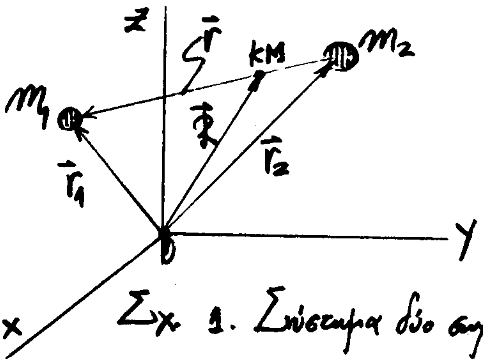
ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΣΕΩΣ ΔΥΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΚΙΝΗΣΗ ΕΝΟΣ

Έστω καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων και δύο σωματίδια μάζης m_1, m_2 τα οποία αλληλεπιδρούν μέσω του δυναμικού $V(\vec{r})$, Σχ. 1



Σχ. 1. Σύστημα δύο σωματιδίων

Η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι

$$\mathcal{H} = -\hbar^2/2m_1 \nabla^2(1) - \hbar^2/2m_2 \nabla^2(2) + V(\vec{r}) = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + V_{12} \quad (1)$$

όπου V_{12} η αλληλεπίδρασις μεταξύ των σωματιδίων 1, 2 και $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Ορίζουμε το κέντρο μάζης, KM, του συστήματος από την σχέση

$$\vec{R} = \frac{\sum m_i \vec{r}_i}{\sum m_i}.$$

Στην προκειμένη περίπτωση των δύο σωματιδίων παίρνουμε

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2(\vec{r}_1 - \vec{r})}{m_1+m_2}$$

$$= \frac{\vec{r}_1(m_1+m_2)}{m_1+m_2} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{r}$$

ή $$\vec{R} = \vec{r}_1 - \frac{m_2}{m}\vec{r} \qquad (2)$$ όπου $m = m_1 + m_2$

Από την (2) παίρνουμε

$$\left.\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{R} + \frac{m_2}{m}\vec{r} \\ \vec{r}_2 &= \vec{R} - \frac{m_1}{m}\vec{r} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Η εξ. (3) εκφράζει τις αποστάσεις $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ από το σημείο αναφοράς O συναρτήσει της αποστάσεως του κέντρου μάζης (κμ) $\vec{R}$ και του διανύσματος $\vec{r}$ το οποίο καθορίζει την μεταξύ των σωματιδίων απόσταση. Σκοπός μας είναι να εκφράσουμε την Χαμιλτονιανή (1) δηλ. ουσιαστικώς τους τελεστές $\nabla^2_{(1)}, \nabla^2_{(2)}$ συναρτήσει των R και $\vec{r}$. Έχουμε

$$\left.\begin{aligned} \vec{r}_1 &= (x_1, y_1, z_1) \\ \vec{r}_2 &= (x_2, y_2, z_2) \\ \vec{r} &= (x, y, z) = ((x_1 - x_2), (y_1 - y_2), (z_1 - z_2)) \\ \vec{R} &= (X, Y, Z) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Έχουμε και $$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} \qquad (5)$$

και αναλόγως για y_1, z_1. Επίσης από τις προηγούμενες σχέσεις

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{m_1}{m}x_1 + \frac{m_2}{m}x_2 \\ \text{και} \quad x_1 &= X + \frac{m_2}{m}x \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

κ.τ.λ.

