

## Rozdział 15

# Atom wodoropodobny

**UWAGA :** W rozdziale tym traktujemy elektron jako cząstkę bezspinową. Innymi słowy, nie bierzemy pod uwagę faktu, że elektron posiada spin  $1/2$ . W dalszych rozdziałach rozważymy znaczenie spinu i omówimy jak jego uwzględnienie modyfikuje otrzymane tutaj rezultaty.

### 15.1 Wprowadzenie

Atom składa się z jądra i elektronów. Jako całość jest elektrycznie obojętny, ładunek jądra i chmury elektronowej wzajemnie się znoszą. W skład jądra wchodzi protony i neutrony zwane hadronami, bowiem są one związane siłami jądrowymi (oddziaływania silne, których natury i własności nie będziemy tu omawiać). Masy protonu i neutronu wynoszą

$$m_P = 1.672 * 10^{-27} \text{ kg}, \quad m_N = 1.675 * 10^{-27} \text{ kg}. \quad (15.1)$$

Masę jądra atomowego można w przybliżeniu wyliczyć ze wzoru

$$M = (A - Z)m_N + Zm_P, \quad (15.2)$$

gdzie  $A$  – liczba masowa,  $Z$  – liczba atomowa (ładunek jądra). Na ogół masa jądra jest nieco mniejsza niż  $M$  wynikająca ze wzoru (15.2). Wiąże się to z tzw. defektem masy obecnym ze względu na energię wiązania nukleonów w jądrze.

Masa elektronu wynosi

$$m_e = 9.1 * 10^{-31} \text{ kg}, \quad (15.3)$$

jest więc blisko 2000 razy mniejsza niż masa nukleonu. Masa zredukowana elektronu w atomie

$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e} = m_e \frac{1}{1 + m_e/M} \approx m_e \left( 1 - \frac{m_e}{M} \right), \quad (15.4)$$

niewiele się różni od masy elektronu. Rozmiary jądra atomowego są około 5 rzędów wielkości mniejsze niż rozmiary atomu jako całości. Dlatego też potraktujemy jądro jako obiekt punktowy obdarzony masą  $M$  i ładunkiem  $Ze$ . Jądro jest źródłem coulombowskiego pola elektrycznego, w którym znajduje się elektron. Energia potencjalna elektronu w tym polu dana jest wzorem

$$V(r) = - \frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (15.5)$$

Rozważać tu będziemy atom złożony z elektronu i jądra, które uznajemy za cząstki punktowe (obdarzone masą i ładunkiem elektrycznym). Jest to więc układ dwóch ciał, które oddziałują za pośrednictwem potencjału centralnego. Rezultaty poprzedniego rozdziału mogą więc z powodzeniem być zastosowane do opisu atomu wodoropodobnego. Założymy, że atom jako całość spoczywa (tzn. jego środek masy jest nieruchomy, co zresztą nie ma tu większego znaczenia). Ruch względny elektronu (względem środka masy, praktycznie pokrywającego się z jądrem atomu) opiszemy za pomocą hamiltonianu

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{\beta}{r}, \quad (15.6)$$

co jak wiemy, sprowadzi się do analizy odpowiedniego radialnego równania Schrödingera.

## 15.2 Stabilność atomu

### 15.2.1 Dyskusja klasyczna

Zanim przejdziemy do kwantowo-mechanicznego opisu atomu rozważmy przez chwilę model klasyczny. W modelu tym elektron krąży po orbicie (dla prostoty kołowej) wokół jądra atomowego. Siła Coulomba spełnia rolę siły dośrodkowej, zatem

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{\beta}{r^2}, \quad (15.7)$$

gdzie  $v$  – prędkość elektronu, zaś  $r$  promień orbity. Obliczając z tego równania pęd elektronu  $p = \mu v$  znajdujemy jego energię kinetyczną

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\beta}{2r}. \quad (15.8)$$

Wobec tego całkowita energia elektronu w klasycznym atomie to

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{\beta}{2r} - \frac{\beta}{r} = -\frac{\beta}{2r}. \quad (15.9)$$

Energia  $E_{tot}$  nie jest ograniczona z dołu, bo  $r$  może być dowolnie małe. Elektron poruszający się po orbicie kołowej porusza się z przyspieszeniem (dośrodkowym). Elektrodynamika klasyczna mówi, że ładunek poruszający się z przyspieszeniem emituje fale elektromagnetyczne. Fale te unoszą energię, którą traci elektron. Energia elektronu (ujemna) coraz bardziej maleje, więc  $r$  maleje. Elektron na orbicie o promieniu  $r$  jest niestabilny, i w końcu spada na jądro. A więc w modelu klasycznym rozmiary atomu powinny być takie same jak rozmiary jądra. Stwierdzenia te są ewidentnie sprzeczne z doświadczeniem. Rozmiary atomu są o kilka rzędów wielkości większe niż jądra (wskazuje na to słynne doświadczenie Rutherforda). Widzimy więc, że fizyka klasyczna nie może poprawnie opisać struktury atomu.

### 15.2.2 Dyskusja kwantowo-mechaniczna

Na gruncie mechaniki kwantowej można przeprowadzić bardzo proste oszacowania wskazujące, że atom jest stabilny. Elektron w atomie posiada pewien średni pęd  $\langle p \rangle$  i znajduje się w pewnej średniej odległości  $\langle r \rangle$  od jądra. Obie te średnie możemy (z grubsza) przyjąć jako charakterystyki rozmycia obu wielkości, które muszą spełniać zasadę nieoznaczoności

$$\langle p \rangle \langle r \rangle \geq \hbar \quad \Rightarrow \quad \langle p \rangle \geq \frac{\hbar}{\langle r \rangle}. \quad (15.10)$$

Oszacowanie (15.10) pozwala stwierdzić, że energia kinetyczna elektronu

$$\langle E_{kin} \rangle \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2}. \quad (15.11)$$

Szacując teraz energię całkowitą, mamy

$$\langle E_{tot} \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2} - \frac{\beta}{\langle r \rangle}. \quad (15.12)$$

bowiem  $\langle E_{kin} \rangle$  zastąpiliśmy (zgodnie z (15.11)) czymś większym. Podkreślimy, że prowadzimy tu jedynie oszacowania rzędów wielkości, a nie ściśle obliczenia (np. szacujemy  $1/r$  jako  $1/\langle r \rangle$ , a nie ściśle przez  $\langle r^{-1} \rangle$ ). Zbadajmy teraz dokładniej wyrażenie stojące po prawej stronie nierówności (15.12). Wprowadźmy w tym celu funkcję

$$f(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu x^2} - \frac{\beta}{x}. \quad (15.13)$$

Nietrudno sprawdzić, że funkcja ta ma minimum, bowiem

$$f'(x) = \frac{\beta}{x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu x^3} = 0, \quad \text{dla} \quad x = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}. \quad (15.14)$$

Wartość minimalna tej funkcji to

$$f_{min} = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (15.15)$$

Jeśli więc w (15.12) zastąpimy prawą stronę jej minimalną wartością równą  $f_{min}$ , to nierówność będzie "tym bardziej" prawdziwa. Mamy więc

$$\langle E_{tot} \rangle \geq -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (15.16)$$

Nierówność ta, będąca konsekwencją zasady nieoznaczoności, orzeka, że energia całkowita elektronu w atomie jest ograniczona z dołu. Elektron nie może stracić dowolnie dużej energii, a więc nie może spaść na jądro. Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do klasycznej, zapewnia stabilność atomu. Co więcej, minimalizacja prawej strony nierówności (15.12) zachodzi dla

$$\langle r \rangle = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (15.17)$$

co stanowi oszacowanie rozmiarów atomu gdy elektron ma minimalną energię. Mechanika kwantowa wyjaśnia stabilność atomu na podstawie prawa przyrody jakim jest zasada nieoznaczoności. Zdumiewający jest fakt, że oszacowanie (15.16) energii elektronu dokładnie pokrywa się ze ściśle obliczoną energią jonizacji (energiją najniższego poziomu energetycznego). Oszacowanie  $\langle r \rangle$  dane w (15.17) także jest bliskie ścisłemu wynikowi.

