството на новите координатни променливи \mathbf{r} и \mathbf{R} е, че в тях решението на стационарното уравнение на Шрьодингер се факторизира по функция от \mathbf{r} и друга от \mathbf{R} :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_R(\mathbf{R})\psi_r(\mathbf{r}). \quad (5.14)$$

Заместваме този анзац в уравнението на Шрьодингер (5.2) с хамилтониана (5.12), разделяме на $\psi_R(\mathbf{R})\psi_r(\mathbf{r})$ и намираме:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\hat{\Delta}_r \psi_r(\mathbf{r})}{\psi_r(\mathbf{r})} + \hat{V}(r) = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\hat{\Delta}_R \psi_R(\mathbf{R})}{\psi_R(\mathbf{R})} + E = \varepsilon. \quad (5.15)$$

Двете страни на това равенство трябва да са равни на (една и съща) константа, означена с ε , понеже лявата страна зависи само от \mathbf{r} , а дясната само от \mathbf{R} . Оттук получаваме две отделни уравнения: едно за $\psi_r(\mathbf{r})$,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\Delta}_r \psi_r(\mathbf{r}) + [\hat{V}(r) - \varepsilon] \psi_r(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.16)$$

и друго за $\psi_R(\mathbf{R})$,

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\hat{\Delta}_R\psi_R(\mathbf{R}) + (\varepsilon - E)\psi_R(\mathbf{R}) = 0. \quad (5.17)$$

Спецификата на задачата се определя от потенциала $\hat{V}(r)$; това се отразява в уравнението (5.16) за движение на частица с маса равна на приведената маса μ , координата равна на относителното разстояние \mathbf{r} и вълнова функция $\psi_r(\mathbf{r})$ в потенциал $\hat{V}(r)$. Това уравнение описва движението вътре в системата и решенията му зависят от конкретната форма на потенциалната енергия $\hat{V}(r)$.

Второто уравнение (5.17) не зависи от формата на потенциалната енергия $\hat{V}(r)$ и следователно е универсално за всички потенциали. То описва свободното движение (с нулева потенциална енергия) на центъра на масите \mathbf{R} на системата с обща маса M и енергия

$$E_R = E - \varepsilon = \frac{\mathbf{P}^2}{2M}, \quad (5.18)$$

където \mathbf{P} е импулсът на центъра на масите. Решението на уравнението (5.17) се дава от плоска вълна

$$\psi_R(\mathbf{R}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar}. \quad (5.19)$$

Примери

И така, задачата за две тела в квантовата механика се свежда до задача за движение в потенциал $\hat{V}(r)$ на частица с маса равна на приведената маса μ и координата равна на относителната координата \mathbf{r} . Следват три важни примера, които демонстрират важността и общността на получените резултати.

Увеличание на ядрото във водородния атом. Електронът в атома на водорода се движи в Кулонов потенциал:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}. \quad (5.20)$$

Приведената маса е приблизително равна на масата на електрона m_e , понеже $m_e/m_p \approx 1/1860 \ll 1$:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} + \frac{m_e^2}{m_p^2} - \dots \right). \quad (5.21)$$

Следователно формулата за квантуваните енергии на електрона се получава от вече изведената за водородния атом със субституцията $m_e \rightarrow \mu$:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -\frac{\text{Ry}}{n^2} + \frac{\text{Ry}}{n^2} \frac{m_e}{m_p} - \dots \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.22)$$

където Ry е единицата за енергия Ридберг:

$$\text{Ry} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}. \quad (5.23)$$

Така установяваме, че вследствие от увеличаването на ядрото от електрона енергиите на електрона се повдигат с около $1/1860$ част, т.е. с около 0.05% или 7.3 meV .

Позитроний. Позитроният е екзотичен атом, в който протонът е заменен от позитрон, т.е. от античастицата на електрона, която има същата маса m_e , но положителен заряд

+e. Този атом е нестабилен и има време на живот около 142 наносекунди ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$), след което електронът и позитронът анихилират и се раждат 2 гама-кванта. Поради равните маси и обратните по знак електрични заряди задачата за енергетичните нива на позитрония е задача за две тела в Кулонов потенциал с приведена маса равна на половината от масата на електрона:

$$\mu = \frac{m_e}{2}. \quad (5.24)$$

Оттук намираме, че квантуваните енергии са равни на $\frac{1}{2}$ от тези на електрона във водородния атом (без ефекта на увличане на ядрото):

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{4\hbar^2 n^2} = -\frac{\text{Ry}}{2n^2} = \frac{1}{2} E_n^{\text{H-atom}}, \quad (5.25)$$

т.е. всички енергии в позитрония са два пъти по-високо от тези във водородния атом. Например основното ниво в позитрония ($n = 1$) има енергия -6.8 eV .

