

Kwantowy opis atomu jednoelektronowego - wyjście poza model Bohra, analiza w oparciu o dyskusje rozwiązań równania Schrödingera niezależnego od czasu- równania własnego dla operatora Hamiltona

- 1) Moment pędu w mechanice kwantowej. Równania własne dla operatorów kwadratu oraz rzutu na oś Oz orbitalnego momentu pędu. (wnioski wynikające z analizy tych równań są pomocne m.in. przy wyznaczaniu i dyskusji stanów własnych operatora Hamiltona dla cząstek poruszających się w potencjale o symetrii sferycznej $V(\vec{r})=V(r)$, dla których moment pędu zgodnie z fizyką klasyczną jest całką ruchu)
- 2) Opis atomu wodoru i jednoelektronowego w modelu opartym o rozwiązanie równania Schrödingera
 - a) szkic rozumowania prowadzącego do określenia funkcji własnych i wartości własnych operatora Hamiltona (dozwolonych energii) dla elektronu w atomie. Indeksowanie stanów własnych operatora Hamiltona przy pomocy liczb kwantowych, degeneracja, orbitale atomowe
 - b) funkcja gęstości stanów oraz radialna gęstość prawdopodobieństwa dla elektronów w atomie, reguły wyboru

Moment pędu (orbitalny)

We współrzędnych kartezjańskich

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i}(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) + \vec{j}(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) + \vec{k}(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = \hat{L}_x\vec{i} + \hat{L}_y\vec{j} + \hat{L}_z\vec{k}$$

Operatory składowych momentu pędu

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Operator kwadratu momentu pędu

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Moment pędu-relacje komutacyjne

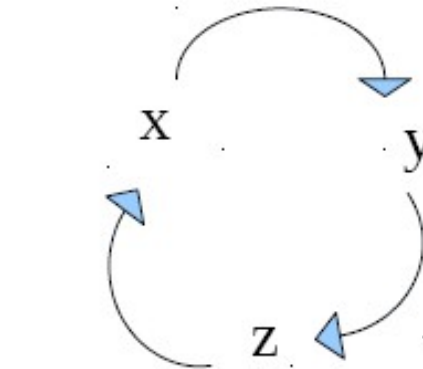
$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

Cykliczna permutacja

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = [\hat{L}_y, \hat{L}^2] = [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$$



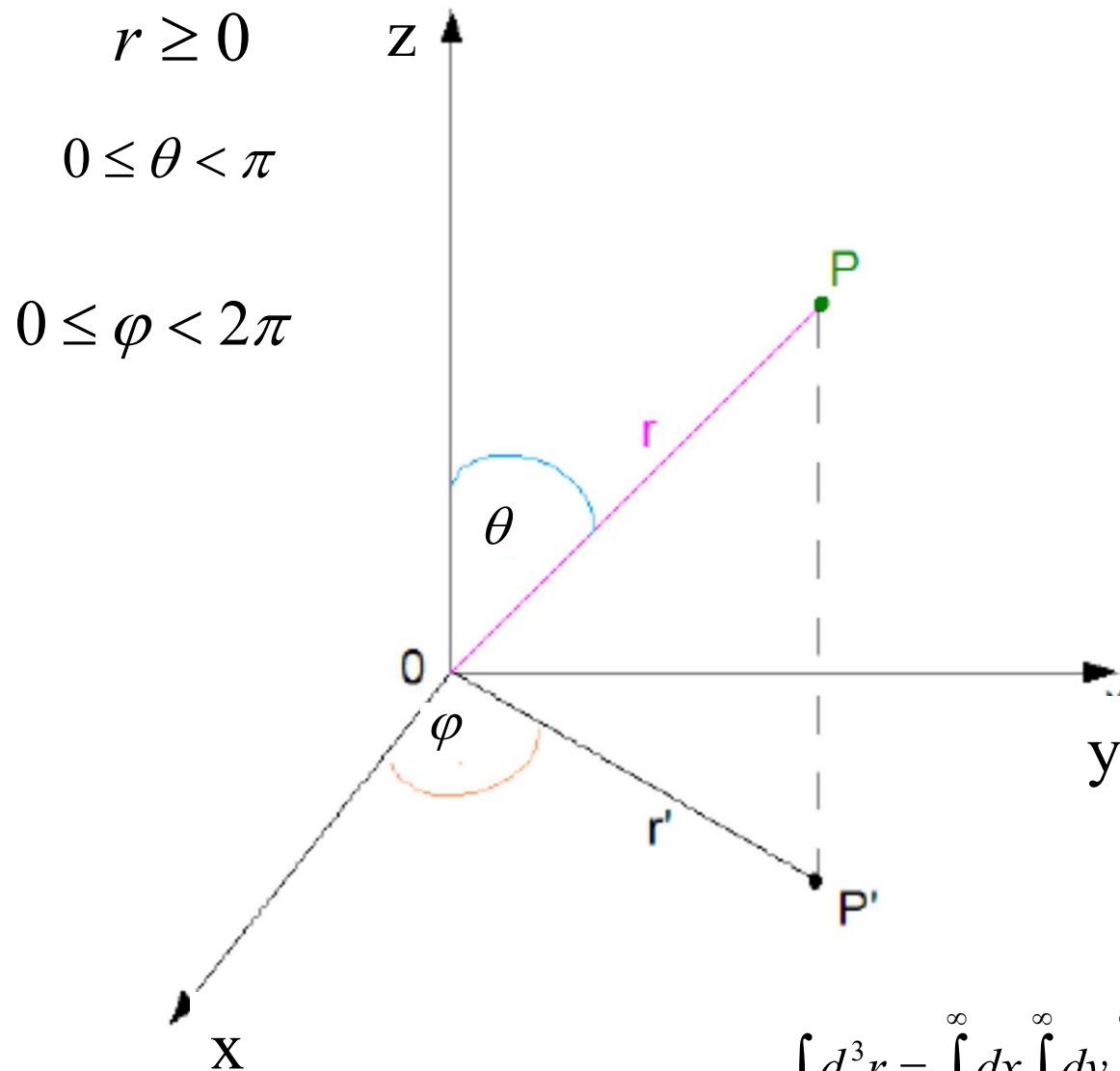
$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

(dowód wybranych relacji zamieszczono w dodatku 1 na końcu wykładu)

Wnioski wynikające z powyższych relacji komutacyjnych :

- 1) Nie można jednocześnie wyznaczyć różnych składowych wektora momentu pędu, bo komutator operatorów reprezentujących te składowe jest różny od zera. Gdybyśmy po dokonaniu pomiaru składowej x-owej momentu pędu dokonali natychmiastowo pomiaru składowej y-kowej, to powtórny natychmiastowy pomiar składowej x-owej nie był by określony i mógłby dać inny wynik od pomiaru dokonanego wcześniej.
- 2) Jednocześnie można dokonać pomiaru tylko jednej składowej momentu pędu (np. składowej z-towej lub x-owej lub y-owej) i kwadratu momentu pędu (długości wektora momentu pędu)
(gdyż tylko dla takich operatorów istnieje wspólny układ funkcji własnych).

Współrzędne sferyczne



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \left(\frac{y}{x} \right)$$

$$\int_{R^3} d^3r = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz = \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Uzależnienie operatorów orbitalnego momentu od współrzędnych w układzie sferycznym

Operatory składowych momentu pędu

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{dowód wzoru na } \hat{L}_z \text{ w dodatku 2)}$$

We współrzędnych sferycznych

Operator kwadratu momentu pędu

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Równanie własne dla operatorów \hat{L}^2 oraz \hat{L}_z

Wspólny układ funkcji własnych obu operatorów stanowią funkcje kuliste $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Spełniają one poniższe równania własne

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Funkcje te są indeksowane przy pomocy dwóch liczb kwantowych l i m mogących przyjmować poniższe wartości

$$l=0,1,2,\dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Liczby te wyznaczają wartości własne a więc i możliwe wyniki pomiarów wielkości związanych z operatorami \hat{L}^2 i \hat{L}_z równe odpowiednio $\hbar^2 l(l+1)$ oraz $\hbar m$

Warunki ograniczające zbiór dopuszczalnych wartości liczb l i m oraz wzory określające wartości własne operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z tworzące widmo dyskretne wynikają z wymagania by funkcje własne były skończone i jednoznaczne. Dla ustalonej liczby l liczba m może przyjmować $2l+1$ wartości. Tyle wynosi stopień degeneracji stanów własnych operatora \hat{L}^2 odpowiadających wartości własnej $\hbar^2 l(l+1)$

Sposób znalezienia funkcji i wartości własnych dla operatorów \hat{L}_z i \hat{L}^2

przedstawiono w dodatkach 3a,3b i 3c

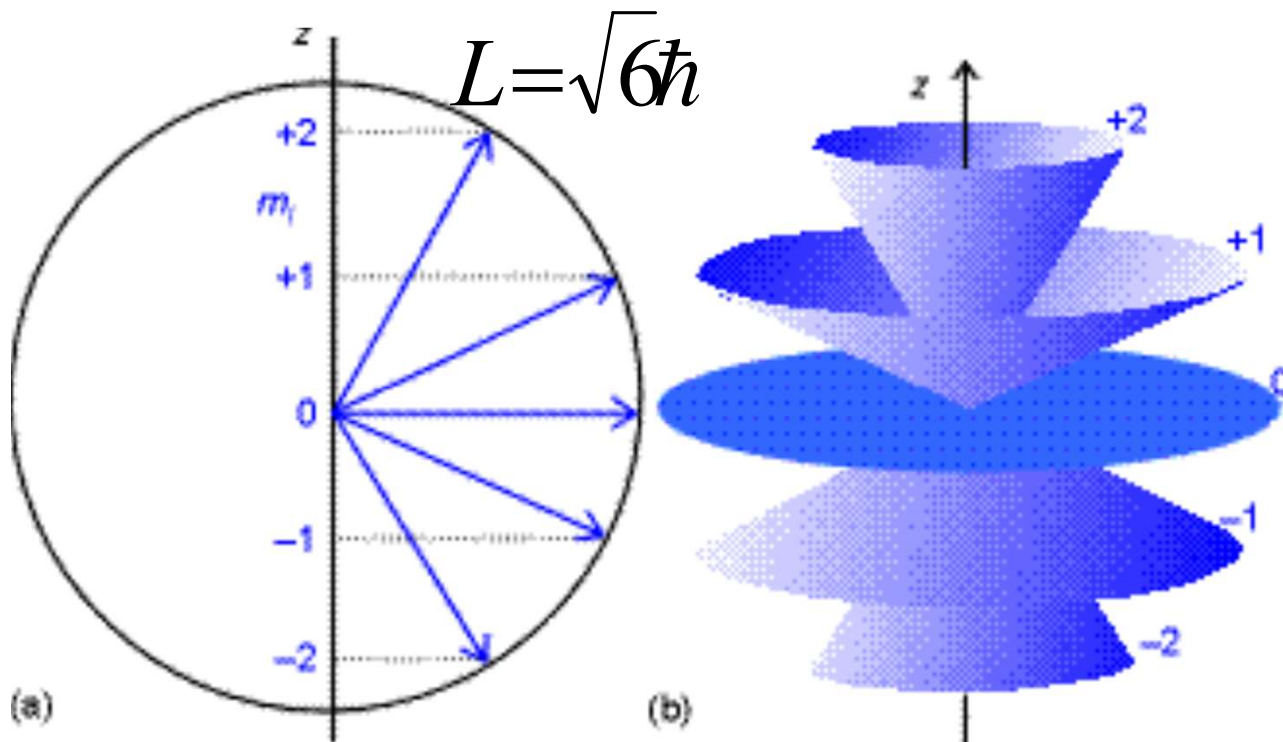
Kwantyzacja przestrzenna momentu pędu

Rzut momentu pędu na oś Oz przyjmuje dyskretne wartości $L_z = \hbar m$ których moduł jest mniejszy od pierwiastka z wartości własnej operatora kwadratu momentu pędu (długości wektora momentu pędu).

$$L_z < L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad l=0,1,2,\dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Kąt jaki tworzy moment pędu z osią Oz może przyjmować tylko dyskretne wartości, przy czym nie może być on równy kątowi 0 ani π .

