10. Kvantna mehanika vodonikovog atoma

10.1 Kretanje u centralnom polju

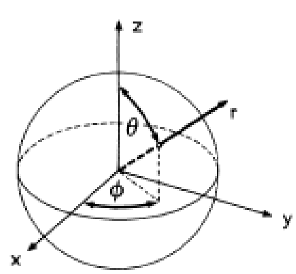
U ovoj glavi rešićemo Šredingerovu jednačinu za vodonikov atom. U ovom računu, nećemo se inicijalno ograničiti na Kulonov potencijal elektrona u polju jezgra $V(r)=-Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$, već ćemo koristiti opšti potencijal V(r), koji je simetričan u odnosu na centar. Kao što čitaoci možda već znaju iz klasične mehanike, moment impulsa čestice u sferno simetričnom potencijalu se održava; ovaj zakon je izražen na primer u Keplerovom zakonu površina pri kretanju planeta u Sunčevom sistemu. Drugim rečima, znamo da je u klasičnoj fizici moment impulsa kretanja konstantan u toku vremena u centralnom potencijalu. Ovo nas podstiče na pitanje da li je u kvantnoj mehanici momenat impulsa istovremeno merljiv sa energijom. Kao kriterijum istovremene merljivosti, znamo da operator momenta impulsa treba da komutira sa Hamiltonijanom. Kao što smo već zapazili, komponente $l_x, l_y, i\, l_z$ momenta impulsa l, nisu istovremeno merljive; sa druge strane, l_z i l^2 , na primer, jesu istovremeno merljivi. Dug ali relativno jednostavan račun otkriva da ova dva operatora takodje komutiraju sa Hamiltonijanom za problem centralnog potencijala. Kako detalji ovog računanja ne daju nikakav novi uvid u fiziku, neće se ponavljati ovde.

U kvantnoj mehanici, kao i u klasičnoj mehanici, možemo da merimo ukupnu energiju, z komponentu momenta impulsa i kvadrat momenta impulsa istovremeno sa željenom tačnošću. Nadalje ćemo zato tražiti istovremene svojstvene funkcije za $\hat{l}^2, \hat{l}_z\ i\ \hat{H}$. Podsećamo čitaoce da smo operatore momenta impulsa obeležili sa kapicom iznad $\wedge$, da bi se razlikovalo od klasične veličine l. Kako se ovde radi sa sferno simetričnim problemom, razumno je ne koristiti Dekartove koordinate, nego preći u drugi koordinatni system, koji bolje odslikava simetriju problema. Ovo je, naravno, sferni koordinatni sistem. Ako izaberemo tačku x, y, z u Dekartovim koordinatama, onda je njen položaj opisan sledećim koordinatama (Sl. 10.1)

(1) rastojanje od koordinatnog početka r,

(2) ugao θ izmedju z ose i vektora r,

(3) ugao Φ izmedju x ose i projekcije vektora r na x-y ravan.



Slika 10.1. Ilustracija sferno polarnih koordinata

Preračun Laplaceovog operatora $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ u sferne koordinate je poduža matematička procedura, koja ne doprinosi nikakvom dubljem razumevanju kvantne mehanike. Zato se daje izraz za kinetičku energiju operatora u sfernim koordinatama u obliku

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{2m_0 r^2}\hat{l^2} \tag{10.1}$$

sa

$$\hat{l^2} = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{10.2}$$

Zapazimo da operator $\hat{l^2}$ nije ništa drugo do kvadrat operatora momenta impulsa i sadrži samo izvode po uglovima. Kako potencijal u našem problemu zavisi samo od koordinate radijusa, razumno je odvojiti radijalni i ugaoni deo funkcije u probnoj funkciji pri nalaženju talasne funkcije, kao što sledi:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)F(\theta,\phi) \tag{10.3}$$

tj. napisati talasnu funkciju kao proizvod funkcije, koja zavisi samo od r i druge funkcije, koja zavisi samo od uglova θ i ϕ. Umetnimo (10.3) u Šredingerovu jednačinu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi \tag{10.4}$$

i dobije se

$$\hat{H}\psi = F(\theta,\phi)\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + V(r)\right]R(r) + \frac{R(r)}{2m_0 r^2}\hat{l^2}F(\theta,\phi) = ERF \tag{10.5}$$

Sada koristimo činjenicu da talasna funkcija (10.3) može biti izabrana kao svojstvena funkcija $\hat{l^2}$ i $\hat{l_z}$, kao i operatora $\hat{H}$. Pišemo odgovarajuće talasne funkcije izraženo preko $\hbar^2\omega$ i $\hbar m$. Ove nove dodatne jednačine su sada

$$\hat{l^2}F(\theta,\phi) = \hbar^2\omega F(\theta,\phi) \tag{10.6}$$

i

$$\hat{l}_z F(\theta,\phi) = \hbar m F(\theta,\phi) \tag{10.7}$$

Zapazi da je *m,* u jednačini (10.7) magnetni kvantni broj, i ne treba ga mešati sa masom.

Pretpostavljajući da je (10.6) već rešeno, možemo izraziti izraz $R(r)/(2m_0r^2)\hat{l}^2 F(\theta,\Phi)$ u (10.5) u jednostavnoj formi preko svojstvene funkcije $\hbar^2\omega$. Posle je potrebno eliminisati sve izvode po uglovima θ i ϕ na levoj strani jednačine (10.5) i možemo podeliti obe strane (10.5) sa F(θ,Φ). Tako se dobija jednačina samo za radijalni deo R(r).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + V(r) + \frac{\hbar^2\omega}{2m_0 r^2}\right]R(r) = ER(r) \tag{10.8}$$

Ovim smo zadatak rešavanja tro-dimenzionalne Šredingerove jednačine redukovali na rešavanje prostijih (što će se videti kasnije) jednačina (10.6,7 i 8).

