ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 3 **Χωρισμός μεταβλητών**

Κάποια φυσικά συστήματα μπορούν να θεωρηθούν διαισθητικά ως συνδυασμοί κινήσεων διαφορετικών ειδών, όπως η κίνηση στον χώρο και μια εσωτερική κίνηση. Αυτές οι διαισθητικές έννοιες μπορούν να δικαιολογηθούν μαθηματικά και τυπικά καταλήγουν σε ξεχωριστές, αλλά μερικές φορές συνδεόμενες, εξισώσεις για κάθε τύπο κίνησης.

(α) Σωματίδιο πάνω σε σφαίρα

Στην παράγραφο αυτή δείχνουμε πώς διαχωρίζουμε την εξίσωση του Schrödinger για ένα σωματίδιο που μπορεί να κινείται πάνω στην επιφάνεια μιας σφαίρας σε ξεχωριστές εξισώσεις για την αζιμούθια γωνία ϕ και για το γεωγραφικό πλάτος θ.

Η εξίσωση του Schrödinger για την κίνηση ενός σωματιδίου μάζας m πάνω στην επιφάνεια μιας σφαίρας είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

Η λαπλασιανή είναι

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 \qquad (1α)$$

και η λεζαντριανή είναι

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Επειδή το r είναι σταθερό, το μέρος της λαπλασιανής όπου εμπλέκεται η παραγώγιση ως προς r μπορεί να απαλειφθεί, και η εξίσωση γίνεται τότε

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2\psi = E\psi \qquad (1β)$$

Συναρτήσει της ροπής αδράνειας, $I = mr^2$, η έκφραση αυτή γίνεται

$$\Lambda^2\psi = -\varepsilon\psi \qquad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} \qquad (1γ)$$

Βήμα 1 *Εισάγουμε τη διαχωρισμένη πιθανή λύση*

Εισάγουμε την $\psi = \Theta\Phi$ και παίρνουμε

$$\Lambda^2\Theta\Phi = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2(\Theta\Phi)}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial(\Theta\Phi)}{\partial\theta} = -\varepsilon\Theta\Phi$$

Χρησιμοποιούμε τώρα το γεγονός ότι οι Θ και Φ είναι η καθεμιά συνάρτηση μίας μεταβλητής, οπότε οι μερικές παράγωγοι γίνονται ολικές:

$$\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} = -\varepsilon\Theta\Phi$$

Διαιρώντας και τα δύο μέλη με $\Theta\Phi$ και πολλαπλασιάζοντας με $\sin^2\theta$, παίρνουμε

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} = -\varepsilon\sin^2\theta$$

και, έπειτα από αναδιάταξη,

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \varepsilon\sin^2\theta = 0 \qquad (2)$$

Βήμα 2 *Επαληθεύουμε ότι η έκφραση είναι διαχωρίσιμη*

Ο πρώτος όρος στα αριστερά εξαρτάται μόνο από το ϕ και οι υπόλοιποι δύο όροι μόνο από το θ. Επομένως, κάθε όρος ισούται με μια σταθερά. Έτσι, αν ο πρώτος όρος τεθεί ίσος με τη σταθερά $-m_l^2$, οι διαχωρισμένες εξισώσεις είναι

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \qquad \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \varepsilon\sin^2\theta = m_l^2$$

(β) Υδρογονοειδή άτομα

Σκοπός μας σε αυτόν τον υπολογισμό είναι να δείξουμε ότι η πλήρης εξίσωση του Schrödinger για ένα υδρογονοειδές άτομο διαχωρίζεται σε δύο εξισώσεις, μία για την κίνηση ολόκληρου του ατόμου στον χώρο και μια άλλη για την κίνηση του ηλεκτρονίου σε σχέση με τον πυρήνα.

Βήμα 1 *Διαχωρίζουμε την εσωτερική κίνηση από την εξωτερική κίνηση*

Θεωρούμε ένα μονοδιάστατο σύστημα (που γενικεύεται εύκολα στις τρεις διαστάσεις), στο οποίο η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την απόσταση των δύο σωματιδίων. Η ολική ενέργεια είναι

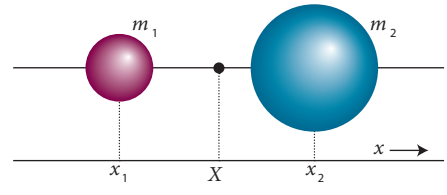
$$E = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(x_1 - x_2) \qquad (3)$$

όπου $p_1 = m_1(dx_1/dt)$ και $p_2 = m_2(dx_2/dt)$. Το κέντρο μάζας (Σχ. 1) βρίσκεται στο

$$X = \frac{m_1}{m}x_1 + \frac{m_2}{m}x_2 \qquad m = m_1 + m_2 \qquad (4α)$$

και η απόσταση των σωματιδίων είναι $x = x_1 - x_2$. Έπεται ότι

$$x_1 = X + \frac{m_2}{m}x \qquad x_2 = X - \frac{m_1}{m}x \qquad (4β)$$



Σχήμα 1 Οι συντεταγμένες που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του διαχωρισμού τη σχετικής κίνησης των δύο σωματιδίων από την κίνηση του κέντρου μάζας τους (της μαύρης τελείας).