Rysunek dla $l=2$



To że $|L_z| < L$ wiąże się z tym iż gdyby $L_z = L$ to $L_x = L_y = 0$ czyli można by dokonać jednoczesnego pomiaru wszystkich składowych momentu pędu co nie jest możliwe gdyż $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \neq 0$

$$[L_y, L_z] = i\hbar \hat{L}_x \neq 0$$

Pomiar ten jest możliwy tylko wówczas gdy $L_x = L_y = L_z = L = 0$ Sytuacje obrazujemy w uproszczony sposób wyobrażając sobie iż wektor \vec{L} podlega przypadkowej precesji wokół osi Oz zachowując stałą długość oraz rzut na oś OZ.

Wynik pomiaru rzutu momentu pędu na osie Ox i Oy jest nieokreślony. Można w jego wyniku otrzymać różne wartości. Pochodzą one z tego samego zbioru wartości które w stanie o określonej wartości liczby l można uzyskać w wyniku pomiaru rzutu momentu pędu na os Oz . Prawdopodobieństwo ich otrzymania w pomiarze zależy od stanu w jakim znajdował się układ przed pomiarem (opisanym przez liczby l i m określające kwadrat momentu pędu oraz rzut momentu pędu na oś Oz)
Można pokazać iż w stanie własnym operatorów \hat{L}^2 oraz \hat{L}_z wartości oczekiwane operatorów \hat{L}_x oraz \hat{L}_y znikają $\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \hat{L}_y \rangle = 0$

Unormowane funkcje kuliste spełniają warunek ortonormalności

$$\int d\Omega (Y_{l'}^{m'})^* Y_l^m = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad \text{gdzie} \quad \int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta$$

Wybrane funkcje kuliste:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_2^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{i2\varphi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right)$$

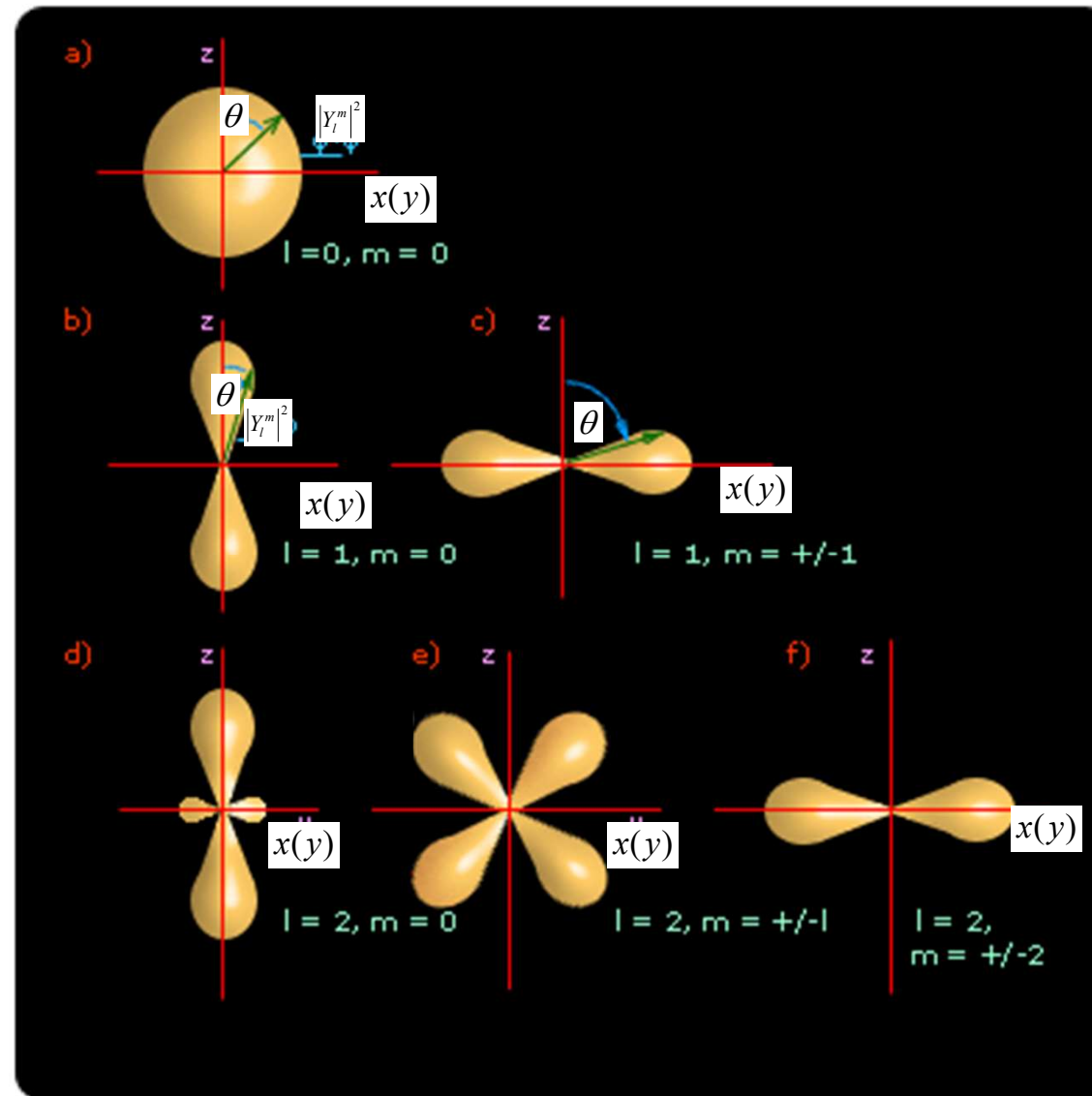
$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

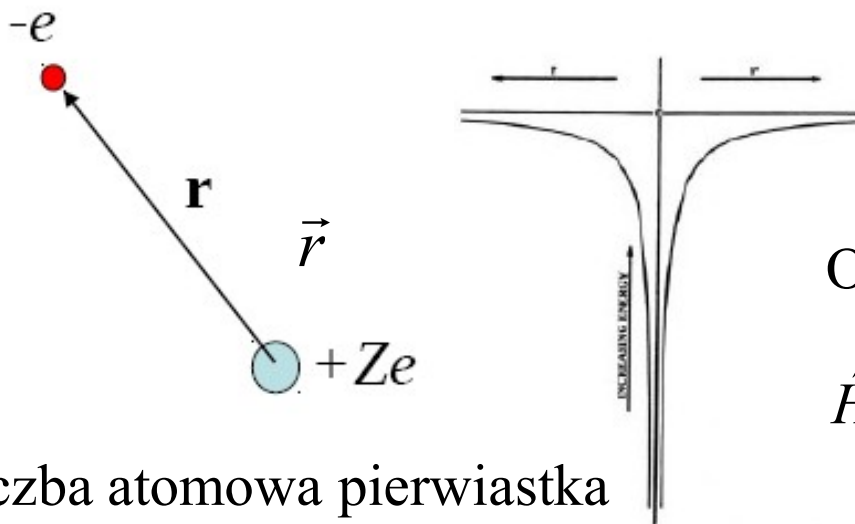
$$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}$$

Gdy $m \neq 0$ to Y_l^m zależy od kątów θ i φ , przy czym $|Y_l^m|$ zależy tylko od kąta θ

Wykresy biegunowe funkcji $|Y_l^m|^2$. Oś pionowa odpowiada osi Oz. Wartość funkcji w każdym z punktów przestrzeni zależy tylko od kąta jaki wektor wodzący tego punktu tworzy z osią Oz. Dla punktów dla których kąt ten jest równy θ wartość ta jest proporcjonalna do odległości od początku układu współrzędnych punktu przecięcia obwiedni żółtej figury na wykresie z prostą tworzącą kąt θ z osią Oz (długości zielonej strzałki na wykresie).



Atom jednoelektronowy -rozważania oparte na rozwiązaniu równania Schrödingera)



Z-liczba atomowa pierwiastka (liczba protonów w jądrze).

W przypadku atomu wodoru $Z=1$

(jądro stanowi proton o ładunku e)

Dla $Z>1$ atom zjonizowany $Z-1$

krotnie

Równanie Schrödingera niezależne od czasu

(równanie własne dla operatora Hamiltona)

Energia potencjalna

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

gdzie $r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

Operator Hamiltona

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Operator Laplace'a :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \Leftrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

Zakładamy iż jądro o masie M jest nieruchome. Ruchu elektronu o masie m_e i jądra wokół środka masy układu można uwzględnić dokonując podstawienia

$$m_e \rightarrow \mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

Można zauważyć iż $\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + \hat{V}(r)$ gdzie $\hat{V} = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$ -operator kwadratu momentu pędu

$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ -operator kwadratu pędu radialnego

Można pokazać że $[\hat{H}, \hat{L}^2] = \frac{1}{2m_e} [\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] + \frac{1}{2m_e} \left[\frac{\hat{L}^2}{r^2}, \hat{L}^2 \right] + [V(r), \hat{L}^2] = 0$

$[\hat{H}, \hat{L}_z] = \frac{1}{2m_e} [\hat{p}_r^2, \hat{L}_z] + \frac{1}{2m_e} \left[\frac{\hat{L}^2}{r^2}, \hat{L}_z \right] + [V(r), \hat{L}_z] = \frac{1}{2m_e r^2} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$

Wynika to m.in. z faktu iż operatory \hat{L}^2, \hat{L}_z nie zależą od zmiennej radialnej r , a operator \hat{p}_r^2 nie zależy od zmiennych kątowych θ oraz φ . Ponieważ $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$

$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$ to operatory \hat{L}^2, \hat{L}_z oraz \hat{H} mają wspólny układ funkcji własnych

Rozwiązanie równania Schrödingera niezależnego od czasu (równania własnego dla operatora Hamiltona) można poszukiwać w związku z tym w postaci $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R(r)$ gdzie funkcje kuliste $Y_l^m(\theta, \varphi)$ spełniają równania własne

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$l=0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Można pokazać (dodatek 4) iż rozwiązaniem równania $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ jest funkcja w postaci $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R(r)$ gdy funkcja $R(r)$ spełnia równanie różniczkowe

$$r^2 \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + 2r \frac{dR(r)}{dr} + \left(\frac{Zm_e e^2 r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} + \frac{2m_e r^2 E}{\hbar^2} - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

Można pokazać (dodatek 4) iż równanie to ma rozwiązanie takie iż $R(r) \neq \infty$ dla dowolnego $r \geq 0$ wówczas gdy energia elektronu E przyjmuje dyskretne wartości równe

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = E_n = -|E| = -\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

← Wzór zgodny z modelem Bohra

Rozwiązanie $R(r) \neq \infty$ istnieje przy tym tylko dla $n > l$

Postać funkcji $R(r) = R_{nl}(r)$ zależy od liczb kwantowych l oraz n

Funkcje te charakteryzują się tym iż $\lim_{r \rightarrow \infty} R_{nl}(r) = 0$ i można je wyrazić wzorem w którym pojawiają się $L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ czyli tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a $R_{nl}(r) = R\left(\rho = \frac{r}{a}\right) = \left(\frac{r}{a}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{r}{a}\right)$ gdzie $a = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_e|E|}}$

Wybrane funkcje R_{nl} spełniające warunek normowania $\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$\frac{r}{a} = \frac{2Zr}{na_0}$$

$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ -promień orbity elektronu znajdującego się w stanie o najniższej energii w atomie wodoru w modelu Bohra

Funkcja proporcjonalna do r^l

Stowarzyszony wielomian Laguerre'a stopnia $n-l-1$

Podsumowanie rozwiązania zagadnienia własnego dla operatora Hamiltona dla atomu jednoelektronowego

Funkcję opisującą elektron w stanie o ustalonych liczbach n, l, m

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{nazywamy orbitalem. Funkcje}$$

ta jest tak unormowana iż $\int_{R^3} d^3r |\psi_{nlm}|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_{nlm}|^2 = 1$

Funkcja ta jest wspólną funkcją własną 3 operatorów: $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$

$$\hat{H}\psi_{nlm}(\vec{r}) = E_n\psi_{nlm}(\vec{r})$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\hat{L}^2\psi_{nlm}(\vec{r}) = \hbar^2 l(l+1)\psi_{nlm}(\vec{r})$$

$$\hat{L}_z\psi_{nlm}(\vec{r}) = \hbar m \psi_{nlm}(\vec{r})$$

$n=1, 2, 3, \dots$ -główna liczba kwantowa

$l=0, 1, 2, \dots, n-1$ -orbitalna liczba kwantowa

$m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$ -magnetyczna liczba kwantowa

W stanie własnym operatora Hamiltona można jednocześnie dokonać pomiaru energii elektronu, kwadratu jego momentu pędu oraz rzutu momentu pędu na oś OZ.