Kako veličina $\hbar^2\omega$ u jednačini (10.8) jeste još uvek nepoznati parametar, koji se pojavljuje kao svojstvena vrednost u (10.6), naš prvi problem biće odredjivanje ove svojstvene vrednosti. Zato počinjemo sa zadatkom rešavanja (10.6) i (10.7).

10.2. Svojstvene funkcije momenta impulsa

Prvi deo ovog poglavlja je nešto apstraktniji. Za čitaoce koji bi želeli da odmah vide rezultate dajemo ih u kompaktnoj formi:

Svojstvena vrednost kvadrata momenta impulsa $\hat{l}^2$ je

$$\hbar^2 l(l+1), \tag{10.9}$$

gde je l ceo broj

l=0,1,2,…

Prema (10.7) svojstvene vrednosti z komponente momenta impulsa su

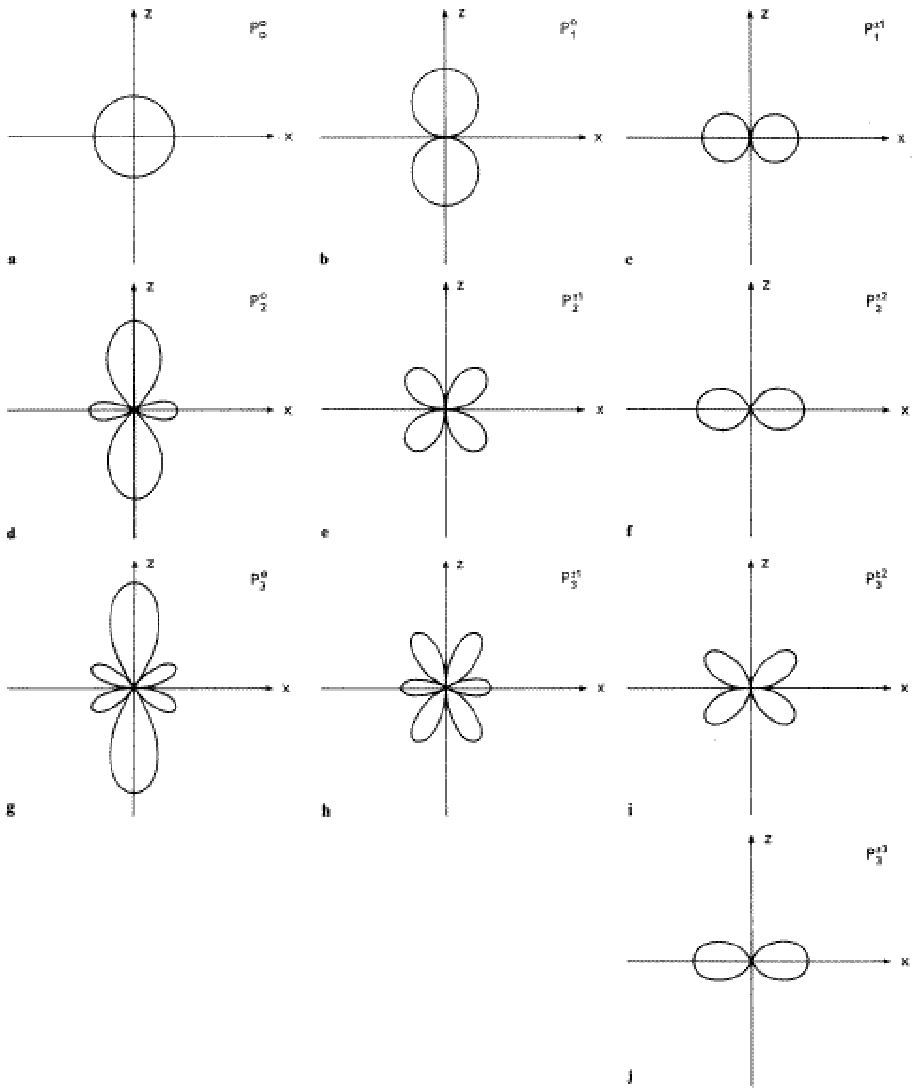
$\hbar m$

Ceo broj *m*, se naziva magnetni kvantni broj i može da ima vrednosti

$-l \le m \le l$

Talasna funkcija F(θ,ϕ), normalno, zavisi od kvantnih brojeva *l* i *m* i ima formu

$$F_{l,m}(\theta,\phi) = e^{im\phi}P_l^m(\cos\theta) \tag{10.10}$$



Slika 10.2. Legendre ovi polinomi (a,d,g) i asocirane Legendre ove funkcije. Da bi se ilustrovale funkcije $P_l^m(\cos\theta)$ one su nacrtane u polarnom dijagramu: vrednost funkcije se predstavlja kao rastojanje od koordinatnog početka u pravcu radijus vektora koji gradi ugao θ sa z osom.

Ove funkcije su nacrtane na Slici 10.2. P_l^0 se nazivaju Legendre-ovi polinomi, a P_l^m sa m≠0 se nazivaju pridruženi Legendreovi polinomi. Celokupne funkcije u (10.10) se nazivaju sferni harmonici.