Οι γραμμικές ορμές των σωματιδίων μπορούν τώρα να εκφραστούν συναρτήσει των ρυθμών μεταβολής των x και X:

$$p_1 = m_1\frac{dx_1}{dt} = m_1\frac{dX}{dt} + \frac{m_1m_2}{m}\frac{dx}{dt}$$
$$p_2 = m_2\frac{dx_2}{dt} = m_2\frac{dX}{dt} - \frac{m_1m_2}{m}\frac{dx}{dt} \qquad (5)$$

Τότε, με

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \text{ ή } \mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} = \frac{m_1m_2}{m} \qquad (6)$$

έπεται ότι

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \tfrac{1}{2}m\left(\frac{dX}{dt}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\mu\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \qquad (7)$$

Γράφοντας $P = m(dX/dt)$ για τη γραμμική ορμή ολόκληρου του μορίου και $p = \mu(dx/dt)$, έπεται ότι

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V(x) \qquad (8α)$$

Η αντίστοιχη χαμιλτονιανή (γενικευμένη στις τρεις διαστάσεις) είναι επομένως

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\text{c.m.}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \qquad (8β)$$

όπου στον πρώτο όρο η παραγώγιση γίνεται ως προς τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας και στον δεύτερο ως προς τις σχετικές συντεταγμένες.

Γράφουμε τώρα την ολική κυματοσυνάρτηση ως το γινόμενο $\psi_{\text{ολική}}(X,x) = \psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x)$, όπου ο πρώτος παράγοντας είναι συνάρτηση μόνο των συντεταγμένων του κέντρου μάζας και ο δεύτερος συνάρτηση μόνο των σχετικών συντεταγμένων. Η ολική εξίσωση του Schrödinger $\hat{H}\psi_{\text{ολική}} = E_{\text{ολική}}\psi_{\text{ολική}}$, διαχωρίζεται τότε, με $E_{\text{ολική}} = E_{\text{c.m.}} + E$.

Βήμα 2 *Γράφουμε την εξίσωση του Schrödinger που συνδέεται με την εσωτερική κίνηση*

Η εξίσωση του Schrödinger για την εσωτερική κίνηση ενός υδρογονοειδούς ατόμου είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)\psi + V\psi = E\psi \qquad (9α)$$

Δοκιμάζουμε μια λύση της μορφής $\psi = RY$, όπου το R εξαρτάται μόνο από την ακτίνα και το Y εξαρτάται μόνο από τις γωνιακές συντεταγμένες. Τότε

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)RY + VRY = ERY \qquad (9β)$$

και επομένως

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(Y\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2Y}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2}\Lambda^2Y\right) + VRY = ERY \qquad (9γ)$$

όπου οι μερικές παράγωγοι ως προς r έχουν αντικατασταθεί από ολικές παραγώγους διότι το R εξαρτάται μόνο από το r. Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με r^2/RY, παίρνουμε

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R}\left(r^2\frac{d^2R}{dr^2} + 2r\frac{dR}{dr}\right) + Vr^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu Y}\Lambda^2Y = Er^2 \qquad (9δ)$$

Οι συναρτήσεις Y ικανοποιούν την εξίσωση

$$\Lambda^2Y = -l(l+1)Y \qquad (10)$$

έτσι η εξίσωση 9δ γίνεται

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R}\left(r^2\frac{d^2R}{dr^2} + 2r\frac{dR}{dr}\right) + Vr^2 + \overbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu Y}}^{\text{Ανεξάρτητο των } \theta,\, \phi \text{ διότι τα } Y \text{ απαλείφονται}}Y = Er^2 \qquad (9ε)$$

Βήμα 3 *Γράφουμε μια έκφραση για την ακτινική συνεισφορά*

Συνεχίζοντας το επιχείρημα από το βήμα 2, γράφουμε ξανά την εξ. 9ε διαιρώντας και τα δύο μέλη με r^2 και πολλαπλασιάζοντας με R. Το αποτέλεσμα είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + VR + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R = ER \qquad (11α)$$

Επειδή για ένα υδρογονοειδές άτομο είναι $V = -Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$, γράφουμε

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad (11β)$$

και η εξίσωση γίνεται

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + V_{\text{eff}}R = ER \qquad (12)$$

Η έκφραση αυτή, η **ακτινική κυματική εξίσωση**, έχει τη μορφή εξίσωσης του Schrödinger. Περιγράφει την κίνηση ενός σωματιδίου μάζας μ στην περιοχή $0 \le r < \infty$ όπου η δυναμική ενέργεια είναι V_{eff}. Λύνοντας την εξίσωση αυτή βρίσκουμε τις ακτινικές κυματοσυναρτήσεις R.