Widmo wartości własnych operatora Hamiltona jest zdegenerowane (liczbie n od której tylko zależą wartości własne tego operatora może odpowiadać kilka liczb l i m

1) Energia elektronu w atomie jednoelektronowym zależy tylko od głównej liczby kwantowej n a nie zależy od liczb orbitalnej l i magnetycznej m . Występuje degeneracja wartości własnych operatora Hamiltona. Stopień degeneracji zależy od liczby kwantowej n i przy zaniedbaniu spinu wynosi

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = \frac{1 + 2n - 1}{2} * n = n^2$$

co znaczy że n^2 liniowo niezależnych funkcji falowych może opisywać elektron znajdujący się w stanie o tej samej energii E_n

Uwaga. Uwzględnienie spinu (własnego momentu pędu elektronu nie związanego z jego ruchem wokół jądra) powoduje dwukrotny wzrost stopnia degeneracji do $2n^2$ oraz konieczność wprowadzenia do opisu stanu elektronu w atomie czwartej liczby m_s (magnetycznej spinowej liczby kwantowej) przyjmującej wartości ze zbioru $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ określającej rzut spinu na oś Oz w jednostkach \hbar

2) Występowanie degeneracji ze względu na liczbę kwantową l wiąże się z faktem iż energia potencjalna $V(r) \propto \frac{1}{r}$.

Niewielkie zaburzenie postaci tej zależności (występujące np. w atomach wieloelektronowych) prowadzi do zniesienia tej degeneracji (wystąpienia zależności energii elektronu od liczby kwantowej l).

3) Występowanie degeneracji ze względu na liczbę kwantową m jest wynikiem symetrii sferycznej układu. Symetria ta może zostać zaburzona np. po umieszczeniu atomu w polu elektrycznym lub magnetycznym.

4) Stany elektronowe (orbitale) o tej samej liczbie n tworzą powłokę elektronową, a stany o tej samej liczbie l podpowłokę elektronową. Stany z kolejnych podpowłok określamy przy pomocy liter zależnych od liczby kwantowej l

s dla $l=0$

p dla $l=1$

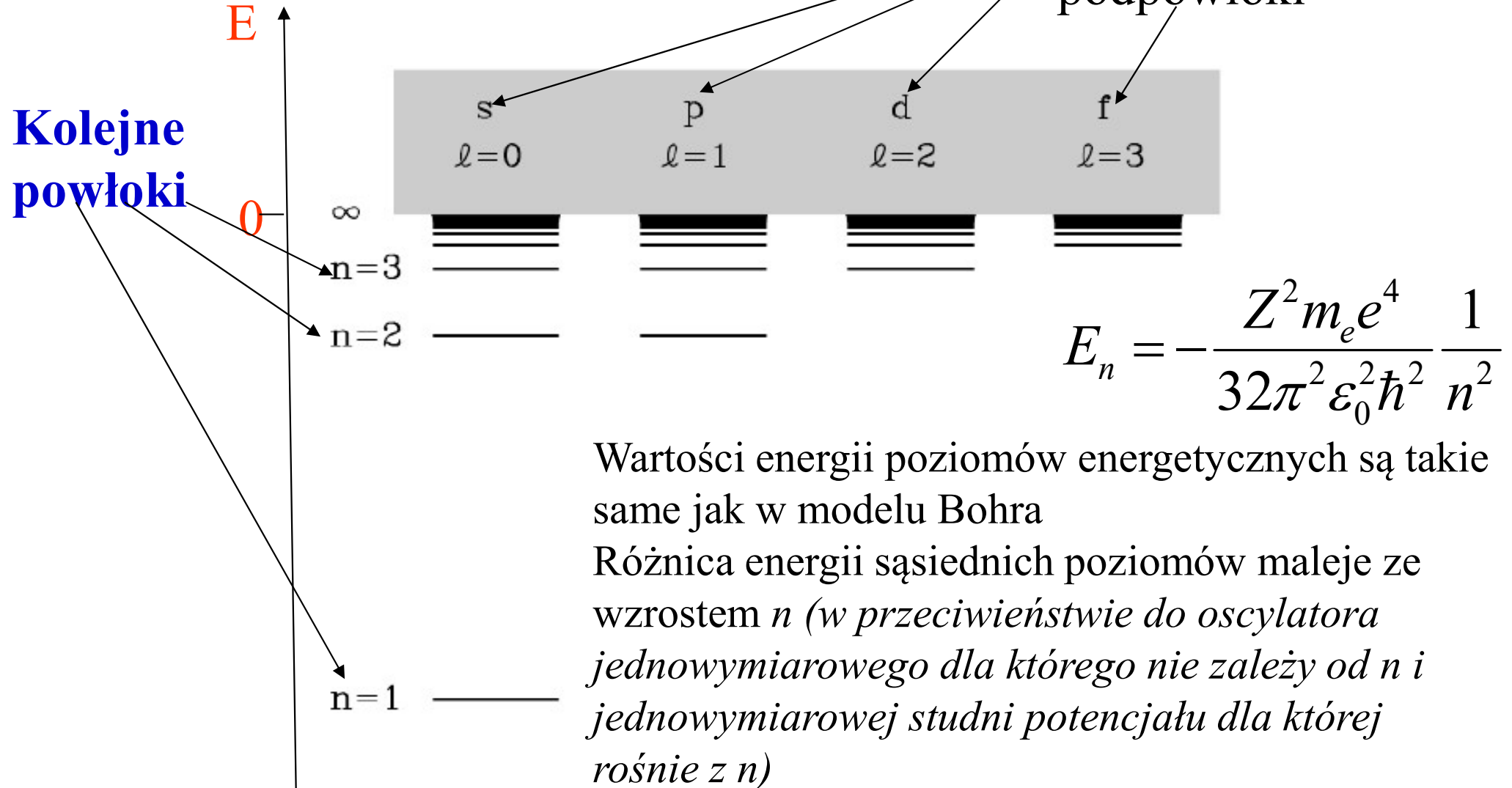
d dla $l=2$

f dla $l=3$

Np. Stan o $n=1, l=0$ oznaczamy jako 1s.

n	l	Podpowłoka	m	m_s
1	0	1s	0	
2	0	2s	0	
	1	2p	-1, 0, 1	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
3	0	3s	0	
	1	3p	-1, 0, 1	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	

Poziomy energetyczne w atomie jednoelektronowym



Stanowi o najniższej energii (stanowi podstawowemu) odpowiada $n=1, l=0, m=0$.
Dla atomu wodoru ($Z=1$) energia tego stanu

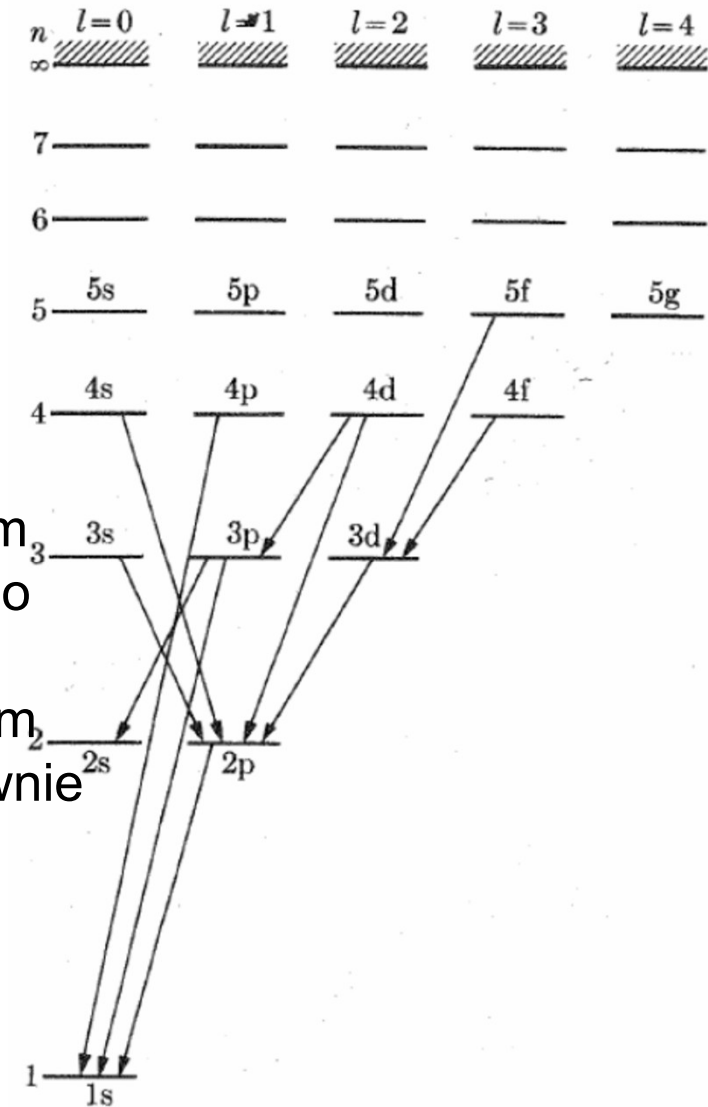
$$E_1 = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6eV$$

Reguły wyboru dla przejść optycznych pomiędzy różnymi orbitalami

Znajomość funkcji własnych operatora Hamiltona pozwala na określenie natężenia linii widmowych promieniowania emitowanego przez atom towarzyszącego przejściom elektronów między stanami opisanymi różnymi

funkcjami falowymi, a nie tylko ich położenia co było możliwe w teorii Bohra. W szczególności pozwala ona na sformułowanie reguł wyboru umożliwiających na określenie tego pomiędzy jakimi stanami występuje znaczące prawdopodobieństwo przejść elektronów związane z emisją promieniowania.

Można pokazać iż przejścia takie zachodzą między stanami, dla których superpozycja odpowiadających im funkcji falowych prowadzi do pojawienia się zmiennego w czasie rozkładu ładunku elektrycznego typowego dla dipola elektrycznego będącego efektywnym źródłem promieniowania. Jedną z reguł wyboru mówi iż efektywnie przejścia mogą zachodzić tylko pomiędzy stanami, dla których liczba kwantowa l różni się o 1.



$$\Delta l = \pm 1$$

Jeżeli elektron nie może przejść ze stanu wzbudzonego do stanu o niższej energii bez pogwałcenia reguł wyboru to stan taki nazywamy metastabilnym. Czas przebywania elektronu w takim stanie może być dłuższy niż w innych stanach wzbudzonych.