Przechodzimy teraz do ścisłej dyskusji kwantowo-mechanicznej, która w pełni potwierdzi otrzymane tu oszacowania.

## 15.3 Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego

### 15.3.1 Równanie radialne – dyskusja własności

#### Równanie radialne dla atomu wodoropodobnego

W przypadku kwantowo-mechanicznym, energia potencjalna elektronu w polu coulombowskim jądra jest dana wzorem (15.5). Jest to potencjał sferycznie symetryczny (centralny) i zachowuje

się jak  $r^k$ ,  $k \geq -2$ . Wobec tego zgodnie z ogólnymi własnościami rozwiązań równania Schrödingera dla potencjałów centralnych, funkcje falowe w reprezentacji położeniowej są postaci

$$\psi_{\alpha l m} = R_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.18)$$

przy czym, zgodnie z teorią przedstawioną w poprzednim rozdziale, funkcja radialna musi spełniać radialne równania Schrödingera (już z potencjałem coulombowskim)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\beta}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (15.19)$$

Ponadto, z ogólnej teorii wiadomo, że funkcja radialna  $u_{\alpha l}(r)$  w otoczeniu zera musi zachowywać się jak

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (15.20)$$

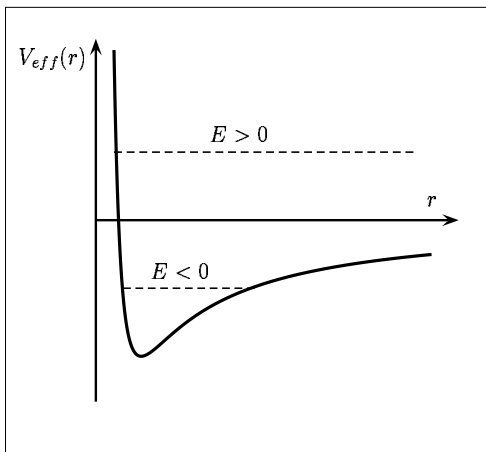
Liczba kwantowa  $\alpha$  jest na razie bliżej nieokreślona, Wyniknie ona z rozwiązania równania radialnego.

### Widmo hamiltonianu

Klasyczny przyciągający potencjał coulombowski jest zmodyfikowany przez tzw. człon centryfugalny tak, że ruch ciała zachodzi w potencjale efektywnym

$$V_{eff}(r) = -\frac{\beta}{r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}, \quad (15.21)$$

gdzie  $\vec{L}$  jest momentem pędu względem środka masy. Moment pędu jest w polu centralnym zachowany, więc drugi człon w (15.21) ma charakter dominujący dla małych odległości  $r$ . Dla dużych  $r$  dominuje natomiast przyciągający człon coulombowski. W rezultacie potencjał efektywny ma minimum, co można w elementarny sposób sprawdzić, badając funkcję  $V_{eff}(r)$ . Typowy kształt takiego potencjału efektywnego przedstawiony jest na rys.(15.1), z którego jednak nie należy wyciągać żadnych wniosków ilościowych.



**Rys. 15.1:** Klasyczny potencjał efektywny w atomie wodoropodobnym.

Wracamy teraz do dyskusji przypadku kwantowego. Można wtedy wykazać, że widmo (zbiór energii  $E_{\alpha l}$ ) składa się z części dyskretnej i części ciągłej. Wynika to z następującego rozumowania. Dla energii  $E > 0$  ruch klasyczny jest nieograniczony przestrzennie. W rezultacie, równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania dla  $E > 0$ , takie że widmo energii jest ciągłe. Wówczas odpowiednie funkcje falowe (typu zbliżonego do fal płaskich) są nienormowalne w kwadracie, więc trzeba je normować do delty Diraca. Z drugiej strony, dla  $E < 0$ , ruch klasyczny jest ograniczony. Dla tego przypadku równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania tylko dla dyskretnych wartości  $E_{\alpha l}$ . Widmo jest więc dyskretne i funkcje własne normowane jak zwykle do jedynki. W przypadku kwantowo-mechanicznym rolę potencjału centryfugalnego odgrywa drugi człon (zależny od orbitalnej liczby kwantowej  $l$ )

w nawiasie kwadratowym w równaniu radialnym (15.19).

### 15.3.2 Rozwiązanie równania radialnego

#### Zamiana zmiennych w równaniu radialnym

W świetle powyższych uwag przechodzimy do dyskusji równania radialnego (15.19). Mnożymy je stronami przez czynnik  $-2\mu/\hbar^2$ ,

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu\beta}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} u_{\alpha l}(r). \quad (15.22)$$

Chcemy teraz pozbyć się współczynnika przy członie  $1/r$  w operatorze po lewej. Dokonujemy podstawienia

$$r = \rho a_B = \rho \frac{a_0}{Z}, \quad \text{gdzie} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu\beta} = \hbar^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \quad - \text{ tzw. promień Bohra.} \quad (15.23)$$

Nowa zmienna  $\rho = r/a_B$  jest bezwymiarowa. Następnie zamieniamy zmienną w operatorze różniczkowania

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = \frac{1}{a_B} \frac{d}{d\rho}, \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} \frac{d}{dr} = \frac{1}{a_B^2} \frac{d^2}{d\rho^2}. \quad (15.24)$$

Wykorzystując powyższe podstawienia w równaniu radialnym, dostajemy

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 u_{\alpha l}(\rho). \quad (15.25)$$

Przekształcamy współczynnik po prawej stronie, korzystając z (15.23)

$$\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 = E_{\alpha l} \frac{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}{\frac{1}{2}\mu Z^2 e^4} = \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} \quad \text{gdzie} \quad E_{IB} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (15.26)$$

Pokażemy później, że wielkość  $E_{IB}$  jest energią jonizacji atomu wodoropodobnego. Czyli nasze równanie radialne w zmiennej  $\rho = r/a_B$  ma postać

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) + \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} u_{\alpha l}(\rho) = 0. \quad (15.27)$$

W dalszej analizie równania radialnego (15.27), ograniczymy się do przypadku

$$E_{\alpha l} < 0, \quad (15.28)$$

a więc do widma dyskretnego (które zresztą otrzymamy). Dlatego też możemy wprowadzić oznaczenie pomocnicze w postaci dodatniego parametru

$$\lambda_{\alpha l}^2 = -\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} > 0. \quad (15.29)$$