Prvi zadatak je naći svojstvene funkcije F kao rešenje (10.6,7). Napišimo (10.6) ponovo uz eksplicitno pisanje komponenti vektora

$$(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2) F_{l,m} = \hbar^2 \omega_l F_{l,m} \qquad (10.11)$$

Izvedimo sada novu jednačinu iz (10.7) primenjući operator $\hat{l}_z$ sa obe strane i onda koristeći (10.7) još jednom. Ovo daje

$$\hat{l}_z^2 F_{l,m} = \hbar^2 m^2 F_{l,m} \tag{10.12}$$

Oduzmimo sada (10.12) od (10.11) i dobija se

$$\left(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2\right) F_{l,m} = \hbar^2 (\omega_l - m^2) F_{l,m} \tag{10.13}$$

Ako sada pomnožimo obe strane ove jednačine sa $F^*_{l,m}$ i integralimo preko koordinata θ i ϕ, možemo pokazati, na način sličan kao kod harmonijskog oscilatora da je

$$\omega_l - m^2 \geq 0 \tag{10.13a}$$

Po analogiji sa harmonijskim oscilatorom čini se razumnim da se $\left(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2\right)$ piše kao proizvod dva faktora $\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y$ i $\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y$. Možemo da pretpostavimo da ova nova linearna kombinacija, slično operatorima b^+ i b^- kod harmonijskog oscilatora, jeste nova vrsta operatora kreacije i anihilacije. Kao što je ranije navedeno u (9.77-80) postoje sledeće komutacione relacije izmedju operatora momenta impulsa

$$\left[\hat{l}^2, \hat{l}_j\right] = 0, \quad j = x, y, z$$

$$\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y\right] = i\hbar \hat{l}_z,$$

$$\left[\hat{l}_y, \hat{l}_z\right] = i\hbar \hat{l}_x,$$

$$\left[\hat{l}_z, \hat{l}_x\right] = i\hbar \hat{l}_y, \tag{10.14}$$

Dalje relacije komutacije se mogu izvesti iz ovih, jednostavnim algebarskim transformacijama

$$\left[\hat{l}^2, \hat{l}_\pm\right] = 0. \tag{10.15}$$ [1]

$$\left[\hat{l}_z, \hat{l}_\pm\right] = \pm\hbar \hat{l}_\pm. \tag{10.16}$$

$$\left[\hat{l}_\pm, \hat{l}_z\right] = \mp\hbar \hat{l}_\pm. \tag{10.17}$$

[1] $\hat{l}_\pm$ znači da (10.15) važi za obe $\hat{l}_+$ i $\hat{l}_-$. (10.16) i (10.17) se mogu razumeti na ovaj način

Da bi smo demonstrirali da je $\hat{l}_+$ vrsta operatora kreacije i $\hat{l}_-$ odgovarajući operator anihilacije, razmotrimo

$$\hat{l}_\pm F_{l,m} \qquad (10.18)$$

Da bi smo našli jednačinu za ovu veličinu, primenimo operator $\hat{l}_\pm$ sa leva na obe strane jednačine (10.6) i onda se usled komutativnosti sa $\hat{l}^2$ dobija jednačina

$$\hat{l}^2(\hat{l}_\pm F_{l,m}) = \hbar^2\omega_l(\hat{l}_\pm F_{l,m}) \qquad (10.19)$$

Ovo znači da ako je $F_{l,m}$ svojstvena funkcija (10.6) onda je to isto i fja (10.18). Sada primenimo $\hat{l}_\pm$ sa leva na obe strane jednačine (10.7) i onda usled komutacione relacije (10.17) i nakon preuredjenja dobija se

$$\hat{l}_z(\hat{l}_\pm F_{l,m}) = \hbar(m \pm 1)(\hat{l}_\pm F_{l,m}) \qquad (10.20)$$

tako $\hat{l}_\pm$ povećava (ili smanjuje) svojstvenu vrednost m za 1. Zanemarujući faktor normalizacije, možemo da pišemo sledeće

$$\hat{l}_\pm F_{l,m} = F_{l,m\pm 1} \cdot \textit{faktor normiranja} \qquad (10.21)$$

Sada se primenjuje jednačina (10.13a) koja nameće uslov da m^2 ne može biti veće od ω_l. Zato se niz novih svojstvenih funkcija $\hat{l}_\pm F_{l,m}$ mora prekinuti na maksimalnoj vrednosti $m=m_{max}$, a na negativnoj strani na $m=m_{min}$. Tako, upravo kao i u slučaju harmonijskog oscilatora, može se zahtevati da je

$$\hat{l}_+ F_{l,m_{\max}} = 0 \qquad (10.22)$$

i

$$\hat{l}_- F_{l,m_{\min}} = 0 \qquad (10.23)$$

Sada primenimo $\hat{l}_-$ s leva na desno u (10.22) i iskoristimo relaciju

$$\hat{l}_\mp \hat{l}_\pm = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \mp \hat{l}_z \hbar = \hat{l}^2 - \hat{l}_z(\hat{l}_z \pm \hbar)$$

a iz činjenice da $F_{l,m}$ je svostvena funkcija operatora $\hat{l}^2$ i $\hat{l}_z$ dobija se osnovna jednačina

$$\hat{l}_- \hat{l}_+ F_{l,m_{\max}} = \hbar^2(\omega_l - m_{\max}^2 - m_{\max})F_{l,m\max} = 0 \tag{10.25}$$

Na analogan način, primenjujući $\hat{l}_+$ na (10.23) dobijamo

$$\hat{l}_+ \hat{l}_- F_{l,m_{\min}} = \hbar^2(\omega_l - m_{\min}^2 + m_{\min})F_{l,m\min} = 0 \tag{10.26}$$

Kako svojstvene funkcije $F_{l,m}$ nisu jednake nuli, faktor kojima se one množe mora biti jednak nuli. Zato mora biti

$$m_{\max}(m_{\max}+1) = m_{\min}(m_{\min}-1) = \omega_l \tag{10.27}$$

Ovo se može preurediti u

$$(m_{\max}+m_{\min})(m_{\max}-m_{\min}+1) = 0 \tag{10.28}$$

Kako je $m_{max} \geq m_{min}$ sledi da je drugi faktor u (10.28) različit od nule te prvi faktor mora biti jednak nuli. Odavde dobijamo

$$m_{\max} = -m_{\min} \tag{10.29}$$

Kao što vidimo, svaka primena operatora $\hat{l}_+$ na $F_{l,m}$ povećava vrednost m za 1. Zato je razlika m_{max}-m_{min} celobrojna. Iz (10.29) sledi da je

$$m_{\max} = \frac{Ceo\_broj}{2} \geq 0 \tag{10.30}$$

[taviše, jedino smo koristili činjenicu da $F_{l,m}$ zadovoljava jednačine (10.6) i (10.7) i primenili smo komutacione relacije (10.14). Kao što ćemo videti kasnije, potrebno je zahtevati za orbitalno kretanje elektrona da sve vrednosti m, i samim tim m_{max} budu celobrojne. Interesantno je da, elektron kao i neke druge elementarne čestice imaju svoj sopstveni momenat impulsa, koji je nezavisan od orbitalnog momenta impulsa za koje je $m_{max}=\pm 1/2$. Ovaj nezavisni momenat impulsa se naziva "spin", koji će se detaljnije obradjivati u 14.2.1.