Wybrane funkcje własne

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

operatora Hamiltona atomu jednoelektronowego

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right)$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0} \right)$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \cos(\theta)$$

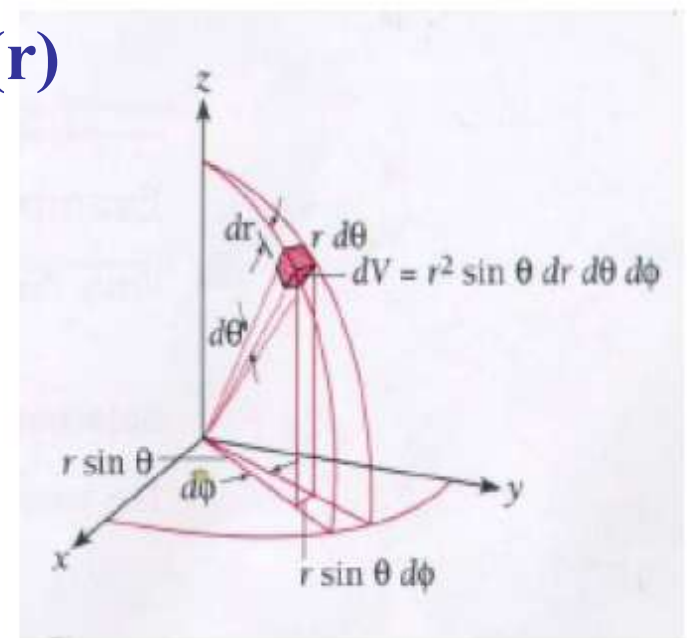
$$\psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \sin(\theta) \exp(i\varphi)$$

$$\psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \sin(\theta) \exp(-i\varphi)$$

$|\psi_{nlm}|^2$ nie zależy od φ

Radialny rozkład prawdopodobieństwa $P(r)$

$$\begin{aligned}
 P(r)dr &= r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2 = \\
 &= r^2 dr |R_{nl}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = \\
 &= dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 \int d\Omega |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = dr r^2 |R_{nl}|^2
 \end{aligned}$$



$$P(r) = r^2 |R_{nl}|^2$$

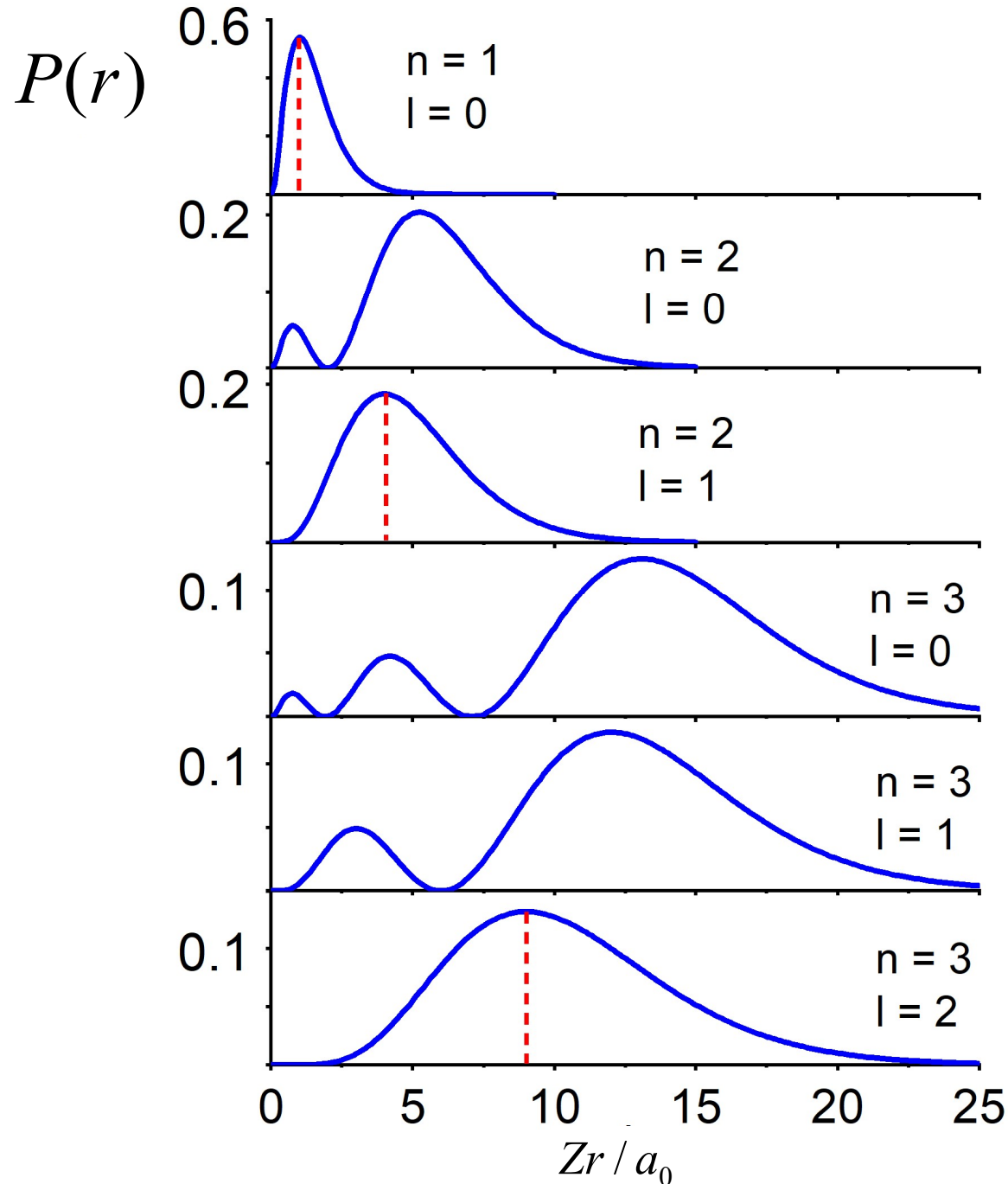
Z unormowania funkcji falowej wynika iż

$$\begin{aligned}
 1 &= \int d^3r |\psi_{nlm}|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{nlm}|^2 = \\
 &= \int_0^\infty dr |R(r)|^2 r^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m|^2 = \\
 &= \int_0^\infty dr |R_{nl}(r)|^2 r^2 \int d\Omega |Y_l^m|^2 = \int_0^\infty dr |R_{nl}(r)|^2 r^2
 \end{aligned}$$

Radialny rozkład gęstości prawdopodobieństwa spełnia relacje $\int_0^\infty P(r)dr = 1$

$P(r)dr$ określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w warstwie sferycznej wokół jądra o promieniu r i grubości dr

Radialny rozkład prawdopodobieństwa dla elektronu w atomie jednoelektronowym



1) Ruch elektronów nie jest ograniczony do orbit o ściśle określonych promieniach.

2) W stanie o określonym n oraz $l=n-1$ gdy $Z=1$ rozkład radialny $P(r)$ osiąga maksimum dla

$$r = n^2 a_0 \quad \text{gdzie}$$

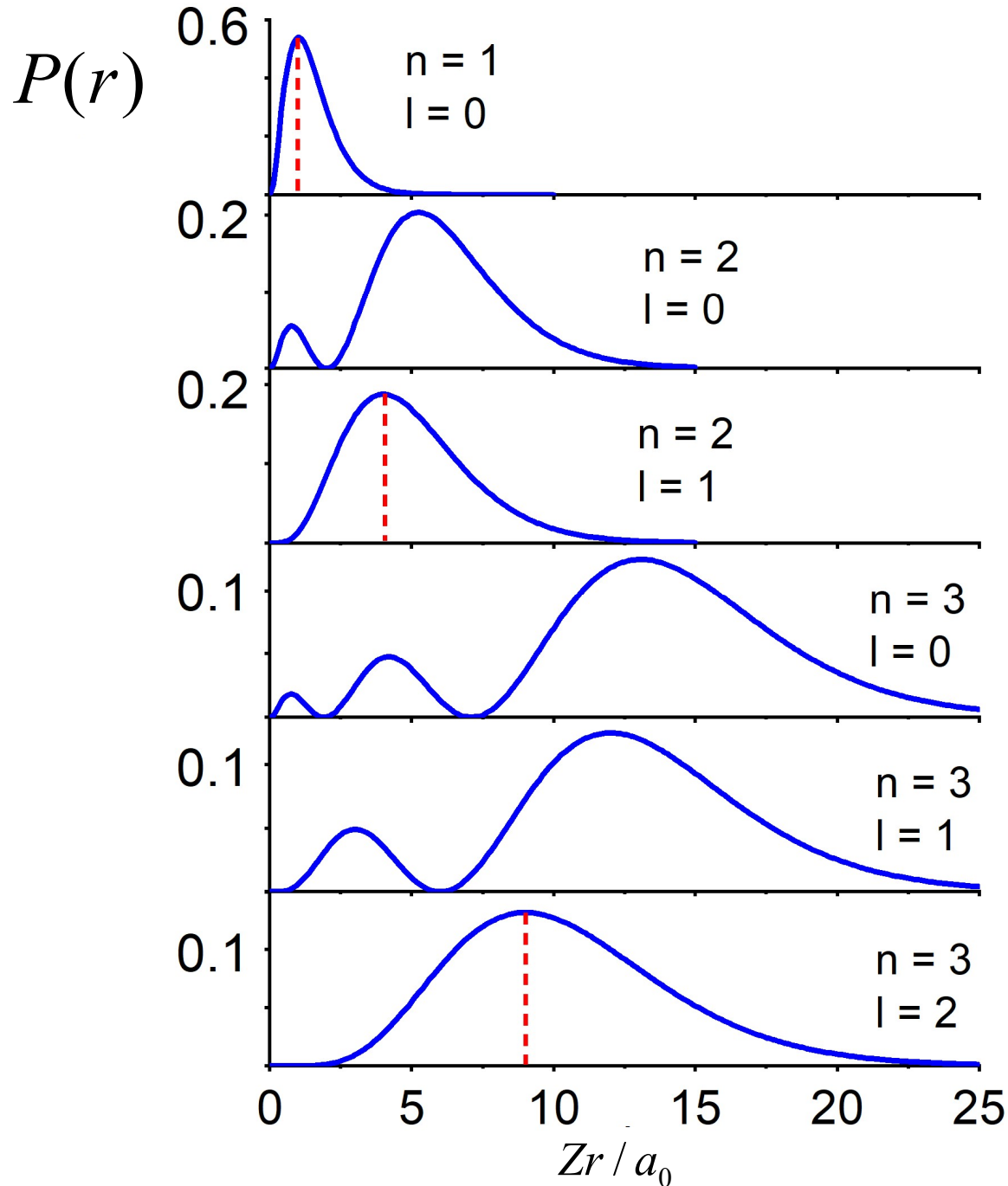
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{-promień 1}$$

orbity elektronu w modelu Bohra atomu wodoru.

Gdy $Z > 1$ rozkład ten osiąga maksimum dla

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Radialny rozkład prawdopodobieństwa dla elektronu w atomie jednoelektronowym



- 3) W stanach o $l \neq n-1$ występują na wykresie dodatkowe maksima jak i węzły w których $P(r)=0$
- 4) Średnia odległość elektronu od jądra $\langle r \rangle = \int_0^{\infty} rP(r)dr$ rośnie ze wzrostem n czyli energii. Odległość ta w atomach o $Z>1$ maleje ze wzrostem ilości protonów w jądrze Z .
- 5) Dla $r \rightarrow 0$ gęstość $P(r)$ jest większa w stanach o $l=0$ niż w innych stanach

$$E = \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

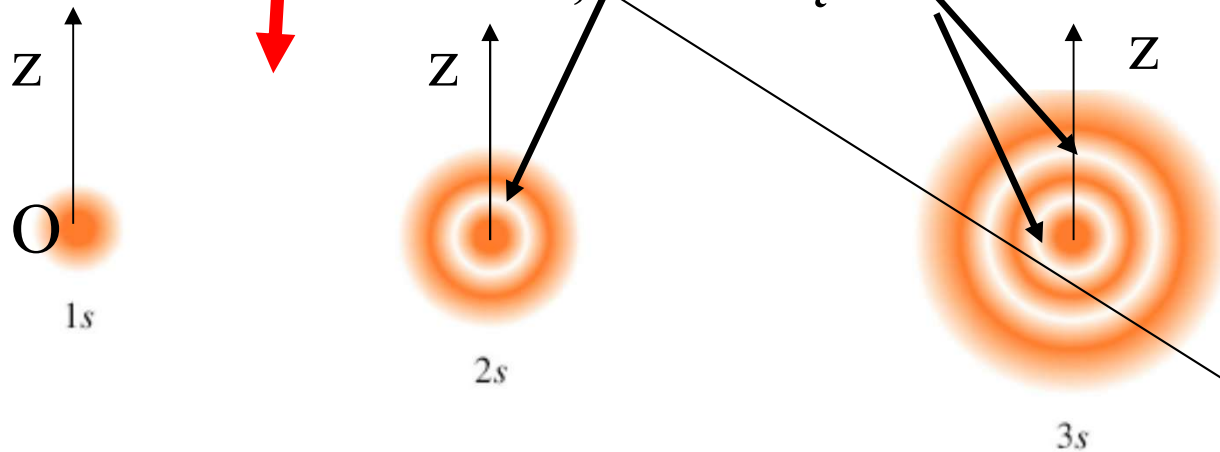
p_r - pęd radialny (rzut pędu na kierunek łączący elektron z jądrem)

$$l \neq 0 \Rightarrow \frac{L^2}{2m_e r^2} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \infty$$