Wobec tego nasze równanie radialne przybiera postać

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{\alpha l}^2 \right] u_{\alpha l}(\rho) = 0, \quad (15.30)$$

dla zmiennej  $\rho = r/a_B$ . Przypomnijmy, że zgodnie z (15.20) funkcja radialna (po zamianie zmiennej) musi spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0. \quad (15.31)$$

### Uwzględnienie zachowania asymptotycznego

Przeprowadzimy jakościową dyskusję rozwiązania równania (15.30) dla dużych  $\rho \gg 1$ . Dla takich  $\rho$  człony  $\rho^{-1}$  i  $\rho^{-2}$  przestają odgrywać znaczącą rolę. A więc asymptotycznie, równanie to redukuje się do

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{al}^2 \right] u_{al}(\rho) = 0. \quad (15.32)$$

Rozwiązaniem tego równania (równanie oscylatora z urojoną częstością) jest

$$u_{al}(\rho) = \exp(\pm \rho \lambda_{al}). \quad (15.33)$$

Jest to oczywiście rozwiązanie przybliżone (człony  $\rho^{-1}$  i  $\rho^{-2}$  zaniedbaliśmy) dla dostatecznie dużych  $\rho$ . Funkcja radialna  $u_{al}(\rho)$  zgodnie z ogólnymi regułami postępowania przy potencjałach centralnych) musi być unormowana do jedności. A więc rozwiązanie asymptotyczne ze znakiem  $+$  w eksponencie musimy odrzucić jako nienormowalne, a tym samym fizycznie nie do przyjęcia. Szukać więc będziemy rozwiązania równania radialnego (15.30) w postaci

$$u_{al}(\rho) = \exp(-\rho \lambda_{al}) f_{al}(\rho), \quad (15.34)$$

gdzie nowa, nieznana funkcja  $f_{al}(\rho)$  musi zostać znaleziona. Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że wyróżniamy tu  $\exp(-\rho \lambda_{al})$ , ale formalnie nie odrzucamy rozwiązania z plusem, tj.  $\exp(+\rho \lambda_{al})$ , "siedzi" ono na razie ukryte w funkcji  $f_{al}$ . Trzeba je będzie zidentyfikować i przy końcu obliczeń odrzucić jako niecałkowalne. Postulat (15.34) musimy teraz wstawić do równania (15.30) i znaleźć odpowiednie równanie dla funkcji  $f_{al}(\rho)$ .

Krok polegający na obliczeniu drugiej pochodnej funkcji  $u_{al}$  danej postulat (15.34) i podstawienie do (15.30) opuszczamy, (proste ćwiczenie z różniczkowania). Po podstawieniu, człon wykładniczy uprości się. W rezultacie otrzymamy równanie tylko dla funkcji  $f_{al}(\rho)$ , które ma postać

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{al} \frac{d}{d\rho} + \left( \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_{al}(\rho) = 0. \quad (15.35)$$

Zanim przejdziemy do kolejnych kroków rozwiązania tego równania przypominamy warunek (15.31). Ze względu na postulat (15.34), łatwo widać, że funkcja  $f_{al}(\rho)$  musi spełniać analogiczny warunek

$$f_{al}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0, \quad (15.36)$$

bowiem czynnik wykładniczy dąży do jedynki, gdy  $\rho \rightarrow 0$ .

### Rozwiązanie przez szereg potęgowy

Przedstawimy tu pewną metodę rozwiązywania równania różniczkowego (15.35) (przy warunku (15.36)), polegającą na poszukiwaniu rozwiązania w postaci szeregu potęgowego

$$f_{al}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s} \quad (15.37)$$

Czynnik  $\rho^s$  przed szeregiem wynika stąd, że musimy zapewnić spełnienie warunku (15.36). A więc szereg nie może rozpoczynać się od wyrazu wolnego. Nie wiemy jednak, jaka jest najniższa potęga

zmiennej  $\rho$ . Stąd czynnik  $\rho^s$  z przodu. Sensowne jest więc przyjąć, że  $C_0 \neq 0$ . W trywialny sposób obliczamy pierwszą i drugą pochodną szeregu. Wynik tych obliczeń wstawiamy do równania radialnego (15.35) otrzymując

$$\begin{aligned} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) C_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda_{al} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) C_q \rho^{q+s-1} \\ + 2 \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.38)$$

W równaniu tym grupujemy wyrazy, pierwszy i ostatni oraz dwa pozostałe. Dostajemy

$$\begin{aligned} \sum_{q=0}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{al}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (15.39)$$

Z pierwszego szeregu wyodrębniamy wyraz z numerem  $q = 0$ . Mamy więc

$$\begin{aligned} [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{al}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (15.40)$$

W trzecim członie eliminujemy  $q = 0$  przez podstawienie  $q' = q + 1$ , więc  $q = q' - 1$ , przy czym  $q' = 1, 2, \dots$ . Przepisujemy równanie (15.40) z przenumerowanym ostatnim członem i otrzymujemy

$$\begin{aligned} [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ + \sum_{q'=1}^{\infty} 2[1 - \lambda_{al}(q' - 1 + s)] C_{q'-1} \rho^{q'+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.41)$$

Tym samym w obu szeregach mamy najniższą potęgę zmiennej  $\rho$  równą  $s - 1$ . Zaniedbując prim w ostatnim członie, łączymy oba szeregi i dostajemy równanie

$$\begin{aligned} [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} \\ + \sum_{q=1}^{\infty} \{ [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \\ + 2[1 - \lambda_{al}(q-1+s)] C_{q-1} \} \rho^{q+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (15.42)$$

Uzyskane równanie musi być spełnione dla każdego  $\rho$ . Wobec tego musi znikać współczynnik w pierwszym członie, a także wszystkie współczynniki szeregu. Ponieważ z założenia  $C_0 \neq 0$ , więc równanie (15.42) jest równoważne parze równań

$$s(s-1) - l(l+1) = 0, \quad (15.43a)$$

$$[(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q = -2[1 - \lambda_{al}(q-1+s)] C_{q-1}, \quad (15.43b)$$

przy czym drugie równanie obowiązuje dla  $q \geq 1$ . Jak więc widać, równanie to jest związkiem rekurencyjnym, w którym  $C_0$  pełni rolę stałej dowolnej (lub też jest znane skądinąd).