Ako uzmemo $m_{max}=l$, onda ima $2l+1$ celih brojeva m, izmedju $+l$ i $-l$ koji zadovoljavaju uslov

$$-l \leq m \leq l \tag{10.31}$$

iz (10.27) znamo da je parametar ω_l koji se pojavljuje u (10.6) jednak

$$\omega_l = l(l+1) \tag{10.32}$$

Svojstvene vrednosti operatora kvadrata momenta impulsa su tako

$$m_{\max}(m_{\max}+1)\hbar^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad (10.33)$$

Koristeći ove rezultate, možemo dati jednačine (10.6) i (10.7) sa njihovim tačnim svojstvenim vrednostima

$$\hat{l}^2 F_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) F_{l,m} \qquad (10.34)$$

$$\hat{l}_z F_{l,m} = \hbar m F_{l,m} \qquad (10.35)$$

Primena operatora $\hat{l}_+$ na $F_{l,m}$ dovodi do nove funkcije $F_{l,m+1}$ za koju je faktor normiranja još uvek neodredjen

$$F_{l,m+1} = N \hat{l}_+ F_{l,m} \qquad (10.36)$$

Može se pokazati da je

$$N = \frac{1}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{(l-m)(l+m+1)}} \qquad (10.37)$$

Sada ponovo koristimo analogiju sa harmonijskim oscilatorom. Tamo smo konstruisali svojstvene funkcije u prostoru, na koje su primenjeni sukcesivno operatori b i b^+ na osnovno stanje. Ovde radimo tačno to isto. Prvo, operator momenta impulsa koji je dat u Dekartovim koordinatama, se može prema (9.61) izraziti u sfernim koordinatama. Može se pokazati matematički da ovo daje

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (10.38)$$

$$\hat{l}_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad (10.39)$$

$$\hat{l}_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad (10.40)$$

Koristeći (10.35) i (10.38) izražavamo $F_{l,m}$ kao sledeći proizvod

$$F_{l,m} = e^{im\phi} f_{lm}(\theta), \qquad (10.41)$$

gde se drugi faktor piše u sledećoj formi

$$P_l^m(\cos\theta) \tag{10.42}$$

radi kasnijeg korišćenja. Ako se ugao Φ poveća za 2π mora se dobiti ista vrednost za funkciju $F_{l,m}$. Ovo se jedino može postići ako je m celobrojno. Zato se neparni umnošci od 1/2 koji takodje zadovoljavaju (10.30) isključuju.
Sada računamo $F_{l,m}$ za m=-l iz uslova (10.23) Ako zamenimo (10.39) i (10.40) u ovu jednačinu dobija se na jednostavan način:

$$(\hat{l}_x - i\hat{l}_y)F_{l,-l} = -\hbar e^{-i\phi}e^{-il\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} - l\cot\theta\right]f_{l,-l}(\theta) = 0 \tag{10.43}$$

Eksponencijalna funkcija se može ukloniti iz druge jednačine i dobija se

$$\frac{\partial f_{l,-l}(\theta)}{\partial\theta} = l\cot\theta\, f_{l,-l}(\theta) \tag{10.44}$$

Rešenje ove diferencijalne jednačine je

$$f_{l,-l}(\theta) = C(\sin\theta)^l \tag{10.45}$$

kako se čitaoc može ubediti zamenom. Ovde se C može odrediti normalizacijom. Uslov

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|F|^2\sin\theta d\theta d\phi = 1 \tag{10.46}$$

daje koeficijenat C posle integracije

$$C = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{\sqrt{(2l+1)!}}{l!\,2^l}$$

Ako sada primenimo $\hat{l}_+$ na $F_{l,m}$ u obliku

$$\hat{l}_+ F_{l,m} = \hbar e^{i\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} - m\cot\theta\right]F_{l.m} \tag{10.47}$$

onda možemo da konstruišemo svojstvene funkcije momenta impulsa.
Na dalje, dajemo izraze dobijene ovako za l=0,1, i 2. Funkcije $F_{l,m}$ su normirane prema (10.46). One su obe date kao funkcije ugaonih koordinata θ i ϕ i kao funkcija Dekartovih koordinata, x,y,z sa $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$; one se označavaju notacijom $Y_{l,m}(\theta,\phi)$

l=0;

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad (10.48)$$

l=1

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x \pm iy}{r} \qquad (10.49)$$

l=2

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)z}{r^2} \qquad (10.50)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm i\phi} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$$

10.3 Radijalne talasne funkcije u centralnom polju

Pre nego što se vratimo problemu atoma vodonika, razmotrimo opšti slučaj elektrona u centralno simetričnom potencijalu V(r) za koji jedino pretpostavljamo da teži nuli u beskonačnosti. Polazna tačka je onda (10.8) koja se ponavlja ovde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\underline{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})} + V(r) + \frac{\hbar^2\omega}{2m_0 r^2}\right]R(r)) = ER(r) \qquad (10.51)$$