Gęstości prawdopodobieństwa $|\psi_{nlm}(\vec{r})|^2$

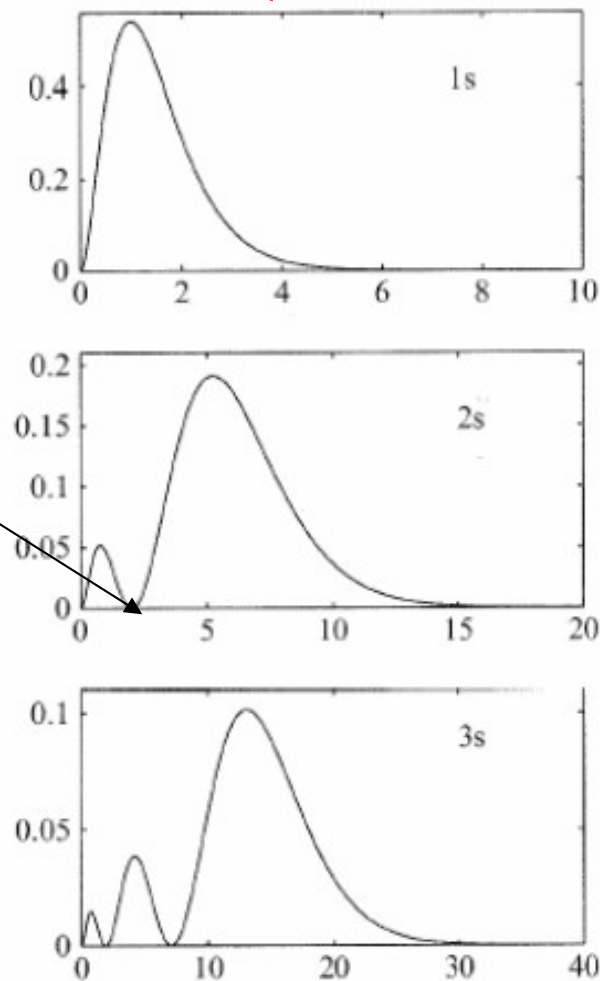
Orbitale typu s – pełna symetria sferyczna

Liczba orbitalna $l=0$, liczba węzłów $=n-1$



Rozkład radialny

$$P(r) = r^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2$$



1s Orbital

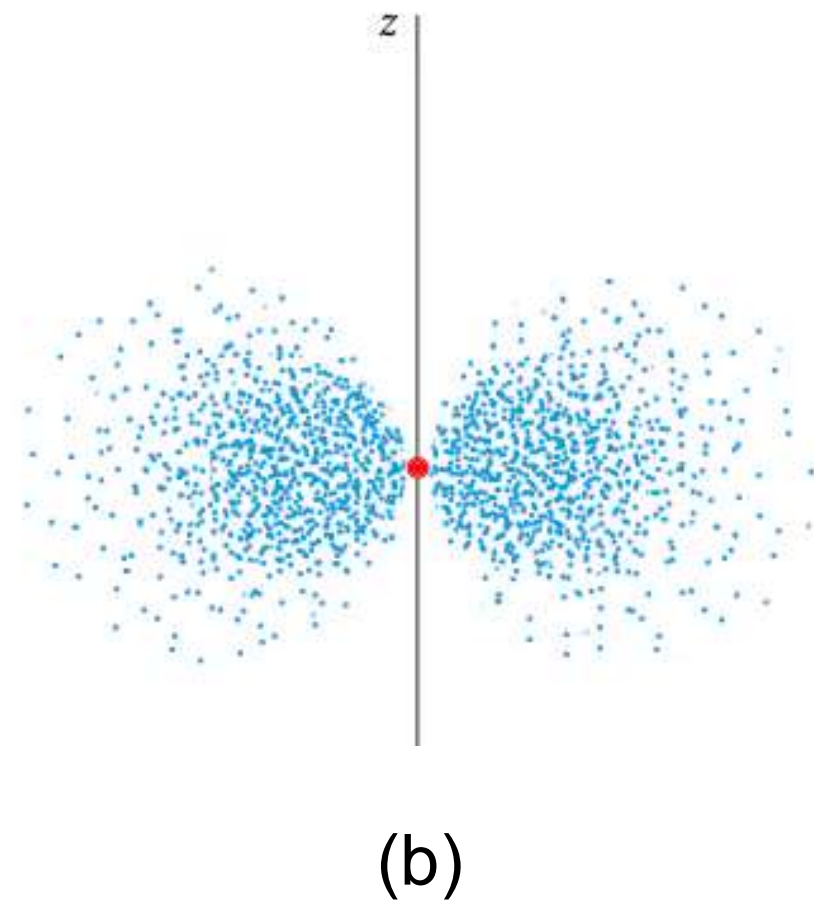
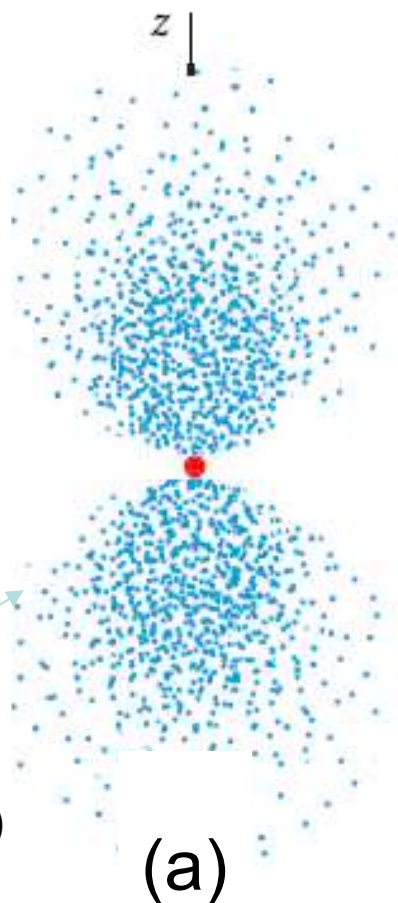
$$|\psi_{100}|^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0} \right)$$

Obszary bardziej czerwone na rysunku (o większej gęstości czerwonych kropek) odpowiadają obszarom o większej gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu

Orbitale typu p ($l=1$), zależność gęstości prawdopodobieństwa od kąta θ

Gęstość prawdopodobieństwa zależy od kąta θ

Rysunek przedstawia gęstość prawdopodobieństwa dla stanów o $n=2, l=1, m=0$ (a) oraz $n=2, l=1, m=\pm 1$ (b).



$$\rho(r) = |\psi_{210}|^2 = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \cos^2(\theta)$$

<http://stareaneksy.pwn.pl/>

Obszary większej gęstości niebieskich kropek odpowiadają obszarom o większej gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu

Po uśrednieniu gęstości po stanach o różnych m , którym odpowiada ta sama energia gęstość stanów nie zależy od kąta θ

Zalety modelu atomu jednoelektronowego wyłaniającego się z rozwiązania równania własnego dla operatora Hamiltona w stosunku do modelu Bohra.

- 1) Nie wykorzystanie nie mających uzasadnienia założeń wprowadzanych w priori w modelu Bohra (np. wzoru na dozwolone promienie orbit wynikającego z kwantowania momentu pędu) i otrzymanie przy braku tych założeń poprawnych wzorów na dozwolone energie elektronu w atomie
- 2) Otrzymanie poprawnego opisu orbitalnego momentu pędu, od którego zależy moment magnetyczny, którego opis w modelu Bohra nie jest poprawny. Jego właściwy opis jest istotny z punktu widzenia opisu zmiany energii atomu po umieszczeniu go w polu magnetycznym .
- 3) Otrzymany model stanowi dobrą podstawę po jego odpowiedniej modyfikacji do przybliżonego opisu atomów wieloelektronowych, do opisu których model Bohra się nie nadaje.
- 4) Znalezienie funkcji falowych opisujących elektron w stanach stacjonarnych. Znajomość tych funkcji pozwala na określenie w sposób poprawny gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w różnych punktach przestrzeni (odejście od pojęcia ściśle określonych orbit elektronowych) oraz określenie tego, pomiędzy jakimi stanami jest możliwe efektywne przejście elektronów z emisją promieniowania, czyli tzw. reguł wyboru. Pozwalają one także na określenie częstości takich przejść na jednostkę czasu, od których zależy natężenie emitowanego promieniowania.

Przykładowe pytania opisowe

- 1) Określić czemu równe są komutatory operatorów rzutu orbitalnego momentu pędu na osie układu kartezyjskiego oraz kwadratu tego momentu? Jakie wielkości z którymi związane są te operatory można jednocześnie określić? Jakie wartości mogą one przyjmować? Na czym polega kwantyzacja przestrzenna orbitalnego momentu pędu?
- 2) Co oznacza fakt iż wartości własne operatora Hamiltona dla elektronu w atomie wodoru są zdegenerowane? Określić stopień degeneracji przy zaniedbaniu oraz przy uwzględnieniu spinu elektronu. (Zaniedbujemy istnienie oddziaływania spinowo-orbitalnego). Jakie 3 liczby kwantowe wykorzystujemy do opisu funkcji falowej elektronu w atomie jednoelektronowym? Jakie mogą one przyjmować wartości? Od której z powyższych liczb zależy energia elektronu? Z pomiarem jakich wielkości fizycznych są związane pozostałe liczby? Do opisu stanu kwantowego elektronu w atomie wykorzystujemy jeszcze jedną liczbę przyjmującą dwie wartości. Jakie wartości może przyjmować ta liczba i co ona określa? Co trzeba zrobić z atomem wodoru aby zmniejszyć stopień degeneracji stanów własnych operatora Hamiltona dla atomu wodoru?
- 3) Jaki sens możemy nadać radialnej gęstości prawdopodobieństwa dla elektronów w atomie wodoru i jak można ją wyznaczyć znając funkcje falową dla elektronów w atomie wodoru. Określić podstawowe cechy tej gęstości dla elektronów znajdujących się w różnych stanach kwantowych.
- 4) Określić podobieństwa i różnice pomiędzy własności atomu przewidywanymi przez model Bohra oraz model oparty o rozwiązanie równania Schrödingera

Przykładowe pytanie testowe

- 1) Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej dla cząstki kwantowej można jednocześnie wyznaczyć
- a) rzut momentu pędu na dwie różne osie kartezyjskiego układu współrzędnych
 - b) rzut momentu pędu na oś Ox i kwadrat momentu pędu
 - c) rzut momentu pędu na oś Oz i kwadrat momentu pędu
 - d) wszystkie składowe wektora momentu pędu oraz jego długość.

Zaznaczyć wszystkie prawdziwe stwierdzenia. Czy rzut momentu pędu na wybraną oś (np. oś OZ) może być równy długości wektora momentu pędu?

Przykładowe pytania testowe

1) Które z poniższych stwierdzeń dotyczących atomu wodoru są prawdziwe?

a) Przewidywane w modelu Bohra dozwolone energie elektronu w atomie wodoru są takie same jak te wynikające z rozwiązania równania własnego dla operatora

Hamiltona $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ dla elektronu w atomie wodoru.

b) Ograniczenie ruchu elektronów do orbit kołowych o ściśle ustalonych promieniach wynika z rozwiązania równania Schrödingera dla elektronu w atomie wodoru.

c) Atom wodoru emituje promieniowanie o widmie ciągłym czyli może emitować światło o dowolnej długości fali.

d) Energia elektronu w atomie wodoru jest skwantowana.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

2) Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej dla elektronu w atomie wodoru można jednocześnie wyznaczyć

a) rzut momentu pędu na dwie różne osie kartezyjskiego układu współrzędnych

b) rzut momentu pędu na oś Ox i kwadrat momentu pędu

c) energii elektronu, kwadrat momentu pędu elektronu oraz rzut momentu pędu na oś Oz

d) energii elektronu oraz wszystkie składowe jego wektora wodzącego oraz pędu.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

Zaniedbujemy wpływ sprzężenia spinowo-orbitalnego.

2) Które z poniższych stwierdzeń dotyczących atomu wodoru są prawdziwe?

- a) Przewidywane w modelu Bohra dozwolone energie elektronu w atomie wodoru są takie same jak te wynikające z rozwiązania równania własnego dla operatora Hamiltona $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ dla elektronu w atomie wodoru.
- b) Ograniczenie ruchu elektronów do orbit kołowych o ściśle ustalonych promieniach wynika z rozwiązania równania Schrödingera dla elektronu w atomie wodoru.
- c) Atom wodoru emituje promieniowanie o widmie ciągłym czyli może emitować światło o dowolnej długości fali.
- d) Widmo wartości własnych operatora Hamiltona jest widmem zdegenerowanym (niektóre własności własne tego operatora są zdegenerowane) .