(γ) Αρμονικός ταλαντωτής

Σκοπός μας σε αυτόν τον υπολογισμό είναι να δείξουμε ότι η πλήρης εξίσωση του Schrödinger για τη δόνηση ενός διατομικού μορίου (με αρμονικό δυναμικό) διαχωρίζεται σε δύο εξισώσεις, μια για την κίνηση του μορίου στον χώρο και μια για τη σχετική κίνηση των ατόμων.

Βήμα 1 *Γράφουμε την εξίσωση του Schrödinger για το μόριο*

Η ολική ενέργεια δύο ατόμων με μάζες m_1 και m_2 που είναι ελεύθερα να κινούνται σε μία διάσταση και υπόκεινται σε δυναμική ενέργεια που εξαρτάται από τη μεταξύ τους απόσταση είναι

$$E_{\text{ολική}} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(x_1 - x_2) \qquad (13)$$

Όπως και στο μέρος (β), οι γραμμικές ορμές των σωματιδίων μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των ρυθμών μεταβολής της απόστασης x και της θέσης του κέντρου μάζας, X:

$$p_1 = m_1\frac{dx_1}{dt} = m_1\frac{dX}{dt} + \frac{m_1 m_2}{m}\frac{dx}{dt}$$
$$p_2 = m_2\frac{dx_2}{dt} = m_2\frac{dX}{dt} - \frac{m_1 m_2}{m}\frac{dx}{dt} \qquad (14)$$

Τότε, με

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \text{ ή } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 m_2}{m} \qquad (15)$$

έπεται ότι

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \tfrac{1}{2}m\left(\frac{dX}{dt}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\mu\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \qquad (16)$$

Γράφοντας $P = m(dX/dt)$ για τη γραμμική ορμή ολόκληρου του μορίου και $p = \mu(dx/dt)$, η ολική ενέργεια γίνεται

$$E_{\text{ολική}} = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V(x) \qquad (17α)$$

Για αρμονικό ταλαντωτή

$$V(x) = \tfrac{1}{2}k_f x^2 \qquad (17β)$$

Σε αυτό το στάδιο, επομένως, η χαμιλτονιανή είναι

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2 \qquad (18α)$$

και η εξίσωση του Schrödinger είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{\text{ολική}}(X,x)}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_{\text{ολική}}(X,x)}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2\psi_{\text{ολική}}(X,x) = E_{\text{ολική}}\,\psi_{\text{ολική}}(X,x) \qquad (18β)$$

Βήμα 2 *Δείχνουμε ότι η εξίσωση διαχωρίζεται*

Γράφουμε την ολική κυματοσυνάρτηση ως το γινόμενο $\psi_{\text{ολική}}(X,x) = \psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x)$, όπου η $\psi_{\text{c.m.}}(X)$ είναι συνάρτηση μόνο της συντεταγμένης του κέντρου μάζας και η $\psi(x)$ είναι συνάρτηση μόνο της απόστασης των ατόμων. Η ολική εξίσωση του Schrödinger γίνεται τότε

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x)}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x)}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2\psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x) = E_{\text{ολική}}\psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x) \qquad (19α)$$

και επομένως

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi(x)\frac{d^2\psi_{\text{c.m.}}(X)}{dX^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\psi_{\text{c.m.}}(X)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2\psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x) = E_{\text{ολική}}\psi_{\text{c.m}}(X)\psi(x) \qquad (19β)$$

Διαιρώντας με $\psi_{\text{ολική}}(X,x) = \psi_{\text{c.m.}}(X)\psi(x)$, η εξίσωση αυτή γίνεται

$$\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m\psi_{\text{c.m.}}(X)}\frac{d^2\psi_{\text{c.m.}}(X)}{dX^2}}^{\text{Εξαρτάται από το } X} \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu\psi(x)}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2}^{\text{Εξαρτάται από το } x} = E_{\text{ολική}} \qquad (19γ)$$

Επομένως, με το σύνηθες επιχείρημα χωρισμού των μεταβλητών, κάθε όρος κάτω από τα άγκιστρα ισούται με μια σταθερά, και το άθροισμά τους, $E_{\text{c.m.}} + E$, είναι η ολική ενέργεια, $E_{\text{ολική}}$. Η συνεισφορά που εξαρτάται μόνο από το x, μετά από κάποια αναδιάταξη, είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2\psi(x) = E\psi(x) \qquad (20)$$

που είναι η εξίσωση για ένα σωματίδιο ενεργού μάζας μ σε παραβολική δυναμική ενέργεια. Ο διαχωρισμός δεν εξαρτάται από το αν η δυναμική ενέργεια είναι παραβολική· το επιχείρημα εξαρτάται μόνο από το αν η δυναμική ενέργεια εξαρτάται από την απόσταση των δύο ατόμων· ισχύει επομένως και για αναρμονική ταλάντωση.