Prepišimo podvučeni izraz diferencijalnog operatora:

$$\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} \qquad (10.52)$$

i množeći jednačinu sa $-2m_0/\hbar^2$ dobijamo

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[A-\bar{V}(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \tag{10.53}$$

gde smo koristili skraćenice

$$A=\frac{2m_0}{\hbar^2}E=\begin{cases}-k^2 & za \quad E<0\\ k^2 & za \quad E>0\end{cases}$$

$$\bar{V}=\frac{2m_0}{\hbar^2}V(r) \tag{10.54}$$

Sada ćemo videti šta će da se desi sa rešenjem R(r) ako r postaje vrlo veliko. Počinjemo sa funkcijom

$$R=u(r)/r \tag{10.55}$$

Ako ovo zamenimo u (10.53) dobija se

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r)+\left[A-\bar{V}(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=0 \tag{10.56}$$

Pošto obe funkcije $\bar{V}$ i $1/r^2$ teže nuli, zanemarimo ova dva terma. Preostala jednačina ima dva tipa rešenja:

1. E>0 tj, A>0

   U ovom slučaju opšte rešenje (10.56) je

$$u=c_1e^{ikr}+c_2e^{-ikr} \tag{10.57}$$

   tako da je originalno rešenje R(r) prema (10.55)

$$R=\frac{1}{r}(c_1e^{ikr}+c_2e^{-ikr}) \tag{10.58}$$

   Da bi ilustrovali značaj ovog rešenja, zamislimo da ga pomnožimo vremenski zavisnim faktorom exp(-iωt) koji se može pojaviti u rešenju vremenski zavisne Šredingerove jednačine. Vidimo da onda
   r^{-1}exp(ikr) exp(-iωt) predstavlja sferni talas koji se prostire ka spoljašnjoj strani, dok
   r^{-1} exp(-ikr) exp(-iωt) predstavlja talas koji se prostire unutra. Ovi sferni talasi koji dolaze iz beskonačnosti i putuju ponovo spolja odgovaraju hiperboličnim orbitama u klasičnom Keplerovom problemu.
   Ispitajmo sada slučaj

2. E<0, tj. A<0

Onda je rešenje (10.56) sada

$$u = c_1 e^{kr} + c_2 e^{-kr} \tag{10.59}$$

Kako rešenje, prirodno, ne može da bude beskonačno veliko na velikim rastojanjima onda c_1=0. Onda dobijamo prema (10.55) rešenje oblika

$$R = \frac{c}{r} e^{-kr} \tag{10.60}$$

Pošto apsolutni kvadrat R predstavlja verovatnoću nalaženja čestice i ova veličina opada eksponencijalno sa porastom r, vidimo da je u (10.60) elektron lokalizovan u izvesnoj oblasti prostora. Ovo je kvantno mehanička analogija zatvorene eliptične orbite u klasičnoj fizici (vidi sekciju 8.9).

10.4. Radijalne talasne funkcije vodonika

Sada ćemo napasti problem rešavanja (10.51) za slučaj Kulonovog potencijala

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{10.61}$$

Za ovaj problem pogodno je koristiti bezdimenzione veličine. Uvodimo novu promenljivu

$$\rho = 2kr \tag{10.62}$$

sa k definisanim u (10.54). U skladu sa ovim uvodimo novu funkciju $\bar{R}(\rho)$ koja je sa funkcijom R(r) povezana preko $R(r) = \bar{R}(2kr) \equiv \bar{R}(\rho)$. Sada podelimo (10.53) sa ($4k^2$) i dobijamo

$$\bar{R}'' + \frac{2}{\rho}\bar{R}' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{B}{k\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\bar{R} = 0 \tag{10.63}$$

gde je korišćena smena

$$B = \frac{m_0 Ze^2}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0} \tag{10.64}$$

Oznake R' i R'' označavaju izvode funkcije R po ρ.

Videvši ranije da talasne funkcije opadaju eksponencijalno na velikim rastojanjima, razumno je pretpostaviti eksponencijalnu formu rešenja. Kasnije će se pokazati korisnim da se prihvati "probni" oblik

$$\bar{R} = e^{-\rho/2} v(\rho). \tag{10.65}$$

Ako umetnemo ovo probno rešenje u (10.63) i izvršimo diferenciranja eksponencijalne funkcije i funkcije v(ρ), dobija se

$$v''+(\frac{2}{\rho}-1)v'+\left[(\frac{B}{k}-1)\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]v=0 \qquad (10.66)$$

U teoriji diferencijalnih jednačina pokazano je da (10.66) zadovoljava probno rešenje u obliku stepenog reda po ρ, što ćemo napisati u obliku

$$v=\rho^{\mu}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_{\nu}\rho^{\nu}\equiv\sum_{\nu=0}^{\infty}a_{\nu}\rho^{\nu+\mu} \qquad (10.67)$$

u kome je pretpostavljeno da je $a_0 \neq 0$.

U ovom izrazu, još uvek su neodredjeni eksponent μ i koeficijenti a_ν. Sada postavljamo probno rešenje (10.67) u (10.66) preuredimo stepene po ρ i zahtevamo da koeficijenti uz iste stepene po ρ budu jednaki. Najniži stepen je $\rho^{\mu-2}$. Odgovarajući koeficijenat je

$$a_0\mu(\mu-1)+a_0 2\mu-a_0 l(l+1)=0. \qquad (10.68)$$

Kako je pretpostavljeno da je a_0 ne nulto, zajednički faktor mora biti jednak nuli, tj.

$$\mu(\mu+1)=l(l+1) \qquad (10.69)$$

Od dva moguća rešenja, $\mu=l$ i $\mu=-l-1$, samo je prvo prihvatljivo za nas, jer drugo rešenje dovodi do funkcije v koja divergira na početku (10.67), izazivajući trivijalno rešenje za $\overline{R}$ koje takodje divergira u (10.65); medjutim potrebno je da se rešenje Šredingerove jednačine ponaša dobro u celokupnoj oblasti.