Teraz z równania (15.43a) mamy

$$s^2 - s - l(l+1) = 0. \quad (15.44)$$

Jest to warunek, który już badaliśmy przy ogólnym równaniu radialnym, a zatem

$$s_1 = l+1, \quad s_2 = -l. \quad (15.45)$$

W ogólnym kontekście mówiliśmy, że pierwiastek  $s_2 = -l$  trzeba odrzucić, bowiem nie zapewnia on właściwego zachowania funkcji radialnej w otoczeniu zera. I teraz postępujemy podobnie odrzucając to rozwiązanie. Wybieramy, jako fizyczne jedynie

$$s = s_1 = l+1. \quad (15.46)$$

Skoro więc wykładnik  $s$  jest już określony, to wstawiamy go do równania (15.43b), które wobec tego przyjmuje postać

$$[(q+l+1)(q+l) - l(l+1)] C_q = -2[1 - \lambda_{al}(q+l)] C_{q-1}. \quad (15.47)$$

Wymnażając i upraszczając mamy w końcu

$$q(q+2l+1) C_q = -2[1 - \lambda_{al}(q+l)] C_{q-1}. \quad (15.48)$$

Stąd oczywiście wynika związek rekurencyjny

$$C_q = -2 \frac{1 - \lambda_{al}(q+l)}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad \text{przy czym } q \geq 1. \quad (15.49)$$

Traktując stałą  $C_0 \neq 0$  za znaną możemy więc zbudować cały szereg. Wobec tego poszukiwaną funkcję radialną możemy przedstawić w postaci sfaktoryzowanej

$$u_{al}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{al}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q, \quad (15.50)$$

gdzie zmienna  $\rho$  związana jest ze współrzędną radialną  $r = a_B \rho$ . Funkcja ta ewidentnie spełnia warunek  $u_{al}(\rho) \xrightarrow[\rho \rightarrow 0]{} 0$ . Problem więc sprowadza się do wyznaczenia  $C_0$  i do analizy powyższej relacji rekurencyjnej.

### 15.3.3 Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii

Współczynniki szeregu będącego rozwiązaniem naszego równania radialnego spełniają relację rekurencyjną (15.49). Parametr  $\lambda_{al}$  jest, ogólnie rzecz biorąc, dowolną liczbą rzeczywistą (jej kwadrat to wartość własna energii). Wobec tego licznik relacji rekurencyjnej jest na ogół różny od zera dla dowolnego całkowitego  $q$ . Dla dużych  $q$  z (15.49) mamy w przybliżeniu

$$C_q \xrightarrow{q \gg 1} \frac{2\lambda_{al}}{q} C_{q-1}. \quad (15.51)$$

Założmy, że obowiązuje powyższa relacja. Wtedy napiszemy

$$d_q = \frac{2\lambda_{al}}{q} d_{q-1}. \quad (15.52)$$

Stąd w oczywisty sposób mamy dalej

$$d_q = \frac{(2\lambda_{al})^q}{q!} d_0. \quad (15.53)$$

Odpowiada to rozwinięciu w szereg funkcji

$$\sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} d_0 \rho^q = d_0 \exp(2\lambda_{\alpha l} \rho) \quad (15.54)$$

Porównując ten wynik z funkcją radialną (15.50) widzimy, że jeśli licznik relacji rekurencyjnej (15.49) nie znika, to dla dużych  $\rho$ , gdy odgrywają rolę przede wszystkim duże liczby  $q$ , funkcja radialna zaczyna się zachowywać jak

$$u_{\alpha l}(\rho) \approx \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \exp(2\rho\lambda_{\alpha l}), \quad (15.55)$$

co jako niecałkowalne, jest fizycznie niedopuszczalne. Zauważmy, że analizując asymptotyczne zachowanie  $u_{\alpha l}(\rho)$  wspomnieliśmy, że przy faktoryzacji jak w (15.34) nie ginie rozwiązanie zachowujące się jak  $\exp(+\rho\lambda_{\alpha l})$ . Właśnie się nam ono pojawiło z powrotem.

Musimy więc odrzucić te rozwiązania, które dają szeregi nieskończone. A zatem w relacji rekurencyjnej musi się tak zdarzyć, że dla pewnego  $q$  licznik znika

$$\bigvee_{q=k \in N} \lambda_{\alpha l}(q+l) - 1 = 0. \quad (15.56)$$

Wówczas współczynnik  $C_k = 0$ . Na mocy rekurencji wszystkie następne współczynniki  $C_{k+p} = 0$ , ostatnim niezerowym współczynnikiem jest  $C_{k-1}$ . Szereg się więc urywa – staje się wielomianem zmiennej  $\rho$ . Funkcja radialna przyjmie postać

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (15.57)$$

i tym samym jest całkowalna w kwadracie, czyli normowalna.

Musi więc istnieć taka liczba całkowita  $k \geq 1$  (bo  $q \geq 1$ ), że

$$\lambda_{\alpha l}(k+l) - 1 = 0 \quad \implies \quad \lambda_{\alpha l} = \frac{1}{k+l}. \quad (15.58)$$

Według wprowadzonego oznaczenia (15.29) warunek ten zapisujemy

$$\lambda_{\alpha l} = \sqrt{-\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}}} = \frac{1}{k+l}, \quad \text{dla } k \geq 1. \quad (15.59)$$

Uzyskany rezultat jest równoważny kwantowaniu energii – wartości własnych radialnego równania Schrödingera. Utożsamiając nieokreśloną dotąd liczbę kwantową  $\alpha$  z dodatnią liczbą całkowitą  $k$ , możemy napisać

$$E_{kl} = -\frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, \quad \text{dla } k \geq 1. \quad (15.60)$$

Oznacza to, że mamy warunek kwantowania energii. Spośród energii  $E_{\alpha l} < 0$ , tylko te spełniające warunek (15.60) prowadzą do fizycznie akceptowalnych (normowalnych) rozwiązań. Wszystkie inne energie dają rozwiązania nienormowalne – fizycznie nie do przyjęcia. Do dyskusji kwantowania energii w/g (15.60) wrócimy dalej.

### 15.3.4 Funkcje radialne – ogólne sformułowanie

Wstawmy teraz warunek kwantowania w postaci (15.58) do relacji rekurencyjnej (15.49). Otrzymujemy dla  $q \geq 1$

$$C_q = -2 \frac{1 - \frac{1}{k+l}(q+l)}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad (15.61)$$

co po elementarnych przekształceniach można zapisać w postaci

$$C_q = \frac{-2}{k+l} \frac{k-q}{q(q+2l+1)} C_{q-1}. \quad (15.62)$$

Jak już wiemy szereg urywa się (gdy  $q$  staje się równe  $k$ ), dając wielomian stopnia  $k-1$ . Uwzględniając jeszcze warunek kwantowania (15.58) w funkcji radialnej (15.57), mamy

$$u_{kl}(\rho) = \exp\left(\frac{-\rho}{k+l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (15.63)$$

gdzie, konsekwentnie, zamiast  $\alpha$  piszemy  $\alpha \equiv k$ .