Ἄρα

$$\frac{\partial X}{\partial x_1}=\frac{m_1}{m} \quad \text{καί} \quad \frac{\partial x}{\partial x_1}=1 \quad \text{διότι} \quad x=x_1-x_2$$

Λόγῳ τῶν σχέσεων ἡ (5) γίνεται

$$\frac{\partial}{\partial x_1}=\frac{m_1}{m}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x} \qquad \text{ἤ}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}+2\frac{m_1}{m}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} \qquad (7)$$

Πολλαπλασιάζομε καί τά δύο μέλη της (7) μέ $-\hbar^2/2m_1$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{m}\right)^2\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\right)\frac{\partial^2}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+$$

$$+2\frac{m_1}{m}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\right)\frac{\partial^2}{\partial x\partial X} \qquad (8)$$

Ἡ κινητική ἐνέργεια $\hat{T}_1$ εἶναι $-\hbar^2/2m_1\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\right)$

Ἄρα ὁ $\hat{T}_1$ μπορεῖ νά γραφῇ ἐάν χρησιμοποιηθοῦν καί οἱ συνιστῶσες, ἀπό μερικές σχέσεις της (8), ὡς

$$\hat{T}_1=-\frac{m_1}{2m^2}\hbar^2\nabla_{\vec{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_{\vec{r}}^2-\underline{\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{R}}} \qquad (9)$$

ὅπου $\nabla_{\vec{r}}=(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$, $\nabla_{\vec{R}}=(\partial/\partial X, \partial/\partial Y, \partial/\partial Z)$.

Ὁμοίως

$$\hat{T}_2=-\frac{m_2}{2m^2}\hbar^2\nabla_{\vec{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_{\vec{r}}^2+\underline{\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{R}}} \qquad (10)$$

Διά ἀθροίσεως τῶν (9) καί (10) παίρνουμε

$$\hat{T}_1+\hat{T}_2=-\frac{(m_1+m_2)\hbar^2}{2m^2}\nabla_{\vec{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\nabla_{\vec{r}}^2 \qquad (11)$$

ή $\hat{T}_1+\hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{r}}$ (12)

όπου $\mu = \frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$ ή ανηγμένη μάζα του συστήματος.

Τό σημαντικό είναι ότι με τήν άθροιση των (9) καί (10) οι όροι "διασταυρώσεως" $\nabla_{\vec{r}}\cdot\nabla_{\vec{R}}$ αλληλοαναιρούνται· αυτό είναι εξαίρεσις στο σύστημα δύο σωματιδίων. Λόγω της (12) ή (1) γράφεται

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{R}}}_{A}\;\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{r}} + V(\vec{r})}_{B} \qquad (13)$$

Η (13) ή οποία είναι συνάρτησις των $\vec{R}$ καί $\vec{r}$ μόνον αποτελείται από τό άθροισμα δύο μερών: της Χαμιλτονιανής A ή οποία εκφράζει τήν μεταφορική κίνηση ολοκλήρου του συστήματος, μάζης $m=m_1+m_2$ καί της Χαμιλτονιανής B ή οποία εκφράζει τήν "εσωτερική" κίνηση του συστήματος. Η (13) δηλ. μπορεί νά γραφεί καί

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\hat{\mathcal{H}}_T(\vec{R})}_{\text{ενέργεια μεταφοράς}} + \underbrace{\hat{\mathcal{H}}_I(\vec{r})}_{\text{"εσωτερική" ενέργεια}} \qquad (13a)$$

Τό αρχικό μας πρόβλημα είναι της μορφής

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \qquad (14)$$

όπου $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ ή ιδιοσυνάρτησις σέ συντεταγμένες $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ των σωματιδίων 1 καί 2. Μετά τήν αναγωγή (13a) μποροῦμε νά γράψουμε

$$\hat{\mathcal{H}}\,\Phi(\vec{R},\vec{r}) = \mathcal{E}\,\Phi(\vec{R},\vec{r}) \qquad (15)$$