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia. Zaniedbujemy wpływ efektów relatywistycznych na wyznaczenie energii atomu

3) Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej dla elektronu w atomie wodoru można jednocześnie wyznaczyć

- a) rzut momentu pędu na dwie różne osie kartezyjskiego układu współrzędnych
- b) rzut momentu pędu na oś Oz i kwadrat momentu pędu
- c) energie elektronu, kwadrat momentu pędu elektronu oraz rzut momentu pędu na oś Oz
- d) energie elektronu oraz wszystkie składowe jego wektora wodzącego oraz pędu.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia. Zaniedbujemy wpływ sprzężenia spinowo-orbitalnego i innych efektów relatywistycznych na wyznaczenie energii atomu.

4) Z czym związana jest niezależność energii elektronu w atomie jednolektronowym od orbitalnej liczby kwantowej l stanu w jakim znajduje się elektron?

- a) Tym, że elektron w atomie znajduje się w potencjale odwrotnie proporcjonalnym do odległości elektronu od jadra.
- b) Tym, że elektron w atomie znajduje się w potencjale sferycznie symetrycznym zależnym wyłącznie od odległości elektronu od jadra.
- c) Tym że w atomie występuje oddziaływanie spinowo-orbitalne
- d) Tym że elektron ma spin różny od zera.

Zaznaczyć poprawną odpowiedź spośród podanych powyżej

5) Z czym związana jest niezależność energii elektronu w atomie jednolektronowym od magnetycznej liczby kwantowej m stanu w jakim znajduje się elektron?

- a) Tym że elektron w atomie znajduje się w potencjale odwrotnie proporcjonalnym do odległości elektronu od jadra.
- b) Tym że elektron w atomie znajduje się w potencjale sferycznie symetrycznym zależnym wyłącznie od odległości elektronu od jadra.
- c) Tym że w atomie występuje oddziaływanie spinowo-orbitalne
- d) Tym że elektron ma spin różny od zera.

Zaznaczyć poprawną odpowiedź spośród podanych powyżej

6) Gdy zaniedbujemy istnienie oddziaływania spinowo-orbitalnego i innych efektów relatywistycznych to do opisu stanu kwantowego elektronu w atomie wodoru wykorzystujemy 4 liczby kwantowe: n -główną liczbę kwantową, l -orbitalną (poboczną) liczbę kwantową, m -magnetyczną liczbę kwantową, m_s -magnetyczną spinową liczbę kwantową. Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

a) Energia elektronu w atomie wodoru **nie zależy** od

- 1) liczby n
- 2) liczby l
- 3) liczby m
- 4) liczby m_s

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

b) Gdy wartość głównej liczby kwantowej jest równa $n=2$ to orbitalna liczba kwantowa l może przyjmować wartości

- 1) -1,0,1
- 2) 1,2
- 3) 0,1
- 4) -2,-1,0,1,2

Zaznaczyć poprawne stwierdzenie.

c) Gdy wartość orbitalnej liczby kwantowej jest równa $l=2$ to magnetyczna liczba kwantowa m może przyjmować wartości

- 1) -2,0
- 2) -2,-1,0,1,2
- 3) 0,1,2
- 4) 1,2,3,....

Zaznaczyć prawdziwe stwierdzenie.

d) Wartość rzutu orbitalnego momentu pędu na oś Oz jest wyznaczona jednoznacznie przez wartość

- 1) liczby kwantowej n
- 2) liczby kwantowej l
- 3) liczby kwantowej m
- 4) liczby kwantowej m_s

Zaznaczyć prawdziwe stwierdzenie.

e) Wartość kwadratu (orbitalnego) momentu pędu jest jednoznacznie wyznaczona przez wartość

- 1) liczby kwantowej n
- 2) liczby kwantowej l
- 3) liczby kwantowej m
- 4) liczby kwantowej m_s

Zaznaczyć prawdziwe stwierdzenie.

7) Elektron w atomie wodoru znajduje się na podpowłoce 2p. Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Elektron znajduje się w stanie podstawowym o najniższej energii.
- b) Wartość głównej liczby kwantowej n jest równa 2.
- c) Wartość orbitalnej liczby kwantowej l jest równa 0.
- d) Magnetyczna liczba kwantowa m może przyjmować następujące wartości:
-1, 0, 1

Zaznaczyć wszystkie prawdziwe stwierdzenia.

8) Elektron w atomie wodoru znajduje się na podpowłoce 1s. Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Elektron znajduje się w stanie podstawowym o najniższej energii.
- b) Wartość orbitalnej liczby kwantowej l jest równa 0.
- c) Rzut momentu pędu elektronu na oś Oz jest równy \hbar .
- d) Magnetyczna liczba kwantowa m może przyjmować następujące wartości:
-2, -1, 0, 1, 2.

Zaznaczyć wszystkie prawdziwe stwierdzenia.

9) Ile różnych wartości można otrzymać w wyniku pomiaru rzutu orbitalnego momentu pędu elektronu w atomie wodoru na oś Oz przy założeniu iż elektron znajduje się w stanie własnym operatora kwadratu moment pędu określonym przez wartość orbitalnej liczby kwantowej $l=2$?

Wybrać poprawną odpowiedź spośród podanych poniżej.

- a) 2 wartości
- b) 3 wartości
- c) 5 wartości
- d) Wynik może być określony przez dowolną liczbę rzeczywistą

10) Które z poniższych stwierdzeń dotyczących radialnej gęstości prawdopodobieństwa $P(r)$ dla elektronu w atomie są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla elektronu w atomie wodoru w stanie o $l=n-1$ osiąga maksimum dla odległości od jądra r równej promieniowi orbity atomu w modelu Bohra.
- b) Radialna gęstość prawdopodobieństwa w atomie jednoelektronowym może osiągnąć wartość równą 0 dla wybranych odległości od jądra r z zakresu $0 < r < \infty$.
- c) Radialna gęstość prawdopodobieństwa w atomie jednoelektronowym osiąga wartości różne od 0 tylko dla dyskretnej wartości odległości elektronu od jądra r .
- d) Radialna gęstość prawdopodobieństwa w odległości od jądra bliskiej 0 jest większa w stanie o orbitalnej liczbie kwantowej $l=0$ niż w stanach o $l \neq 0$.
- e) Średnia odległość elektronu od jądra w atomie jednoelektronowym rośnie ze wzrostem głównej liczby kwantowej n stanu w jakim znajduje się elektron.
- f) Średnia odległość elektronu od jądra w atomie jednoelektronowym w ustalonym stanie kwantowym maleje ze wzrostem liczby atomowej Z pierwiastka.

Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia.

11) W jakich stanach kwantowych gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w atomie wodoru określana jako kwadrat modułu funkcji falowej (nie radialna) zależy wyłącznie od odległości od jądra r (ma symetrię sferyczną) a nie zależy od zmiennych kątowych?

- a) w stanach w których główna liczba kwantowa jest równa $n=1$
- b) w stanach w których orbitalna liczba kwantowa jest równa $l=0$
- c) w stanach w których orbitalna liczba kwantowa jest równa $l=1$
- d) w stanach w których magnetyczna liczba kwantowa jest równa $m=0$

Zaznaczyć wszystkie poprawne odpowiedzi.

Dodatki (dla zainteresowanych)

Dodatek 1. Dowód wybranych relacji komutacyjnych

W dowodach wykorzystujemy relacje

$$[\hat{B}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{B}] \qquad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \qquad [\hat{A}, \hat{A}] = 0$$

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0 \qquad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \qquad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

$$\hat{x}_1 = \hat{x}, \hat{x}_2 = \hat{y}, \hat{x}_3 = \hat{z} \qquad \hat{p}_1 = \hat{p}_x, \hat{p}_2 = \hat{p}_y, \hat{p}_3 = \hat{p}_z$$

$$\text{a) } [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{L}_x, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{L}_x, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{L}_x, \hat{x}\hat{p}_z] =$$

$$= -[\hat{z}\hat{p}_x, \hat{L}_x] + [\hat{x}\hat{p}_z, \hat{L}_x] =$$

$$= -\hat{z}[\hat{p}_x, \hat{L}_x] - [\hat{z}, \hat{L}_x]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{p}_z, \hat{L}_x] + [\hat{x}, \hat{L}_x]\hat{p}_z$$

$$[\hat{p}_x, \hat{L}_x] = -[\hat{L}_x, \hat{p}_x] = -[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_x] = -[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_x] =$$

$$= -\hat{y}[\hat{p}_z, \hat{p}_x] - [\hat{y}, \hat{p}_x]\hat{p}_z + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{p}_x] + [\hat{z}, \hat{p}_x]\hat{p}_y =$$

$$-y \cdot 0 - 0 \cdot \hat{p}_z + \hat{z} \cdot 0 + 0 \cdot \hat{p}_y = 0$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{z}, \hat{L}_x] &= -[\hat{L}_x, \hat{z}] = -[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}] = -[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}] = \\
&= -\hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}] - [\hat{y}, \hat{z}]\hat{p}_z + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{z}] + [\hat{z}, \hat{z}]\hat{p}_y = \\
&= \hat{y}[\hat{z}, \hat{p}_z] - 0 \cdot \hat{p}_z + \hat{z} \cdot 0 + 0 \cdot \hat{p}_y = \hat{y} \cdot i\hbar = i\hbar\hat{y}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_z, \hat{L}_x] &= -[\hat{L}_x, \hat{p}_z] = -[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_z] = -[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{p}_z] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{p}_z] = \\
&= -\hat{y}[\hat{p}_z, \hat{p}_z] - [\hat{y}, \hat{p}_z]\hat{p}_z + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{p}_z] + [\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y = \\
&= -y \cdot 0 - 0 \cdot \hat{p}_z + \hat{z} \cdot 0 + i\hbar \cdot \hat{p}_y = i\hbar\hat{p}_y
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{L}_x] &= -[\hat{L}_x, \hat{x}] = -[\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}] = -[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}] = \\
&= -\hat{y}[\hat{p}_z, \hat{x}] - [\hat{y}, \hat{x}]\hat{p}_z + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{x}] + [\hat{z}, \hat{x}]\hat{p}_y = \\
&= \hat{y} \cdot 0 - 0 \cdot \hat{p}_z + \hat{z} \cdot 0 + 0 \cdot \hat{p}_y = 0
\end{aligned}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= -\hat{z}[\hat{p}_x, \hat{L}_x] - [\hat{z}, \hat{L}_x]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{p}_z, \hat{L}_x] + [\hat{x}, \hat{L}_x]\hat{p}_z = \\
&= -\hat{z} \cdot 0 - i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + \hat{x}i\hbar\hat{p}_y + 0 \cdot \hat{p}_z = i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned}$$

$$b) \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$$

W dowodzie wykorzystujemy relacje

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_z, \hat{L}^2] &= -[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = -[\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \\
&= -[\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] - [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] - [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \\
&= -\hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] - [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x - \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] - [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y - \hat{L}_z[\hat{L}_z, \hat{L}_z] - [\hat{L}_z, \hat{L}_z]\hat{L}_z = \\
&= i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_z \cdot 0 - 0 \cdot \hat{L}_z = 0
\end{aligned}$$

Dodatek 2. Wyprowadzenie wzoru na \hat{L}_z we współrzędnych sferycznych

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad \theta = \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right)$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\varphi = \operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x}\right)$$

Dla dowolnej funkcji f

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) + \frac{\partial f}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{-y/x^2}{1 + \frac{y^2}{x^2}} =$$

$$= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{y}{x^2 + y^2} \frac{\partial f}{\partial \varphi} =$$

$$= \frac{r \sin \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{r \sin(\theta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{r \sin \theta \sin \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} = \sin(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \sin(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi}$$

$$\theta(z, r(x, y, z)) = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + \frac{\partial f}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right) + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{1/x}{1 + \frac{y^2}{x^2}} =$$

$$= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{x}{x^2 + y^2} \frac{\partial f}{\partial \varphi} =$$

$$= \frac{r \sin \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{r \sin(\theta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{r \sin \theta \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} = \sin(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \sin(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi}$$