Sada ispitujemo koeficijente višeg reda od ρ (ν≠0). Za $\rho^{\nu+l-2}$ nalazimo da je

$$a_{\nu}(\nu+l)(\nu+l-1)+a_{\nu}2(\nu+l)-a_{\nu}l(l+1)-a_{\nu-1}(\nu+l-1)+a_{\nu-1}(n-1)=0 \qquad (10.70)$$

gde je korišćena skraćenica

$$n=B/k \qquad (10.71)$$

Relacija (10.70) povezuje koeficijent a_ν sa prethodnim $a_{\nu-1}$. Nakon elementarnih preuredjenja dobija se rekursivna formula

$$a_{\nu}=\frac{\nu+l-n}{\nu(\nu+2l+1)}a_{\nu-1}. \qquad (10.72)$$

Ova rekurzivna relacija omogućuje dva potpuno različita tipa rešenja, zavisno da li se red po a, prekida ili ne. Ako se red ne prekida, suma u (10.67) sadrži beskonačno mnogo članova, i može se pokazati matematički da je onda v(ρ) praktično jednako eksponencijalnoj funkciji, koja divergira u beskonačnost. Zato se moramo ograničiti na slučaj kada je red po a *prekinut*; ovo je u suštini jedino moguće ako je n celobrojno. Onda se dobija prekid za $\nu=\nu_0$ gde je

$$\nu_0 = n - l \tag{10.73}$$

Kako mora biti $\nu_0 \geq 1$, dobijamo iz ovog uslov za l:

$$l \leq n - 1 \tag{10.74}$$

Na dalje ćemo, n nazivati glavni kvantni broj, i l kvantni broj angularnog momenta impulsa (momenta količine kretanja, tj. momenta impulsa). Prema (10.74), kvantni broj momenta impulsa ne može biti veći od n-1.

Sada ćemo izračunati vrednosti energije, koje će, kao što ćemo videti biti zavisne od naših pretpostavki. Za ovu svrhu, izrazimo E preko k (10.54); k je medjutim već odredjeno u (10.71).

Kao što smo već videli u (10.71), n je celobrojno, n=1,2,... . Štaviše, B je definisano u (10.64). Tako se dobija za E:

$$E = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \tag{10.75}$$

Ako porazmislimo ponovo o celokupnom izvodjenju vidimo da vrednosti energije dolaze iz zahteva da se niz (10.72) prekine, s ciljem da se nadju rešenja tako da talasna funkcija teži nuli u beskonačnosti. *n* uzima celobrojne vrednosti 1,2,3,... u (10.75) tako da se dobija energetski dijagram na slici 8.4. Iste vrednosti energije su već bile izvedene u Glavi 8, pošavši od Bohr ovih postulata.

Za E>0, tj. za nevezana stanja, energija ima kontinualne vrednosti. Ovde ne dajemo odgovarajuće talasne funkcije.

Kako niz (10.67) ima prekid, $v(\rho)$ je polinom. Ako pozovemo trivijalno rešenje za $\bar{R}(\rho)$ i skraćenicu za ρ (10.62),

$$\bar{R} = e^{-\rho/2} v(\rho) \tag{10.76}$$

konačno se dolazi do izraza za originalni oblik R u formi

$$R_{n,l}(r) = N_{n.l} \exp(-k_n r) r^l \, L_{n+1}^{2l+1}(2k_n r) \tag{10.77}$$

Različite veličine imaju sledeći smisao:
$N_{n,l}$ je faktor normalizacije, koji je odredjen uslovom

$$\int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r^2 dr = 1 \tag{10.78}$$

(Faktor r^2 potiče od korišćenja sfernih koordinata).

k_n ima dimenzije inverznog radijusa i dat je eksplicitno sa (10.71 i 64)

$$k_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{m_0 Ze^2}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0} \tag{10.79}$$

L_{n+1}^{2l+1} je matematički simbol za polinome koji se pojavljuje u (10.77), čiji su koeficijenti odredjeni rekurzivnom formulom (10.72). Može se pokazati da se L_{n+1}^{2l+1} može dobiti iz takozvanih Laguerre ovih polinoma L_{n+1} sa (2*l*+1) strukom diferencijacijom.

$$L_{n+1}^{2l+1} = d^{2l+1} L_{n+1} / d\rho^{2l+1} \tag{10.80}$$

Lagguerr ovi polinomi se dobijaju iz relacije

$$L_{n+1}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} (e^{-\rho} \rho^{n+1}) \tag{10.81}$$

Niz primera za (10.77) je dat na slici 10.3 za razne vrednosti kvantnih brojeva. Na slici 10.3a, radijalna talasna funkcija je nacrtana kao funkcija ρ (10.62). U zagradama (1,0), (2,0) i dr date su vrednosti za n i l, (n,l). Na slici 10.3b, $4\pi\rho^2 \bar{R}^2(\rho)$ je nacrtano za razne vrednosti n i l. $\bar{R}^2(\rho)d\rho$ daje verovatnoću nalaženja čestice u nekom pravcu u prostoru u intervalu ρ, ρ+dρ. Ako želimo da znamo verovatnoću nalaženja čestice na rastojanju ρ, ρ+dρ nezavisno od pravca, moramo da integralimo po sfernoj ljusci. Kako je zapremna sferne ljuske upravo $4\pi\rho^2 d\rho$ dolazi se od gornje veličine $4\pi\rho^2 \bar{R}^2(\rho)$. Maksimum ovih krivih je pomeren u region većeg rastojanja sa porastom kvantnog broja n, tako da ovde kao indikaciju vidimo klasične orbite.