Προφανῶς ἡ ἰδιοτιμή $\mathcal{E}$ εἶναι ἡ αὐτή καί στίς δύο περιπτώσεις. Μποροῦμε νά ὑποθέσουμε τώρα ὅτι ἡ Φ εἶναι γινόμενο δύο συναρτήσεων τῆς $\chi(\vec{R})$ καί τῆς $\varphi(\vec{r})$, θέτουμε ὅτι

$$\Phi(\vec{R},\vec{r}) = \chi(\vec{R})\,\varphi(\vec{r}) \qquad (16)$$

Ἀντικαθιστώντας τήν (16) στήν (15) παίρνουμε

$$\left.\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_I\,\varphi(\vec{r}) &= E\,\varphi(\vec{r}) \\ \hat{\mathcal{H}}_T\,\chi(\vec{R}) &= \epsilon\,\chi(\vec{R}) \\ \text{μέ}\quad \mathcal{E} &= E+\epsilon \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Ἡ $\chi(\vec{R})$ εἶναι "ἰδιοσυνάρτησις μεταφορᾶς" καί μποροῦμε ἀπ' εὐθείας νά γράψουμε

$$\chi(\vec{R}) = C\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad \text{μέ} \quad \epsilon = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \qquad (18)$$

καί C σταθερά. Ἡ πιό γενική λύσις ὅσον ἀφορᾶ τήν κίνηση τοῦ κέντρου μάζης θά εἶναι ἀπό τή γνωστή

$$\chi(\vec{R},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3k\, C(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}-\omega t)} \qquad (19)$$

Ἄρα τό κέντρο μάζης κινεῖται ὡς ἐλεύθερο σωματίδιο μάζης m. Ἐμᾶς μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ πρώτη τῶν (17) ἡ ὁποία ἐκφράζει καί τόν "ἐσωτερικό μηχανισμό" τοῦ συστήματος.

Τώρα στό σύστημα δύο (ἤ περισσοτέρων) σωματιδίων, ὁ διαχωρισμός τῆς μεταφορικῆς (T) ἀπό τήν ἐσωτερική κίνηση (I) δέν εἶναι μόνον "ἀλγεβρικοῦ" χαρακτῆρος, εἶναι ἀναγκαῖος λόγω τῆς ἰσομορφίας τῶν λύσεων τοῦ προβλήματος τῆς ἐλευθέρας κινήσεως, βλ. (19). Τώρα στήν εἰδική περίπτωση τῶν δύο σωματιδίων, π.χ. ὑδρογονοειδές ἄτομο ὅπου τό ἕνα σωματίδιο εἶναι πυρήνας φορτίου $+Ze$ καί τό ἄλλο συνήθως ἠλεκτρόνιο e, μετά τόν διαχωρισμό τῆς κινήσεως τοῦ κέντρου μάζης, τό προκύπτον πρόβλημα τό ὁποῖο περιγράφεται ἀπό τήν $\mathcal{H}_I$ καί εἶναι τό κυρίως πρόβλημα γιά μᾶς, εἶναι ἰσοδύναμο μέ τήν τοποθέτηση τῆς ἀρχῆς τῶν συντεταγμένων ἐπί τοῦ πυρῆνος καί ἀντικατάσταση τῆς μάζης τοῦ ἠλεκτρονίου m_e μέ τήν ἀνηγμένη μάζα μ, δηλ. τό πρόβλημα ἀλλάζει σέ ἁπλῶς "μέτρον". Δέν συμβαίνει ὅμως ἀκριβῶς τό ἴδιο μέ τά πολυηλεκτρονιακά ἄτομα ἤ μόρια (ἡ κατάστασις στά μόρια εἶναι ἰδιαιτέρως δύσκολη). Τί σημαίνει αὐτό; Ἡ Χαμιλτωνιανή ἡ ὁποία προκύπτει ἀπό τήν τοποθέτηση τῆς ἀρχῆς τῶν συντεταγμένων ἐπί τοῦ πυρῆνος, π.χ. σέ πολυηλεκτρονιακό ἄτομο, δέν εἶναι ἡ αὐτή μέ τήν προκύπτουσα ἀπό τόν διαχωρισμό τῆς κινήσεως τοῦ κέντρου μάζης τοῦ συστήματος, δηλ. δέν ὑπάρχει παράγων "μέτρου" μετατροπῆς τῆς μιᾶς Χαμιλτωνιανῆς σέ ἄλλη ὅπως στήν περίπτωση τῶν δύο σωματιδίων ὅπου ἁπλῶς ἡ μάζα ἀντικατεστάθηκε μέ μ. Ἐπί παραδείγματι, ἡ τοποθέτηση σέ πολυηλεκτρονιακό ἄτομο τῆς ἀρχῆς τῶν συντεταγμένων ἐπί τοῦ πυρῆνος (ἄπειρος μάζα πυρῆνος) μᾶς ὁδηγεῖ στήν Χαμιλτωνιανή