A zatem

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin(\theta)\cos(\varphi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial r}\sin(\theta)\cos(\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin(\varphi)}{r\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin(\theta)\sin(\varphi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial r}\sin(\theta)\sin(\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos(\varphi)}{r\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin(\theta)\cos(\varphi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos(\theta)\cos(\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin(\varphi)}{r\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin(\theta)\sin(\varphi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos(\theta)\sin(\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos(\varphi)}{r\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) =$$

$$= \frac{\hbar}{i} \left(r \sin^2(\theta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos^2(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \right. \\ \left. - r \sin^2(\theta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} - \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin^2(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\theta(z, r) = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial r} = -\frac{1}{\sqrt{1-\frac{z^2}{r^2}}} \cdot \left(-\frac{z}{r^2}\right) = \\ = \frac{z}{r\sqrt{r^2-z^2}} = \frac{\text{ctg}(\theta)}{r}$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

Dodatek 3a Równanie własne dla operatora \hat{L}_z

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad \hat{L}_z \Phi(\varphi) = \alpha \Phi(\varphi)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = \alpha \Phi$$

$$-i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi} = \alpha \Phi$$

$$\frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{i\alpha}{\hbar} d\varphi$$

Ponieważ operator \hat{L}_z zależy tylko od zmiennej φ to jego funkcje własne możemy poszukiwać jako funkcje zmiennej φ

Po scałkowaniu obu stron powyższego równania otrzymujemy

$$\ln(\Phi) = \frac{i\alpha}{\hbar} \varphi + \ln C$$

C -stała dowolna

$$\ln\left(\frac{\Phi}{C}\right) = \frac{i\alpha}{\hbar} \varphi$$

$$\Phi = C \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar} \varphi\right)$$

$$\Phi(\varphi) = \Phi_\alpha(\varphi) = C \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar} \varphi\right)$$

Z warunku jednoznaczności funkcji falowej wynika iż

$$\Phi_\alpha(\varphi + 2\pi) = \Phi_\alpha(\varphi)$$

$$C \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar}(\varphi + 2\pi)\right) = C \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar} \varphi\right) \quad \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar}(\varphi + 2\pi)\right) = \exp\left(\frac{i\alpha}{\hbar} \varphi\right) \exp\left(\frac{i2\pi\alpha}{\hbar}\right)$$

$$\exp\left(\frac{i2\pi\alpha}{\hbar}\right) = \cos\left(\frac{2\pi\alpha}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi\alpha}{\hbar}\right) = 1$$

$$\frac{2\pi\alpha}{\hbar} = 2\pi m$$

$$\alpha = m\hbar$$

Wartości własne

m-liczba całkowita

$$\Phi_\alpha(\varphi) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \Phi_m(\varphi) = C \exp(im\varphi)$$

Funkcja własna

odpowiadająca

wartości własnej $m\hbar$

Warunek normowania przyjmujemy w postaci $\int_0^{2\pi} d\varphi |\Phi_m(\varphi)|^2 = 1$
 $\Phi_m(\varphi) = C \exp(im\varphi) \Rightarrow |\Phi_m(\varphi)|^2 = |C|^2$

A zatem $|C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \longrightarrow |C|^2 2\pi = 1 \longrightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Ostatecznie $\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi)$

Wartości własne operatora \hat{L}_z to $L_z = m\hbar$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Rozpatrywany operator jest operatorem o dyskretnym widmie wartości własnych. Rzut momentu na os Oz podlega kwantyzacji

Ortonormalne funkcje własne spełniające warunek $\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m^* \Phi_m = \delta_{mm'}$ mają postać

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Widmo wartości własnych operatora L_z nie jest zdegenerowane

Dodatek 3b Równanie własne dla operatora \hat{L}^2

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \beta Y(\theta, \varphi)$$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \beta Y(\theta, \varphi)$$

Ponieważ $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$ to operatory \hat{L}_z oraz \hat{L}^2 mają wspólny układ funkcji własnych.

A zatem wszystkich wspólnych funkcji własnych operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z tworzących układ zupełny możemy poszukiwać w postaci

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

przy czym $\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = \hbar m \Phi_m(\varphi)$

zaś postać funkcji $\Theta(\theta)$ trzeba określić

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Łatwo można zauważyć że

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2$$

a zatem

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hat{L}^2 \Theta(\theta) \Phi_m(\varphi) = \left[-\hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \right] \Phi_m(\varphi) + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2 \Phi_m(\varphi)$$

Ponieważ $\hat{L}_z^2 \Phi_m(\varphi) = \hat{L}_z \hbar m \Phi_m(\varphi) = \hbar^2 m^2 \Phi_m(\varphi)$ to otrzymujemy

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \left[-\hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \right] \Phi_m(\varphi) + \frac{\Theta(\theta) \hbar^2 m^2}{\sin^2 \theta} \Phi_m(\varphi)$$

Równanie własne $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \beta Y(\theta, \varphi)$ przyjmuje postać

$$-\hbar^2 \Phi_m(\varphi) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2 \Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \right] = \beta \Theta(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$-\hbar^2 \Phi_m(\varphi) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2 \Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \right] = \beta \Theta(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

Ponieważ żaden z operatorów różniczkowych nie działa na funkcje $\Phi_m(\varphi)$ to z powyższego równania wynika równanie, które musi spełniać funkcja $\Theta(\theta)$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} \right] = \beta \Theta$$

Można je po pomnożeniu obu stron przez $-\frac{\sin^2(\theta)}{\hbar^2}$ zapisać w postaci

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - m^2 \Theta = -\frac{\beta \sin^2(\theta)}{\hbar^2} \Theta$$

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{\beta \sin^2(\theta)}{\hbar^2} - m^2 \right) \Theta = 0$$

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{\beta \sin^2(\theta)}{\hbar^2} - m^2 \right) \Theta = 0$$

Powyższe równanie może być spełnione przez funkcję $\Theta = \Theta_l^m(\theta)$ przyjmującą skończone wartości dla dowolnego θ z zakresu $0 \leq \theta < \pi$

tylko wówczas gdy $\beta = \hbar^2 l(l+1)$

przy czym l jest liczbą całkowitą dodatnią lub zerem oraz

$l \geq |m| \Leftrightarrow -l \leq m \leq l$ (dowód w dodatku 3c)

Funkcje $\Theta_l^m(\theta)$ spełniające warunek normowania $\int_0^\pi |\Theta_l^m(\theta)|^2 \sin(\theta) d\theta = 1$

można dla $m \geq 0$ zapisać w postaci

$$\Theta_l^m(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta)$$

gdzie $P_l^m(\cos \theta)$ to stowarzyszone funkcje Legendre'a

Funkcje $\Theta_l^m(\theta)$ spełniają przy tym relacje

$$\Theta_l^{-m}(\theta) = (-1)^m \Theta_l^m(\theta)$$

Argumentem stowarzyszonych funkcji Legendre'a $P_l^m(\xi)$ jest $\xi = \cos(\theta)$.

Spełniają one równanie różniczkowe

$$(1-\xi^2)\frac{\partial^2 P_l^m}{\partial \xi^2} - 2\xi\frac{\partial P_l^m}{\partial \xi} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)P_l^m = 0$$

Można je powiązać z wielomianami Legendre'a $P_l(\xi)$

wzorem
$$P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} \frac{d^m P_l(\xi)}{d\xi^m}$$

Wielomiany Legendre'a wyrażają się wzorem

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l$$

W jawnej postaci funkcje $\Theta_l^m(\theta)$ dla $m > 0$ można zapisać w postaci

$$\Theta_l^m(\theta) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} (1 - \cos^2(\theta))^{m/2} \frac{d^{l+m} (1 - \cos^2(\theta))^l}{d(\cos \theta)^{l+m}}$$

Dodatek 3c Szkic rozwiązania równania

$$\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{\beta \sin^2(\theta)}{\hbar^2} - m^2 \right) \Theta = 0$$

Dokonujemy podstawienia $\xi = \cos(\theta)$ $\Theta = \Theta(\theta) \rightarrow P = P(\xi)$

Po zamianie zmiennej w równaniu otrzymujemy

$$\sin(\theta) = \sqrt{1 - \cos^2(\theta)} = \sqrt{1 - \xi^2} \quad \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} = -\frac{\partial}{\partial \xi} \sin(\theta) = -\sqrt{1 - \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi}$$

$$-\left(1 - \xi^2\right) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(-\left(1 - \xi^2\right) \frac{\partial P}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{\beta}{\hbar^2} \left(1 - \xi^2\right) - m^2 \right) P = 0$$

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \left((1 - \xi^2) \frac{\partial P}{\partial \xi} \right) - \left(m^2 - \frac{\beta(1 - \xi^2)}{\hbar^2} \right) P = 0$$

W celu znalezienia rozwiązania dokonujemy podstawienia

$$P(\xi) = (1 - \xi^2)^s \tilde{P}(\xi)$$

gdzie $\tilde{P}(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} p_j \xi^j$ jest pewnym szeregiem potęgowym

i otrzymujemy

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = (1 - \xi^2)^s \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - 2s\xi(1 - \xi^2)^{s-1} \tilde{P}$$

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} \left((1 - \xi^2)^{s+1} \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - 2s\xi(1 - \xi^2)^s \tilde{P} \right) - \left(m^2 - \frac{\beta(1 - \xi^2)}{\hbar^2} \right) (1 - \xi^2)^s \tilde{P} = 0 \quad / (1 - \xi^2)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left((1 - \xi^2)^{s+1} \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - 2s\xi(1 - \xi^2)^s \tilde{P} \right) - \left(m^2 - \frac{\beta(1 - \xi^2)}{\hbar^2} \right) (1 - \xi^2)^{s-1} \tilde{P} = 0$$

$$-2\xi(s+1)(1 - \xi^2)^s \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + (1 - \xi^2)^{s+1} \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - [2s(1 - \xi^2)^s - 4s^2\xi^2(1 - \xi^2)^{s-1}] \tilde{P} - 2s\xi(1 - \xi^2)^s \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - \left(m^2 - \frac{\beta(1 - \xi^2)}{\hbar^2} \right) (1 - \xi^2)^{s-1} \tilde{P} = 0$$

$$-2\xi(s+1)(1-\xi^2)^s \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + (1-\xi^2)^{s+1} \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - [2s(1-\xi^2)^s - 4s^2 \xi^2 (1-\xi^2)^{s-1}] \tilde{P} - 2s\xi(1-\xi^2)^s \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - \left(m^2 - \frac{\beta(1-\xi^2)}{\hbar^2} \right) (1-\xi^2)^{s-1} \tilde{P} = 0 \quad / (1-\xi^2)^{s-1}$$

$$-2\xi(s+1)(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + (1-\xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - [2s(1-\xi^2) - 4s^2 \xi^2] \tilde{P} - 2s\xi(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} - \left(m^2 - \frac{\beta(1-\xi^2)}{\hbar^2} \right) \tilde{P} = 0$$

$$(1-\xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(2s+1)\xi(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + \left[-m^2 + \frac{\beta(1-\xi^2)}{\hbar^2} + 2s(2s\xi^2 - 1 + \xi^2) \right] \tilde{P} = 0$$

Dla $\xi \rightarrow \pm 1$ otrzymujemy $[-m^2 + 4s^2] \tilde{P} = 0$ skąd wynika iż niezerowe rozwiązanie powyższego równania w postaci szeregu można znaleźć tylko wtedy gdy $s = \pm \frac{|m|}{2}$

Po to żeby funkcja falowa nie osiągała wartości nieskończonych trzeba przyjąć $s = \frac{|m|}{2}$. Wówczas równanie upraszcza się do postaci

$$(1-\xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(|m|+1)\xi(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + \left[-m^2 + \frac{\beta(1-\xi^2)}{\hbar^2} + |m|(|m|\xi^2 - 1 + \xi^2) \right] \tilde{P} = 0$$

$$(1-\xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(|m|+1)\xi(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + \left[-m^2 + \frac{\beta(1-\xi^2)}{\hbar^2} + m^2 \xi^2 - |m| + \xi^2 |m| \right] \tilde{P} = 0$$

$$(1-\xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(|m|+1)\xi(1-\xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + (1-\xi^2) \left[\frac{\beta}{\hbar^2} - |m| - m^2 \right] \tilde{P} = 0$$

$$(1 - \xi^2)^2 \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(|m| + 1)\xi(1 - \xi^2) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + (1 - \xi^2) \left[\frac{\beta}{\hbar^2} - |m| - m^2 \right] \tilde{P} = 0 \quad / (1 - \xi^2)$$