Współczynniki  $C_q$  wyznaczamy z rekurencji (15.62). Dla  $q = 1$  mamy

$$C_1 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-1}{2l+2} C_0. \quad (15.64)$$

Następnie z (15.62) i z powyższego dostajemy

$$C_2 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-2}{2(2l+3)} C_1 = \left(\frac{-2}{k+l}\right)^2 \frac{(k-1)(k-2)}{1 \cdot 2(2l+2)(2l+3)} C_0. \quad (15.65)$$

Postępując tak dalej uzyskujemy

$$\begin{aligned} C_3 &= \frac{-2}{k+l} \frac{k-3}{3(2l+4)} C_2 \\ &= \left(\frac{-2}{k+l}\right)^3 \frac{(k-1)(k-2)(k-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3(2l+2)(2l+3)(2l+4)} C_0. \end{aligned} \quad (15.66)$$

Ponieważ

$$(k-1)(k-2) \cdots (k-q) = \frac{(k-1)!}{[k-(q+1)]!}, \quad (15.67)$$

nietrudno więc jest kontynuować omawianą procedurę, która prowadzi do wniosku, że

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-1-q)!} \frac{(2l+1)!}{q!(2l+1+q)!} C_0, \quad (15.68)$$

co w oparciu o relację rekurencyjną (15.62) można prosto udowodnić przez indukcję matematyczną względem numeru  $q$ . Zwróćmy uwagę, że lewa strona w (15.67) ewidentnie zeruje się dla  $q = k$ . Prawa strona ma wtedy w mianowniku czynnik  $(-1)!$ , który dąży do  $+\infty$ . A zatem prawa strona (15.67) także zeruje się dla  $q = k$ . Dlatego też możemy stwierdzić, że  $C_{q=k} = 0$ , co w świetle poczynionych uwag widać z (15.68).

Otrzymane wyrażenie na współczynniki  $C_q$  możemy podstawić do wzoru (15.63). Wracając jednocześnie do zmiennej  $r$ , podstawiamy  $\rho = r/a_B$  i otrzymujemy

$$\begin{aligned} u_{kl}(r) &= C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l)a_B}\right) r^{l+1} \\ &\times \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q (k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)! q!} \left(\frac{2r}{(k+l)a_B}\right)^q, \end{aligned} \quad (15.69)$$

przy czym czynnik  $a_B^{-(l+1)}$  wciągnęliśmy do stałej  $C_0$ , którą wyznaczymy oczywiście z warunku normalizacyjnego

$$\int_0^\infty dr |u_{kl}|^2 = 1. \quad (15.70)$$

Pełna funkcja radialna wynika z (15.69) i ma postać

$$\begin{aligned} R_{kl}(r) &= \frac{1}{r} u_{kl}(r) \\ &= C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l)a_B}\right) r^l \\ &\quad \times \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{(k+l)a_B}\right)^q \frac{(k-1)!(2l+1)!}{(k-1-q)!(2l+1+q)!} \end{aligned} \quad (15.71)$$

Zwyczajowo funkcje radialne (15.71) podaje się w nieco innej, choć całkiem równoważnej postaci. Wróćmy do tego zagadnienia w czasie dyskusji uzyskanych wyników w następnych paragrafach.

## 15.4 Dyskusja uzyskanych rezultatów

### 15.4.1 Rzędy wielkości parametrów atomowych

Dozwolone wartości energii elektronu w atomie wodoropodobnym (wartości własne hamiltonianu) wynikają z otrzymanego warunku kwantowania energii (15.60). Aby go przedyskutować rozważmy jawne wyrażenie (15.26) dla energii jonizacji

$$E_{IB} = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 = \frac{1}{2} \mu c^2 Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2. \quad (15.72)$$

Wprowadzimy teraz niezmiernie pożyteczne wielkość, zwaną stałą struktury subtelnej, którą standardowo oznaczamy przez

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) \approx \frac{1}{137} \approx 7.3 \cdot 10^{-3}. \quad (15.73)$$

Posługując się stałą struktury subtelnej, zapisujemy energię jonizacji jako

$$E_{IB} = \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2. \quad (15.74)$$

Ponieważ masa zredukowana  $\mu \approx m_e$ , zatem czynnik  $\mu c^2$  jest praktycznie równy masie spoczynkowej elektronu (wyrażonej w jednostkach energii). Energia jonizacji jest o  $\alpha^2$  razy, a więc około  $5.33 \cdot 10^{-5}$  razy mniejsza. Podkreślmy także, że dla ciężkich atomów (gdy  $Z$  jest duże), energia  $E_{IB}$  może być już porównywalna z masą spoczynkową elektronu. Wtedy teoria nierelatywistyczna załamuje się i do opisu ciężkich atomów niezbędna staje się teoria relatywistyczna, co już wybiega poza program naszego wykładu.

Wyrażmy jeszcze promień Bohra (15.23) za pomocą stałej struktury subtelnej  $\alpha$ ,

$$a_B = \frac{a_0}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right) \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c}\right) \hbar c \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c}\right) \frac{1}{\alpha}. \quad (15.75)$$

Odnotujmy, że wielkość

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{\mu c} \approx 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å} \quad (15.76)$$

nazywamy comptonowską długością fali elektronu. Jak nietrudno obliczyć promień Bohra  $a_0 \approx 0.52 \text{ Å}$ , jest o trzy rzędy wielkości większy niż  $\lambda_c$ .

### 15.4.2 Poziomy energetyczne. Główna liczba kwantowa

Przypomnijmy otrzymany powyżej (patrz 15.60) warunek kwantowania energii

$$E_{kl} = - \frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, \quad (15.77)$$

gdzie dla ustalonego  $l$  całkowitego, mamy nieskończenie wiele poziomów energetycznych, bowiem  $k = 1, 2, \dots$ . Każdy poziom jest przynajmniej  $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowany. Wynika to stąd, że dla ustalonego  $l$ , magnetyczna liczba kwantowa  $m$  numerująca harmoniki sferyczne występujące w funkcji falowej przyjmuje właśnie tyle wartości. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikająca z symetrii sferycznej potencjału coulombowskiego. Występuje tu jednak również degeneracja przypadkowa, a mianowicie jest tak wtedy gdy  $k+l = k'+l'$ .

W przypadku atomu wodoropodobnego energia nie zależy oddzielnie od liczb kwantowych  $k$  i  $l$ , lecz zawsze od ich sumy. Ponieważ  $k \geq 1$ , więc wygodnie jest wprowadzić, nową liczbę kwantową  $n$  zastępującą sumę  $k+l$ . Definiujemy więc tzw. główną liczbę kwantową

$$n = k+l, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15.78)$$

Zwróćmy uwagę na istotne ograniczenie wynikające z określenia głównej liczby kwantowej. Liczba  $k$  musi być większa lub równa jedności, wobec tego to ograniczenie na  $k = n-l$  pociąga za sobą ograniczenie na  $l$ . Skoro  $n-l \geq 1$ , to  $n \geq l+1$  lub też  $l \leq n-1$ . Wobec tego, dla danego (określonego)  $n$  musi być

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (15.79)$$

Orbitalna liczba kwantowa (przy ustalonym  $n$ ) może więc przyjmować skończoną ilość różnych wartości.

Wracając do kwantowania energii za pomocą głównej liczby kwantowej  $n$  widzimy, że dozwolone energie atomu wodoropodobnego dane są wzorem

$$E_n = - \frac{E_{IB}}{n^2}, \quad (15.80)$$

co jest wynikiem identycznym z rezultatem wynikającym z modelu Bohra (patrz *Uzupełnienia*) wyprowadzonym jednak z ścisłych zasad mechaniki kwantowej, a nie z poczynionych *ad hoc* postulatów. Najmniejsza energia odpowiada  $n=1$ :  $E_1 = -E_{IB}$ . Aby zerwać wiązanie elektronu z jądrem (innymi słowy, aby zjonizować atom) trzeba oczywiście dostarczyć elektronowi energię  $|E_1| = E_{IB}$ , co wyjaśnia dlaczego  $E_{IB}$  nazwaliśmy energią jonizacji.