$$\mathcal{H}_1(1,2,\ldots N) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2(i) - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}{}' \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (20)$$

ἀριθμός σωματιδίων

ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος Χαμιλτωνιανή τῆς ὁποίας ἔχει ἀφαιρεθεῖ ἡ ὡς πρός κέντρον μάζης κίνησις, εἶναι:

$$\hat{\mathcal{H}}_2(1,2,\dots N)=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(i)-\frac{Ze^2}{r_i}\right)+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}{}'\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\sum_{i,j}^{N}\nabla(i)\cdot\nabla(j)_{\text{προβολή}} \qquad (21)$$

ὅπου m_n ἡ μάζα τοῦ πυρῆνος. Ἡ $\hat{\mathcal{H}}_2$ γράφεται ὡς

$$\hat{\mathcal{H}}_2=\hat{\mathcal{H}}_2'+\hat{\mathcal{H}}_2'' \qquad (22)$$

ὅπου $\hat{\mathcal{H}}_2''=-\frac{\hbar^2}{2m_n}\sum_{i,j}\nabla(i)\cdot\nabla(j)$ (23)

Οἱ Χαμιλτωνιανές $\hat{\mathcal{H}}_1$ καί $\hat{\mathcal{H}}_2'$ μποροῦν νά καταστοῦν ἀκριβῶς ἰσοδύναμες μέ τήν κατάλληλη ἐπιλογή συστήματος μονάδων (μονάδες hartree π.χ.) ἤ μποροῦμε νά ποῦμε ὅτι διαφέρουν ὡς πρός κάποια σταθερά (παράγοντα μέτρου). Ὅμως ἡ $\hat{\mathcal{H}}_2''$ διαφοροποιεῖ τελικῶς τήν $\hat{\mathcal{H}}_2$ ἀπό τήν $\hat{\mathcal{H}}_1$ σημαντικά καί ὁ παράγων αὐτός εἶναι μόνιμος. Εἶναι αὐτός ὁ παράγων, ὁ ὁποῖος, καί στήν περίπτωση τοῦ συστήματος τῶν δύο σωματιδίων ἐξουδετερώθηκε διά προσθήκης τῶν $\hat{T}_1$ καί $\hat{T}_2$, ἐξ. (9) καί (10) ἀντιστοίχως. Ἐπειδή $m_n = 1836(m_e)$ στήν χειρότερη περίπτωση, ὁ καθαρός ἀριθμός m_n στά πραγματικά ἄτομα εἶναι ἀρκετά μεγάλος, ὥστε ἡ πλήρης παράλειψις τοῦ ὅρου (23) καί μέ τήν προϋπόθεση ὅτι χρησιμοποιοῦμε τό κατάλληλο σύστημα μονάδων, νά μήν ἐπηρεάζη σημαντικῶς τήν λύση τοῦ προβλήματος. Δηλ. χρησιμοποιοῦμε τήν Χαμιλτωνιανή 1 ἀντί τῆς 2 ὡς πρώτη προσέγγιση τῆς 2 καί οἱ ὅροι $\nabla(i)\cdot\nabla(j)$ θεωροῦνται ὡς «διαταραχή». Ἀνακεφαλαιώνουμε λέγοντας ὅτι οἱ δυσκολίες αὐτές δέν ὑπάρχουν στό σύστημα δύο σωματιδίων.