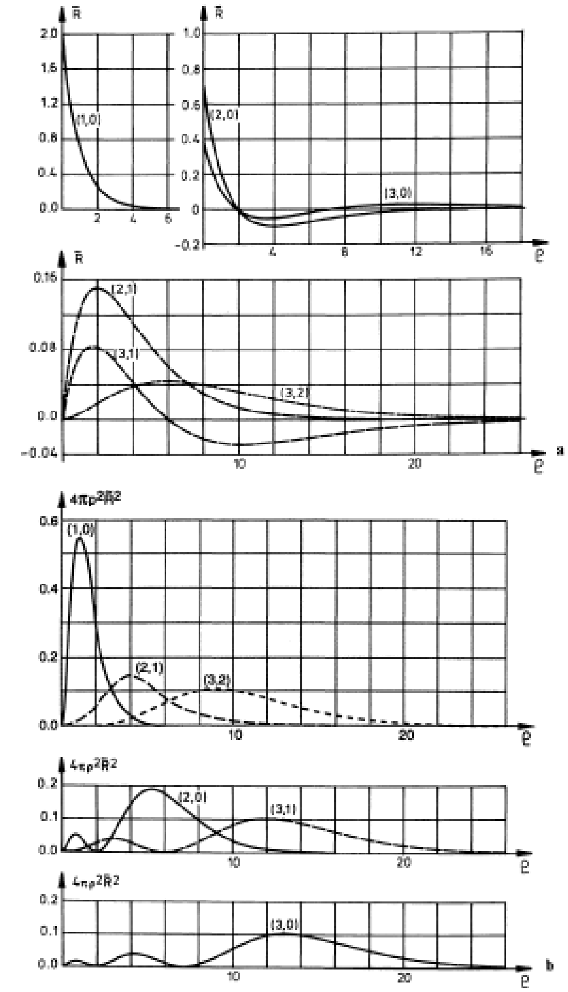
Sumirajmo sada naše rezultate. Talasna funkcija vodonikovog atoma se može napisati u obliku

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) R_{n,l}(r) \tag{10.82}$$

Ovde je n glavni kvantni broj, l je kvantni broj angularnog momenta, m je magnetni kvantni broj ili kvantni broj pravca. Ovi kvantni brojevi imaju sledeće vrednosti

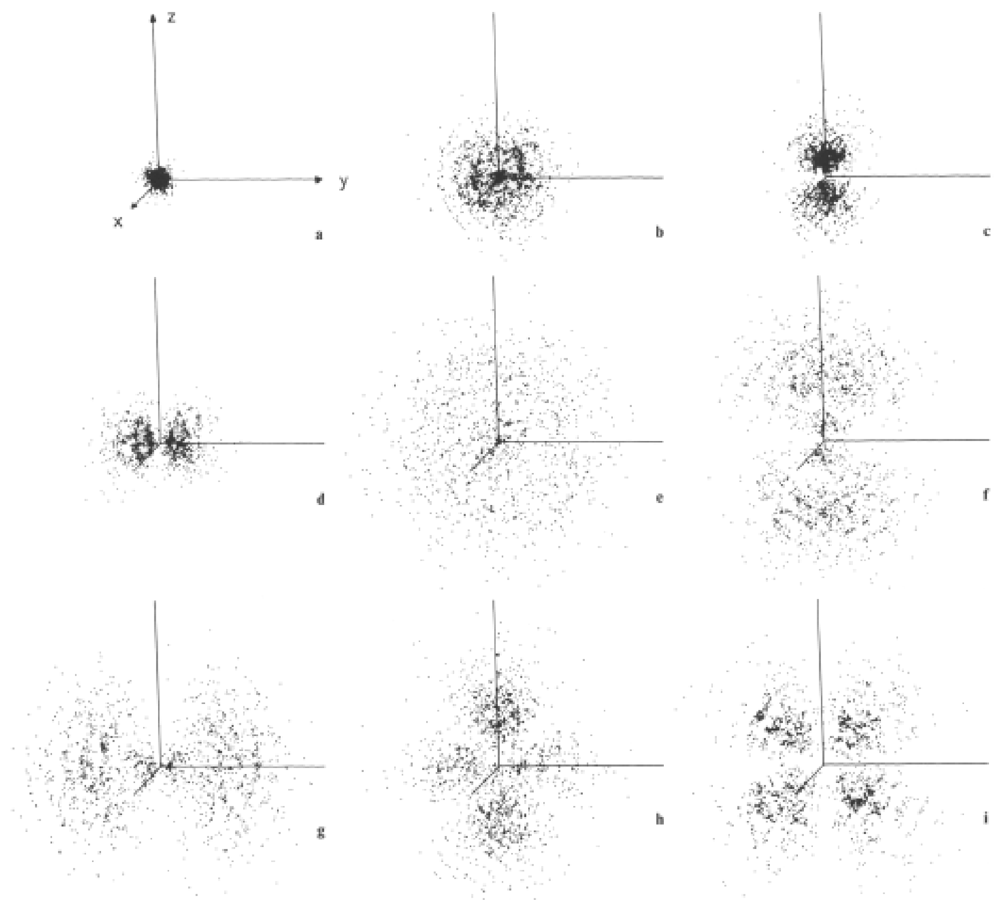
$$\begin{aligned} &n=1,2,... \\ &0 \le l \le n-1 \\ &-l \le m \le l \end{aligned} \tag{10.83}$$

Neki primeri raspodele gustine elektrona (=gustini raspodele verovatnoće $|\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)|^2$ su predstavljeni na slici 10.4.