Omówmy jeszcze konwencję terminologiczną

- (i)  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  — główna liczba kwantowa;
  - (ii)  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  — orbitalna (azymutalna) liczba kwantowa;
  - iii)  $m = -l, \dots, 0, \dots, l$  — magnetyczna liczba kwantowa;
- (15.81)

Stany scharakteryzowane określoną liczbą  $n$  (przy dowolnych  $l$  i  $m$ ) nazywamy powłoką elektronową. Liczba orbitalna  $l$  określa podpowłoki. Dla danego  $n$  mamy więc  $n$  podpowłok, bo tyle różnych wartości może przyjmować orbitalna liczba kwantowa. W każdej podpowłoce mamy  $(2l+1)$  stanów scharakteryzowanych różnymi liczbami magnetycznymi  $m$ . Na podstawie tej dyskusji łatwo możemy obliczyć krotność degeneracji  $n$ -tej powłoki elektronowej

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2. \quad (15.82)$$

Nie uwzględniamy tu spinu elektronu. Fakt, że elektron posiada spin zwiększa krotność degeneracji o czynnik 2, co daje  $g_n = 2n^2$ .

## Notacja spektroskopowa

Tak zwana notacja spektroskopowa pochodzi jeszcze z XIX wieku (sprzed powstania mechaniki kwantowej). Podpowłokom numerowanym przez orbitalną liczbę kwantową przyporządkowane są litery w następujący sposób

$$\begin{array}{ll}
 l = 0 \longrightarrow s & l = 3 \longrightarrow f \\
 l = 1 \longrightarrow p & l = 4 \longrightarrow g \\
 l = 2 \longrightarrow d & \dots\dots \text{ i dalej alfabetycznie}
 \end{array} \quad (15.83)$$

Dalej notację spektroskopową konstruujemy tak : (liczba)(litera). Liczba z przodu numeruje powłoki elektronowe, a więc odpowiada głównej liczbie kwantowej, natomiast litera przyporządkowuje podpowłoki według powyższej tabeli. A zatem, na przykład, mamy

$$\begin{array}{ll}
 1s, \quad n = 1, \quad l = 0, & - \text{ stan podstawowy} \\
 \left. \begin{array}{l} 2s, \quad n = 2, \quad l = 0, \\ 2p, \quad n = 2, \quad l = 1, \end{array} \right\} & - \text{ pierwszy stan wzbudzony} \\
 \dots\dots\dots & \text{ itd.}
 \end{array} \quad (15.84)$$

Powłoki elektronowe  $n = 1, 2, 3, \dots$ , czasem bywają nazywane dużymi literami: K, L, M,  $\dots$ , i dalej alfabetycznie.

### 15.4.3 Radialne funkcje falowe

#### Funkcje radialne – wprowadzenie

Na podstawie ogólnych rozważań dotyczących potencjałów centralnych wiemy, że pełna funkcja falowa (w reprezentacji położeniowej) to iloczyn funkcji radialnej  $R_{kl}(r)$  oraz harmonik sferycznych  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Ponieważ wprowadziliśmy w (15.78) główną liczbę kwantową, więc musimy to uwzględnić, dokonując przenumrowania w funkcjach radialnych. Wzory (15.69) – (15.71) przedstawiają sposób konstrukcji funkcji radialnych. Wobec tego dokonując przenumrowania pamiętamy, że  $k = n - l$  oraz, że dla ustalonego  $n$  liczba  $l$  przebiega od zera do  $(n - 1)$ . W ten sposób otrzymujemy dla kilku pierwszych funkcji radialnych

$$\begin{array}{ll}
 R_{n=1, l=0} = R_{k=1, l=0}, & R_{n=3, l=0} = R_{k=3, l=0}, \\
 R_{n=2, l=0} = R_{k=2, l=0}, & R_{n=3, l=1} = R_{k=2, l=1}, \\
 R_{n=2, l=1} = R_{k=1, l=1}, & R_{n=3, l=2} = R_{k=1, l=2},
 \end{array} \quad (15.85)$$

co oczywiście możemy bez trudu kontynuować dalej. Na podstawie obliczonej funkcji (15.71) możemy wypisać jawną postać odpowiednio przenumrowanej funkcji radialnej

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) = C_0 \exp\left(\frac{-r}{na_B}\right) r^l \\
 \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \frac{(n-l-1)!(2l+1)!}{(n-l-1-q)!(2l+1+q)!},
 \end{aligned} \quad (15.86)$$

Pozostaje nam teraz doprowadzić znalezione funkcje radialne do bardziej zwartej postaci.

#### Funkcje radialne i wielomiany Laguerre’a

Wprowadzamy teraz pewne stałe czynniki w członie  $r^l$ , uwzględniając ich odwrotność z samego przodu. Co więcej, z sumy w drugiej linii wydzielamy czynniki nie podlegające sumowaniu i

jednocześnie licznik i mianownik dzielimy przez ten sam czynnik. W rezultacie otrzymujemy skomplikowane wyrażenie postaci

$$R_{nl}(r) = C_0 \left( \frac{na_B}{2} \right)^l \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left( \frac{2r}{na_B} \right)^l \frac{(n-l-1)!(2l+1)!}{[(n-l-1)+(2l+1)]!} \\ \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left( \frac{2r}{na_B} \right)^q \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)!(2l+1+q)!}. \quad (15.87)$$

Wszystkie czynniki stojące przed sumą (włącznie z silnikami) i niezależne od zmiennej radialnej  $r$  zbieramy w jedną stałą normalizacyjną (zależną teraz od liczb kwantowych  $n$  i  $l$ ). W ten sposób radialną funkcję zapisujemy jako

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left( \frac{2r}{na_B} \right)^l \\ \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left( \frac{2r}{na_B} \right)^q \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)!(2l+1+q)!}. \quad (15.88)$$

W drugiej linii powyższego wyrażenia mamy wielomian stopnia  $(n-l-1)$ . Szukając w encyklopedii matematycznej znajdujemy tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, zdefiniowane wzorem

$$L_p^{(s)}(x) = \sum_{q=0}^p \frac{(-1)^q}{q!} x^q \frac{(p+s)!}{(p-q)!(s+q)!}. \quad (15.89)$$

A więc  $L_p^{(s)}(x)$  jest wielomianem stopnia  $p$ . Porównując nasz wielomian w (15.88) z wielomianami Laguerre'a, widzimy, że przyjmując  $p = (n-l-1)$  oraz  $s = (2l+1)$ , możemy radialną funkcję falową zapisać za pomocą wielomianów Laguerre'a

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B} \right) \left( \frac{2r}{na_B} \right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left( \frac{2r}{na_B} \right) \quad (15.90)$$

Wielomiany Laguerre'a są bardzo dobrze znane, ich rozliczne własności są stabilizowane, łatwo jest więc się nimi posługiwać (patrz także *Dodatki matematyczne*). Aby definitywnie zakończyć analizę radialnych funkcji falowych dla atomu wodoropodobnego, trzeba jeszcze obliczyć stałą normalizacyjną występującą w (15.90).