Двуатомна молекула. Двуатомната молекула е друг важен пример на двучастична система, в която потенциалната енергия между двете частици зависи единствено от големината на разстоянието между тях, макар че явният вид на функцията $V(r)$ е сложен от вече разгледания Кулонов потенциал в предишните два примера и в общия случай не допуска точно решение. Следвайки общата теория за движение в централно-симетричен потенциал, вълновата функция на двуатомната молекула се представя в разделени променливи:

$$\psi_r(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{F_{nl}(r)}{r}Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.26)$$

където $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ са сферичните хармоники, а радиалната функция $F_{nl}(r)$ удовлетворява диференциалното уравнение

$$\frac{d^2}{dr^2}F(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \hat{V}_{\text{eff}}(r) \right] F(r) = 0. \quad (5.27)$$

Ефективната потенциална енергия има вида:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (5.28)$$

където орбиталният момент $l = 0, 1, 2, \dots$ определя големината на центробежната потенциална енергия. За да имаме свързани състояния в молекулата, е необходимо потенциалната енергия $V(r)$ да е отрицателна, $V(r) < 0$, поне при достатъчно малки разстояния. Понеже центробежният потенциал е положителен, то ефективната потенциална енергия има минимум при някакво междуядрено разстояние r_0 , определено от условието $V'_{\text{eff}}(r_0) = 0$, от което намираме:

$$V'(r_0) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu r_0^3}. \quad (5.29)$$

Разлагаме ефективния потенциал в ред на Тейлър около минимума му:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{eff}}(r_0) + V'_{\text{eff}}(r_0)(r - r_0) + \frac{1}{2}V''_{\text{eff}}(r_0)(r - r_0)^2 + \dots \quad (5.30)$$

$$\approx V(r_0) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2, \quad (5.31)$$

където сме отчели, че $V'_{\text{eff}}(r_0) = 0$, използвали сме формула (5.28) и сме въвели означенията:

$$\rho = r - r_0, \quad I = \mu r_0^2, \quad \mu\omega^2 = V''_{\text{eff}}(r_0). \quad (5.32)$$

Както и в класическата механика, I се нарича *инерчен момент* на молекулата, а ω е честотата на хармоничните трептения около минимума на ефективната потенциална енергия, описвани с последния член $\frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2$ в (5.30). Уравнението за радиалната част на вълновата функция (5.27) придобива вида:

$$\frac{d^2}{d\rho^2}F(\rho) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\tilde{E} - \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2 \right] F(\rho) = 0, \quad (5.33)$$

където

$$\tilde{E} = E - V(r_0) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}. \quad (5.34)$$

Това представлява уравнение на линеен едномерен хармоничен осцилатор, чиито енергии се квантуват както следва:

$$\tilde{E}_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots). \quad (5.35)$$

Като обобщим получените резултати, намираме, че енергетичните нива на двуатомната молекула около минимума на междуатомната потенциална енергия се изразяват с формулата:

$$E = V(r_0) + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad (l = 0, 1, 2, \dots; \nu = 1, 2, 3, \dots). \quad (5.36)$$

Следователно спектърът на молекулата има три съставки:

- *електронна структура*, описвана от члена $V(r_0)$;
- *вибрационна структура*, описвана от вибрационните състояния с $\nu = 1, 2, 3, \dots$;
- *ротационна структура*, описвана от ротационните състояния с $l = 0, 1, 2, \dots$.

Разстоянията между електронните състояния са най-големи, следвани от разстоянията между вибрационните състояния, а най-малки са тези между ротационните състояния. Затова се казва, че електронните нива има вибрационни поднива, а те от своя страна имат ротационни поднива. В резултат, поради близките разстояния между ротационните нива, молекулните спектри изглеждат с *ивичеста* структура, а не дискретна като при атомите.