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \xi^2} - 2(|m| + 1)\xi \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \xi} + \left[\frac{\beta}{\hbar^2} - |m| - m^2 \right] \tilde{P} = 0$$

Rozwiązanie powyższego równania poszukujemy w postaci

$$\tilde{P}(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} p_j \xi^j \quad \text{i po wstawieniu do powyższego równania otrzymujemy}$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ [j(j-1)] p_j \xi^{j-2} - \left[j(j-1) + 2(|m| + 1)j - \frac{\beta}{\hbar^2} + |m| + m^2 \right] p_j \xi^j \right\} = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1)] p_j \xi^{j-2} - \sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j-1) + 2(|m| + 1)j - \frac{\beta}{\hbar^2} + |m| + m^2 \right] p_j \xi^j = 0$$

$$\sum_{j=2}^{\infty} [j(j-1)] p_j \xi^{j-2} - \sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j-1) + 2(|m| + 1)j - \frac{\beta}{\hbar^2} + |m| + m^2 \right] p_j \xi^j = 0$$

$$\sum_{j=2}^{\infty} [j(j-1)] p_j \xi^{j-2} - \sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j-1) + 2(|m|+1)j - \frac{\beta}{\hbar^2} + |m| + m^2 \right] p_j \xi^j = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ [(j+2)(j+1)] p_{j+2} - \left[j(j-1) + 2(|m|+1)j - \frac{\beta}{\hbar^2} + |m| + m^2 \right] p_j \right\} \xi^j = 0$$

Równanie powyższe będzie spełnione wtedy gdy każdy ze współczynników stojących przy wyrazie ξ^j będzie równy zeru dla dowolnego j . Otrzymujemy stąd związek rekurencyjny

$$p_{j+2} = \frac{j(j-1) + 2(|m|+1)j + |m| + m^2 - \frac{\beta}{\hbar^2}}{(j+1)(j+2)} p_j = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1) - \frac{\beta}{\hbar^2}}{(j+1)(j+2)} p_j$$

Powyższy związek wyznacza ogólne rozwiązanie $\tilde{P}(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} p_j \xi^j$ analizowanego równania zależne od stałych dowolnych p_0 i p_1

Widać iż $\frac{p_{j+2}}{p_j} = \frac{(j+|m|)(j+|m|+1) - \frac{\beta}{\hbar^2}}{(j+1)(j+2)} \xrightarrow{j \rightarrow \infty} 1$ a więc szereg $\tilde{P}(\xi)$ jest rozbieżny

i można pokazać iż poszukiwana funkcja własna operatora \hat{L}^2 przyjmowała by nieskończone wartości dla $\xi \rightarrow \pm 1$

Po to żeby tego uniknąć trzeba przyjąć iż dla pewnego $j=k$ mamy $p_j=0$ dla $j>k$ w szczególności $p_{k+2}=0$ co można osiągnąć wówczas gdy

$$(k+|m|)(k+|m|+1) - \frac{\beta}{\hbar^2} = 0$$

W ten sposób z szeregu nieskończonego tworzymy wielomian, przy czym cel osiągniemy jeżeli dodatkowo założymy iż w przypadku gdy k jest liczbą parzystą to wszystkie współczynniki p_j dla j nieparzystych są równe zero, zaś w przypadku gdy k jest liczbą nieparzystą to wszystkie współczynniki p_j dla j parzystych są równe zero.

Warunek $(k + |m|)(k + |m| + 1) - \frac{\beta}{\hbar^2} = 0$ można zapisać w postaci

$$l(l + 1) - \frac{\beta}{\hbar^2} = 0 \quad \text{gdzie} \quad l = k + |m| \quad k \geq 0$$

Wynika stąd iż stała określająca wartości własne operatora \hat{L}^2 jest równa $\beta = \hbar^2 l(l + 1)$

przy czym liczba l może przyjmować następujące wartości $l=0,1,2,3,\dots$ (l może liczbą naturalną łącznie z zerem), przy czym wiadomo iż liczba m określająca wartości własne operatora \hat{L}_z spełniać musi zależność $|m| \leq l$

Funkcje $P(\xi) = P_l^m = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \tilde{P}(\xi)$ zwane stowarzyszonymi funkcjami

Legendre'a spełniają równanie różniczkowe

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial P}{\partial \xi} + \left(l(l + 1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) P = 0$$

Dodatek 4. Uzasadnienie równania i jego rozwiązanie

$$r^2 \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + 2r \frac{dR(r)}{dr} + \left(\frac{Zm_e e^2 r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} + \frac{2m_e r^2 E}{\hbar^2} - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

Rozwiązanie równania Schrödingera niezależnego od czasu (równania własnego dla operatora Hamiltona) $H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

dla atomu jednoelektronowego (wodoru dla $Z=1$) poszukujemy w postaci

$\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R(r)$ gdzie funkcje kuliste $Y_l^m(\theta, \varphi)$ spełniają równanie własne

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$l=0,1,2,3,\dots$$

$$m=-l,-l+1,\dots,l-1,l$$

Określmy efekt działania operatora Hamiltona (hamiltonianu) $\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ na

$$\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R(r)$$

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2m_e} Y_l^m(\theta, \varphi) \hat{p}_r^2 R(r) + \frac{1}{2m_e r^2} R(r) \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2m_e} Y_l^m(\theta, \varphi) \hat{p}_r^2 R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Równanie Schrödingera niezależne od czasu przyjmuje postać

$$\frac{1}{2m_e} Y_l^m(\theta, \varphi) \hat{p}_r^2 R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = ER(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Ponieważ w powyższym równaniu brak jest operatorów zależnych od zmiennych kątowych, które zmieniałyby postać funkcji $Y_l^m(\theta, \varphi)$ to z równania tego wynika bezpośrednio równanie na funkcję $R(r)$

$$\frac{1}{2m_e} \hat{p}_r^2 R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} R(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) = ER(r) \quad \hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Po prostych przekształceniach można je zapisać w postaci

$$r^2 \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + 2r \frac{dR(r)}{dr} + \left(\frac{Zm_e e^2 r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} + \frac{2m_e r^2 E}{\hbar^2} - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

Po wprowadzeniu nowej zmiennej bezwymiarowej $\rho = \frac{r}{a}$ gdzie $a = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_e|E|}}$ oraz oznaczenia $\lambda = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}$ równanie przyjmuje postać

$$\rho^2 \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + 2\rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} + \rho^2 \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R(\rho) = 0$$

a jego asymptotyczne rozwiązanie dla $\rho \rightarrow \infty$ spełniające warunek $R < \infty$ ma postać

$$R(\rho) \approx \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$$

Rozwiązanie pełnego równania przewidujemy w postaci $R(\rho) = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\rho^s L(\rho)$

gdzie $L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j$ jest pewnym szeregiem o którym zakładamy iż $L(\rho=0) \neq 0$ czyli $b_0 \neq 0$

Równanie które musi być spełnione przez ten szereg ma postać

$$\left\{ \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + \rho[2(s+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} + \rho(\lambda - s - 1) + s(s+1) - l(l+1) \right\} L(\rho) = 0 \quad (*)$$

Spełnienie założeń dotyczących szeregu wymaga by $s = l$ lub $s = -(l+1)$

przy czym $R(\rho) = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\rho^s L(\rho)$ pozostaje skończone dla $\rho \rightarrow 0$ tylko gdy $s = l$

Gdy $s = l$ równanie (*) upraszcza się do postaci $\left\{ \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + \rho[2(l+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} + \rho(\lambda - l - 1) \right\} L(\rho) = 0$

$$\left\{ \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + \rho[2(l+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} + \rho(\lambda - l - 1) \right\} L(\rho) = 0$$

Rozwiązania powyższego równania poszukujemy w postaci szeregu potęgowego

$$L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} (b_j j(j-1) \rho^j + 2(l+1) j b_j \rho^j + (\lambda - l - 1 - j) b_j \rho^{j+1}) = 0$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} (j(j-1) + 2(l+1)j) b_j \rho^j + \sum_{j=0}^{\infty} (\lambda - l - 1 - j) b_j \rho^{j+1} = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} ((j+1)j + 2(l+1)(j+1)) b_{j+1} \rho^{j+1} + \sum_{j=0}^{\infty} (\lambda - l - 1 - j) b_j \rho^{j+1} = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [((j+1)j + 2(l+1)(j+1)) b_{j+1} + (\lambda - l - 1 - j) b_j] \rho^{j+1} = 0$$

Równanie powyższe będzie spełnione wówczas gdy równe zero będą współczynniki stojące przy każdym z wyrazów ρ^{j+1} (dla dowolnego $j \geq 0$).

Dostajemy stąd związek rekurencyjny

$$b_{j+1} = \frac{j + (l + 1 - \lambda)}{j(j+1) + 2(j+1)(l+1)} b_j$$

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{j + (l + 1 - \lambda)}{j(j + 1) + 2(j + 1)(l + 1)} \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \frac{1}{j}$$

$$\exp(\rho) = 1 + \rho + \frac{\rho^2}{2!} + \frac{\rho^3}{3!} + \dots$$

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} = \frac{j!}{(j+1)!} = \frac{1}{j+1} \xrightarrow{j \rightarrow \infty} \frac{1}{j}$$

Szereg $L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j \rho^j$ jest rozbieżny dla $\rho \rightarrow \infty$ $L \underset{\rho \rightarrow \infty}{\approx} \exp(\rho)$ i trzeba go urwać na skończonym wyrazie gdyż inaczej funkcja

$R(\rho = r/a) = \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^l L\left(\frac{r}{a}\right)$ nie była by skończona dla $r \rightarrow \infty$.

Możemy przyjąć np. iż $b_j = 0$ dla $j > k$. Wówczas musi zachodzić

$$k + (l + 1 - \lambda) = 0$$

Warunek ten możemy zapisać w postaci

$$\lambda = k + l + 1 = n$$

gdzie wprowadzona liczba n musi być liczbą całkowitą większą od zera gdyż k i l są liczbami całkowitymi takimi iż $k \geq 0$, $l \geq 0$.

Ponadto musi zachodzić $n > l$ bo $k \geq 0$.

Ponieważ $\lambda = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}$ to z warunku $\lambda = n$

wynika wzór na **dozwolone energie elektronu w atomie jednoelektronowym (Z=1 w atomie wodoru)**

$$E = E_n = -|E| = -\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

← Wzór zgodny z modelem Bohra

Wielomiany $L(\rho)$ spełniające równanie $\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} + (n-l-1) \right\} L(\rho) = 0$

to tak zwane stowarzyszone wielomiany Laguerre'a $L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$

Można je określić ze wzoru $L_k^p(\rho) = \frac{d^p L_k(\rho)}{d\rho^p}$ w którym występuje

wielomian Laguerre'a $L_k(\rho) = \exp(\rho) \frac{d^k (\rho^k \exp(-\rho))}{d\rho^k}$

Funkcje $R_{nl}(r) < \infty$ od postaci których zależy funkcje własna operatora Hamiltona odpowiadająca wartości własnej E_n : $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

można zapisać w postaci $R_{nl}(r) = R\left(\rho = \frac{r}{a}\right) = \left(\frac{r}{a}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) L_{n-l}^{2l+1}\left(\frac{r}{a}\right)$ gdzie $a = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_e|E|}}$

$$a = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_e|E|}} \quad |E| = \frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \Rightarrow \frac{r}{a} = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{-promień najmniejszej orbity elektronu w teorii Bohra atomu wodoru}$$

Część zależna od współrzędnej radialnej funkcji falowej

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$L_{n+l}^{2l+1}\left(\rho = \frac{r}{a} = \frac{2Zr}{na_0}\right) \quad \text{-stowarzyszone wielomiany Laguerre'a rzędu } n-l-1$$

N_{nl} -czynnik normujący

Funkcje $R_{nl}(r)$ normuje się najczęściej tak by $\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$

Wówczas
$$N_{nl} = \frac{2Z^{3/2}}{(a_0)^{3/2} n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}$$

Funkcje te spełniają relacje iż $\lim_{r \rightarrow \infty} R_{nl}(r) = 0$