### Normowanie

Stała normalizacyjną wyznaczymy z warunku (14.53), tj.

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r)|^2. \quad (15.91)$$

Biorąc funkcję  $R_{nl}(r)$  z (15.90) i zamieniając zmienną całkowania  $x = 2r/na_B$ , dostajemy

$$1 = \left( \frac{na_B}{2} \right)^3 |A_{nl}|^2 \int_0^\infty dx x^{2l+2} e^{-x} \left[ L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2. \quad (15.92)$$

Całkę taką rozważamy w *Dodatku matematycznym*. Dana jest ona wzorem (E.30a). Wobec tego z (15.92) od razu dostajemy

$$1 = \left( \frac{na_B}{2} \right)^3 |A_{nl}|^2 \frac{2n(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (15.93)$$

Stąd już bez trudu mamy

$$|A_{nl}| = \left( \frac{2}{na_B} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}. \quad (15.94)$$

### Radialne funkcje falowe atomu wodoropodobnego

Wybierając dowolną fazę stałej normalizacyjnej (15.94) równą zero, podstawiamy ją do wzoru (15.90) i otrzymujemy ostateczną postać radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (15.95)$$

gdzie uwzględniliśmy, że  $a_B = a_0/Z$ .

#### 15.4.4 Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych

Wyrażenia dla funkcji radialnych atomu wodoropodobnego konstruujemy w oparciu o formułę (15.95), w której potrzebujemy jawnej postaci wielomianów Laguerre'a. Te ostatnie znajdujemy w tablicach, lub bez trudu wyznaczamy z definicji (15.89). Mamy wówczas

$$L_0^{(s)}(x) = 1, \quad (15.96a)$$

$$L_1^{(s)}(x) = (s+1) - x, \quad (15.96b)$$

$$L_2^{(s)}(x) = \frac{1}{2}(s+1)(s+2) - x(s+2) + \frac{1}{2}x^2, \quad (15.96c)$$

co wystarczy do prostych obliczeń jawnej postaci kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego.

#### Funkcja $R_{10}(r)$

W tym wypadku mamy  $n = 1$ ,  $l = 0$  (jedynie możliwe), więc  $(n-l-1) = 0$ ,  $(2l+1) = 1$ . W funkcji  $R_{10}$  występuje więc wielomian Laguerre'a  $L_0^{(1)}(x) = 1$ . Z (15.95), po elementarnych przekształceniach łatwo otrzymujemy

$$R_{n=1, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (15.97)$$

#### Funkcja $R_{20}(r)$

Teraz mamy  $n = 2$  oraz  $l = 0$ , a zatem  $(n-l-1) = 1$ ,  $(2l+1) = 1$ . Bierzemy więc wielomian  $L_1^{(1)}(x) = 2 - x$ . Po prostym uporządkowaniu dostajemy

$$R_{n=2, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right). \quad (15.98)$$

#### Funkcja $R_{21}(r)$

Analogicznie, mamy  $n = 2$  oraz  $l = 1$ , a zatem  $(n-l-1) = 0$ ,  $(2l+1) = 3$ . Bierzemy więc wielomian  $L_0^{(3)} = 1$ . Upraszczając współczynniki mamy

$$R_{n=2, l=1}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right). \quad (15.99)$$

#### Funkcja $R_{30}(r)$

Tutaj mamy  $n = 3$  oraz  $l = 0$ , a zatem  $(n-l-1) = 2$ ,  $(2l+1) = 1$ . Z (15.96c) mamy wielomian  $L_2^{(1)} = x^2/2 - 3x + 3$ . Upraszczając współczynniki dostajemy

$$R_{n=3, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[1 - 2\left(\frac{Zr}{3a_0}\right) + \frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right). \quad (15.100)$$

**Funkcja  $R_{31}(r)$** 

I dalej, mamy  $n = 3$  oraz  $l = 1$ , a zatem  $(n - l - 1) = 1$ ,  $(2l + 1) = 3$ . Z (15.96b) mamy wielomian  $L_1^{(3)} = 4 - x$ . Proste uporządkowanie współczynników daje nam

$$R_{n=3, l=1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right) \left[2 - \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right). \quad (15.101)$$

**Funkcja  $R_{32}(r)$** 

I wreszcie  $n = 3$  oraz  $l = 2$ , a zatem  $(n - l - 1) = 0$ ,  $(2l + 1) = 5$ . Z (15.96a) mamy wielomian  $L_0^{(5)} = 1$ . Wobec tego

$$R_{n=3, l=2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right). \quad (15.102)$$

**15.4.5 Podsumowanie**

Funkcje falowe atomu wodoropodobnego (elektronu w polu jądra) są numerowane trzema liczbami kwantowymi (15.81) i mają postać

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.103)$$

gdzie funkcje radialne dane są w (15.95), zaś harmoniki sferyczne są znane z poprzednich rozdziałów. Liczby kwantowe są następujące

$$\begin{aligned} \text{główna liczba kwantowa} & - n = 1, 2, 3, 4, \dots; \\ \text{orbitalna (azymutalna) liczba kwantowa} & - l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \\ \text{magnetyczna liczba kwantowa;} & - m = -l, \dots, 0, \dots, l. \end{aligned} \quad (15.104)$$

Powyższe funkcje są (w reprezentacji położeniowej) stanami własnymi energii odpowiadającymi wartościom własnym

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2, \quad (15.105)$$

przy czym energie te są  $n^2$ -krotnie zdegenerowane. Wygodnie jest także zauważyć, że promień Bohra  $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$ , zatem

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 \beta^2}{2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 \beta}{2a_0}. \quad (15.106)$$

Funkcje falowe (15.103) tworzą zupełny zbiór funkcji ortonormalnych

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (15.107)$$

Normowanie tych funkcji przeprowadziliśmy w sposób jawny. Ortonormalność względem liczb kwantowych  $l$  i  $m$  łatwo jest wykazać, korzystając z ortonormalności harmonik sferycznych. Ortogonalność względem głównej liczby kwantowej wynika z faktu, że odpowiadają one różnym wartościom własnym energii. Warto zwrócić uwagę, że przy bezpośrednim dowodzie ortogonalności względem  $n$  musimy wykazać, że zachodzi relacja

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{kl}(r) = \delta_{nk}, \quad (15.108)$$

co niestety jest trudne. Wynika to stąd, że argumenty wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych są postaci  $2Zr/na_0$  oraz  $2Zr/ka_0$ . Fakt, że argumenty te są różne sprawia, że jawne wyliczenie omawianej całki jest bardzo kłopotliwe.