Slika 10.3. a). Radijalne talasne funkcije $\widetilde{R}(\rho) = R(r)$ *atoma vodonika su nacrtane u bezdimenzionim koordinatama* ρ. *Indeksi na krivama (1,0),(2,0) i dr. odgovaraju (n,l), gde je n glavni kvantni broj i l je kvantni broj angularnog momenta. B). Odgovarajuće gustine verovatnoće u radijalnim koordinatama, tj.* $4\pi\rho^2\widetilde{R}^2(\rho)$ *kao funkcija bezdimenzione koordinate* ρ

Tačke prikazane na slici su izračunate na računaru i predstavljaju gustinu verovatnoće elektrona. Kako su funkcije vodonika kompleksne, kombinacija funkcija koje pripadaju +m i –m daju realne funkcije. Ove linearne kombinacije su takodje rešenja Šredingerove jednačine vodonikovog problema. One još uvek imaju kvantne brojeve n i l, ali one više nisu svojstvene funkcije z komponente ugaonog momenta, tako da je ovaj kvantni broj izgubljen. Slike 10.4 *a,b* i *e* predstavljaju rešenja za l=0, koje daje sferno simetrične raspodele. Sekcije *c, d, f* i *g* predstavljaju l=1. Ovde treba zapaziti dvostruki oblik duz jedne od osa. Postoje i druge linearne kombinacije u svakom od slučajeva, ali nije prikazano ovde, u kojima je duža osa raspodele duž treće koordinate. Sekcije *h* i *i* predstavljaju l=2, sa m=0 u *h*, i *i* predstavlja linearne kombinacije m=±1. Slika 10.4 ne daje talasne funkcije za l=2 i m=±2.



Slika 10.4 a-i. Raspodela gustine elektrona u H atomu predstavljena kao gustina tačaka (prema H. Ohno). Predstavljene talasne funkcije su

a) (10.82) n=1, l=0, m=0

b) (10.82) n=2, l=0, m=0

c) (10.82) n=2, l=1, m=0

d) Linearna kombinacija $\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1}+\psi_{2,1,-1})$

e) (10.82) n=3, l=0, m=0

f) (10.82) n=3, l=1, m=0

g) linearna kombinacija $\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{3,1,1}+\psi_{3,1,-1})$

h) (10.82) n=3, l=2, m=0

i) linearna kombinacija $\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,1}+\psi_{3,2,-1})$

Date linearne kombinacije su takodje rešenja Šredingerove jednačine problema atoma vodonika sa energijama E_n *ali one nisu svojstvene funkcije* l_z

Energija koja odgovara (10.82) je data sa (10.75). Ona jasno zavisi samo od glavnog kvantnog broja n. Kako svaki energetski nivo E_n (sa izuzetkom n=1) sadrzi nekoliko različitih talasnih funkcija, ovi nivoi se nazivaju degenerisani. Ova degeneracija je tipična za vodonikov atom sa Kulonovim potencijalom.

Degeneracija po l se ukida, tj. energetski nivoi postaju zavisni od l, ako potencijal nije više u obliku –const/r. ali je još uvek sferno simetričan. (Sekcija 11.2). Svaki atom sa više od jednog elektrona ima odstupanje od Kulonovog potencijala. Degeneracija po l se takodje ukida ako se vodonikov atom tretira relativistički, što je potrebno za tačan tretman spektra (Sekcija 12.11). Degeneracija po m se može ukinuti dodavanjem ne sferno simetričnog potencijala na centralni potencijal atoma, tj. spoljašnjim eletričnim ili magnetskim poljem (Glave 13 i 14).

Problemi

10.1. Izračunati očekivane vrednosti kinetičke i potencijalne energije:

a) za osnovno stanje atoma vodonika, n=1, l=m=0,
b) za talasne funkcije n=2, l=0, m=0 i n=2,l=1 i m=±1,0.

Napomena: koristiti sferni koordinatnti sistem tako da je element zapremine
$dV = \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, r^2 dr$

10.2. Dipolni matrični elemenat izmedju dva stanja sa talasnim funkcijama ψ_1 i ψ_2 se u kvantnoj mehanici definiše (poglavlje 15.2.3) kao

$$\vec{D} = \int \psi_1^* e\vec{r}\, \psi_2 dxdydz$$

Za{to je **D** vektor. Izračunati komponente vektora **D** kada je

a) $\psi_1 = \psi_2 = \psi_{1,0,0}$

b) $\psi_1 = \psi_{1,0,0}; \quad \psi_2 = \psi_{2,0,0}$
ili $\psi_2 = \psi_{2,1,0}$
ili $\psi_2 = \psi_{2,1,\pm 1}$

gde su ψ talasne funkcije atoma vodonika sa kvantnim brojevima n, l i m.

10.3. Izračunati k (j-dna 10.79) i E_n (10.75) numerički za prve tri vrednosti n za vodonikov atom.

10.4. Koristeći osnovno stanje atoma vodonika kao primer, diskutujemo varijacioni primer kvantne mehanika. Po ovome principu talasna funkcija ψ osnovnog stanja Šredingerove jednačine $\aleph\,\psi = E\psi$ (pored direktnog re{avanja) se može dobiti minimizirajući očekivanu vrednost energije pogodnim izborom ψ:
$\overline{E} = \int \psi^* \aleph\, \psi dxdydz = \min$, Funkcija ψ istovremeno mora da zadovolji uslov
$\int \psi^* \psi dxdydz = 1$.

Ovaj princip se takodje može koristiti da se procene talasne funkcij, a naročito energije.

Problem:

a) Uzeti probno rešenje $\psi = N\exp(-r^2/r_0^2)$. Zatim izračunati $\overline{E}$ pogodnim izborom r_0. Onda uporedi $\overline{E}_{\min}$ sa tačnom vrednošću energije

b)Ponovi proceduru sa funkcijom $\psi = N\exp(-r/r_0)$.

10.5. Rešiti jednodimenzionu Šredingerovu jednačinu

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+(-\frac{c_1}{x}+\frac{c_2}{x^2})\psi(x)=E\psi(x)$$

$$za \quad x \geq 0, c_1 > 0, \quad E < 0$$

Napomena. Prvo istražiti granični slučaj $x \to \infty$ i odredi asimptotski oblik ψ (x). Zatim probaj rešenje

$$\psi(x) = x^{\sigma} e^{-x\sqrt{\varepsilon}} g(x)$$

gde je $\sigma = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \widetilde{c}_2}$ sa $\widetilde{c}_2 = 2m_0 c_2/\hbar^2$ i $\varepsilon = -2m_0 E/\hbar^2$

Izračati g(x) preko stepenog reda, koji mora biti prekinut. Zašto?