## 15.5 Obliczanie średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$

### 15.5.1 Wprowadzenie

Interesują nas średnie (wartości oczekiwane) potęg odległości elektronu od jądra atomowego, gdy atom znajduje się w stanie własnym energii opisywanym liczbami kwantowymi  $n, l, m$ . Będziemy więc badać wielkości postaci

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^s | \psi_{nlm} \rangle, \quad (15.109)$$

gdzie  $s$  jest liczbą całkowitą, zaś  $|\psi_{nlm}\rangle$  są funkcjami falowymi atomu wodoropodobnego

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (15.110)$$

Zwróćmy uwagę, że w wartość oczekiwana (15.109) nie zależy od magnetycznej liczby kwantowej  $m$ , co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Co więcej, ortonormalność harmonik sferycznych natychmiast redukuje trójwymiarową całkę do jednowymiarowej całki radialnej

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^{s+2} R_{nl}^2(r). \quad (15.111)$$

Podstawiając funkcje radialne  $R_{nl}(r)$  według wzoru (15.95) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r^s \rangle_{nl} &= \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ &\times \int_0^\infty dr r^{s+2} \left( \frac{2Z}{na_0} r \right)^{2l} \exp\left(-\frac{2Z}{na_0} r\right) \left[ L_{n-l-1}^{(2l+1)}(2Zr/na_0) \right]^2. \end{aligned} \quad (15.112)$$

Dokonujemy zamiany zmiennej całkowania

$$\frac{2Z}{na_0} r = x, \quad \text{lub} \quad r = \frac{na_0}{2Z} x, \quad (15.113)$$

i przekształcamy całkę do postaci

$$\begin{aligned} \langle r^s \rangle_{nl} &= \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \int_0^\infty \left( \frac{na_0}{2Z} \right) dx \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^{s+2} x^{s+2} x^{2l} e^{-x} \left[ L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^s \int_0^\infty dx x^{2l+2+s} e^{-x} \left[ L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2. \end{aligned} \quad (15.114)$$

Ogólne obliczenia takich całek są niestety dosyć złożone. Kilka szczególnych przypadków można jednak stosunkowo łatwo obliczyć. Są to przypadki  $s = 0, 1$ , oraz  $s = -1, -2$ . Niezbędne do obliczeń całki są podane w *Dodatku matematycznym*. Obliczanie całek typu (15.114) dla innych  $s$  staje się bardzo kłopotliwe, nie będziemy więc tego rozważać. Innym, i to bardzo wygodnym wyjściem jest znalezienie odpowiedniej relacji rekurencyjnej, co omówimy nieco dalej.

### 15.5.2 Kilka przypadków szczególnych

#### Przypadek $\langle r^0 \rangle_{nl}$

Oczywiście całka  $\langle r^0 \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | 1 | \psi_{nlm} \rangle$  jest po prostu całką normalizacyjną funkcji falowych. Jej wynik jest trywialny

$$\langle r^0 \rangle_{nl} = 1, \quad (15.115)$$

co zresztą jest oczywiste, jeżeli uzmysłowimy sobie, że wartość oczekiwana stałej (równej  $r^0 = 1$ ) musi być równa tej samej stałej.

**Przypadek  $\langle r \rangle_{nl}$** 

Kolejna średnia  $\langle r \rangle_{nl}$  odpowiada  $s = 1$ . Wobec tego pod całką w (15.114) argument  $x$  występuje w potęgze  $2l + 3$ . Odpowiednią całkę znajdujemy w (E.30b), więc z (15.114) dostajemy

$$\begin{aligned}\langle r \rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{na_0}{2Z} \right) \int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{na_0}{2Z} \right) 2[3n^2 - l(l+1)] \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \\ &= \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)].\end{aligned}\quad (15.116)$$

Rezultat ten warto zestawić z promieniem  $r_n = n^2 a_0 / Z$ , obliczonym w ramach modelu Bohra (por. (34.14b)). Niestety, w przeciwieństwie do kwantowania energii nie występuje tu zgodność. Pewnym wytłumaczeniem tego braku zgodności może być to, że tutaj (a więc w kontekście mechaniki kwantowej) nie mówimy o promieniu orbity (pojęcie trajektorii nie ma sensu) lecz tylko o średniej odległości elektronu od jądra.

**Przypadek  $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$** 

Następna średnia, którą zbadamy odpowiada  $s = -1$ . Pod całką (15.114) występuje więc  $x^{2l+1}$ , co odpowiada tzw. całce ortogonalizacyjnej (E.15) dla wielomianów Laguerre'a. Wobec tego dostajemy

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^{-1} \int_0^\infty dx x^{2l+1} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{2Z}{na_0} \right) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = \frac{Z}{a_0 n^2}\end{aligned}\quad (15.117)$$

Zwróćmy tu uwagę, że ze wzorów (15.116) i (15.117) jasno wynika, że  $\langle r^{-1} \rangle_{nl} \neq \langle r \rangle_{nl}^{-1}$ .

**Przypadek  $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$** 

I wreszcie ostatni prosty przypadek odpowiada  $s = -2$ . W całce (15.114) występuje czynnik  $x^{2l}$ . Na podstawie wyrażenia (E.38) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{na_0}{2Z} \right)^{-2} \int_0^\infty dx x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^2 \frac{(n+l)!}{(2l+1)(n-l-1)!} \\ &= \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)}\end{aligned}\quad (15.118)$$

**15.5.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich  $\langle r^s \rangle_{nl}$** 

Jak wspominaliśmy, kłopoty z obliczaniem całek typu (15.114) można ominąć za pomocą odpowiedniej relacji rekurencyjnej. Punktem wyjścia do znalezienia takiej relacji dla średnich typu  $\langle r^s \rangle_{nl}$  jest radialne równanie Schrödingera, które jest spełniane przez funkcje radialne  $R_{nl}(r)$  lub  $u_{nl}(r)$ . Wyprowadzenie jest skomplikowane, podamy tu jedynie końcowe wyniki, a wyprowadzenie odkładamy do *Uzupełnień*. Rezultatem dość żmudnych obliczeń jest tzw. rekurencyjny

wzór Kramersa

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}. \quad (15.119)$$

Relacja ta, wraz z obliczonymi już powyżej średnimi pozwala wyliczyć wszelkie inne średnie rozważanej postaci. Do dalszych zastosowań (np. przy obliczeniach za pomocą rachunku zaburzeń) przydadzą się nam jeszcze następujące formuły, wynikłe ze wzoru Kramersa i z rezultatów (15.115)-(15.118).

I tak na przykład, dla  $s = 2$ , z (15.119) dostajemy

$$0 = \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \frac{a_0}{Z} \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} [(2l+1)^2 - 4] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^0 \rangle_{nl}. \quad (15.120)$$

Stąd zaś wynika, że

$$\langle r^2 \rangle_{nl} = \frac{n^2}{3} \left[ 5 \frac{a_0}{Z} \langle r \rangle_{nl} - \frac{1}{2} (4l^2 + 4l - 3) \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^0 \rangle_{nl} \right] \quad (15.121)$$

Podstawiając wartości oczekiwane (15.115) i (15.116) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{nl} &= \frac{n^2}{3} \left[ \frac{5a_0^2}{2Z^2} (3n^2 - l^2 - l) - \frac{a_0^2}{2Z^2} (4l^2 + 4l - 3) \right] \\ &= n^2 \frac{a_0^2}{2Z^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1]. \end{aligned} \quad (15.122)$$

W analogiczny sposób, kładąc w (15.119)  $s = -1$  i korzystając z (15.117) oraz z (15.118), obliczymy wartość oczekiwaną

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \left( \frac{Z^3}{a_0^3} \right) \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2})(l+1)}, \quad (15.123)$$

z której skorzystamy przy innych zastosowaniach.

\*\*\*\*\*