

## Moment pędu

Operator momentu pędu definiujemy jako

$$\hat{\mathbf{L}} \equiv \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

więc składowe  $\hat{\mathbf{L}}$  we współrzędnych kartezjańskich równe są

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

Łatwo wykazać, że składowe momentu pędu spełniają następujący związek komutacyjny

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k, \quad i, j, k, = x, y, z$$

gdzie  $\varepsilon_{ijk}$  jest tensorem całkowicie antysymetrycznym. Ponieważ poszczególne składowe operatora momentu  $\hat{\mathbf{L}}$  pędu nie komutują ze sobą, nie mają więc tych samych funkcji własnych, nie mogą być jednocześnie znane.

Wprowadziwszy operator  $\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$  można pokazać, że

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z$$

co oznacza, że  $\hat{\mathbf{L}}^2$  oraz  $\hat{L}_i$  mają wspólny zbiór funkcji własnych. Zwykle rozpatruje się  $\hat{\mathbf{L}}^2$  oraz  $\hat{L}_z$ , które we współrzędnych sferycznych mają postać

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

## Funkcje własne

Łatwo znaleźć funkcje własne  $\hat{L}_z = -i\hbar \partial / \partial \varphi$  określone równaniem

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi),$$

gdzie  $L_z$  jest wartością własną  $\hat{L}_z$ , a  $\Phi(\varphi)$  funkcja własną, którą natychmiast znajdujemy jako  $\Phi(\varphi) = C e^{i \frac{L_z \varphi}{\hbar}}$ . Należy pamiętać, że  $\varphi$  jest kątem azymutalnym, więc musi zachodzić  $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ . Sprawia to, że

$$L_z = \hbar m, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

## Wykład XI cd.

## Podstawy fizyki kwantowej

A zatem

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

gdzie stała normalizacyjna  $C$  została tak wybrana, że  $\int_0^{2\pi} d\varphi |\Phi(\varphi)|^2 = 1$ .

Znalezienie funkcji własnych  $\hat{L}^2$  jest znacznie trudniejsze. Ograniczymy się tutaj do stwierdzenia, że

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

gdzie funkcje  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  nazywane harmonikami sferycznymi wyrażają się wzorem

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi},$$

w którym  $\varepsilon = (-1)^m$  dla  $m > 0$  i  $\varepsilon = 1$  dla  $m \leq 0$ . Współczynnik normalizacyjny jest tak wybrany, że

$$\int d^2\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1.$$

Harmoniki sferyczne tworzą zbiór funkcji ortonormalnych tzn.

$$\int d^2\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta^{ll'} \delta^{mm'}$$

I są również funkcjami własnymi  $\hat{L}_z$  przy czym

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Pierwszych kilka harmonik wyraża się następująco:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_{20}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} & Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned}$$

## Atom wodoru

Atom wodoru to układ protonu i elektronu związanych siłą Coulomba. Ponieważ mamy do czynienia z układem dwucząstkowym, więc punktem wyjścia jest dwucząstkowe równanie Schrödingera. Zakładając nieobecność sił zewnętrznych, w pierwszym kroku oddzielamy (swobodny) ruch środka masy od ruchu względnego. Pojawia się przy tym masa zredukowana układu proton-elektron:  $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ . Ponieważ  $m_p \gg m_e$ , więc  $\mu \approx m_e$ . Dalej zajmujemy się tylko ruchem względnym. Potencjał Coulomba jest sferycznie symetryczny, tzn. zależy tylko od  $r \equiv |\mathbf{r}|$ . Dokonujemy zatem separacji ruchu radialnego i kątownego stosując zmienne sferyczne. Kątowa część funkcji falowej jest harmoniką sferyczną  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .

## Równanie radialne

Radialna część funkcji falowej  $R(r)$  spełnia wyprowadzone wcześniej równanie

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

gdzie pojawił się przyciągający potencjał Coulomba  $V(r) = -e^2/r$ . Równanie można też zapisać w postaci

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

Wprowadzamy nową zmienną  $\rho = \alpha r$ , gdzie  $\alpha$  jest stałą. Wtedy  $d/dr = \alpha d/d\rho$  i mamy

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2m_e e^2}{\hbar^2 \alpha} \frac{1}{\rho} + \frac{2m_e E}{\hbar^2 \alpha^2} \right) R(\rho) = 0.$$

Stałą  $\alpha$  wybieramy tak, że

$$\frac{2m_e E}{\hbar^2 \alpha^2} = -\frac{1}{4} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{8m_e |E|}}{\hbar} \quad (E < 0).$$

Wprowadzamy też oznaczenie  $\lambda \equiv \frac{2m_e e^2}{\hbar^2 \alpha} = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}$ , dzięki czemu mamy

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

## Wykład XI cd.

## Podstawy fizyki kwantowej

### Duże odległości

Najpierw badamy zachowanie  $R(\rho)$ , gdy  $\rho \rightarrow \infty$ . Wówczas równanie na  $R(\rho)$  przybliżamy:

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0.$$

Znajdujemy dwa rozwiązania  $R(\rho) \sim e^{\pm\rho/2}$ , jednak rozwiązanie ze znakiem plus odrzucamy, gdyż nie dałoby się ono unormować, jest niefizyczne. A więc na dużych odległościach mamy  $R(\rho) \sim e^{-\rho/2}$ .

### Małe odległości

Teraz rozpatrujemy małe odległości, gdy  $\rho \rightarrow 0$ . Zakładamy, że funkcja  $R(\rho)$  ma postać  $R(\rho) \sim \rho^s$ , a wtedy równanie radialne zamienia się w

$$s(s-1)\rho^{s-2} + 2s\rho^{s-2} - l(l+1)\rho^{s-2} + \lambda\rho^{s-1} - \frac{1}{4}\rho^s = 0.$$

Gdy  $\rho \rightarrow 0$ , wiodący wkład dają człony będące najniższą potęgą  $\rho$ . Możemy więc pominąć dwa ostatnie człony powyższego równania, które podzielone przez  $\rho^{s-2}$  daje równanie kwadratowe  $s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0$  na wykładnik  $s$ . Równanie to zapisujemy jako  $s^2 + s - l(l+1) = 0$ . Wyróżnik równania równy jest  $\Delta = 1 + 4l(l+1) = (2l+1)^2$ , a jego dwa rozwiązania to:  $s_1 = (-1 + (2l+1))/2 = l$  oraz  $s_2 = (-1 - (2l+1))/2 = -l-1$ . Ponieważ  $s_2 < 0$ , więc rozwiązanie z tym wykładnikiem byłoby osobliwe dla  $r=0$ . A zatem rozwiązanie równania radialnego ma postać  $R(\rho) \sim \rho^l$ , gdy  $\rho \rightarrow 0$ .

Uwzględniając zachowanie funkcji  $R(\rho)$  na dużych i małych odległościach, ogólne rozwiązanie równania radialnego poszukujemy w postaci  $R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} L(\rho)$ . Równanie na funkcję  $L(\rho)$  wygląda następująco:

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

### Poziomy energii

Dalsza analiza jest zbliżona do tej opisanej w wykładzie o oscylatorze harmonicznym. Funkcję  $L(\rho)$  przedstawimy w postaci szeregu potęgowego i pokazujemy, że prezentuje on funkcję rosnącą jak  $e^\rho$ . Ponieważ czyniłoby to funkcję falową nienormowalną, potęgowy szereg musimy oberwać. Innymi słowy, funkcja  $L(\rho)$  jest wielomianem. Podstawiając wielomian do równania na funkcję  $L(\rho)$ , łatwo możemy wykazać, że  $\lambda$  musi być liczbą naturalną,  $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ . Prowadzi to do skwantowania energii bowiem

## Wykład XI cd.

## Podstawy fizyki kwantowej

$$\lambda = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E_n|}} = n=1,2,3,\dots \Rightarrow E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Jeśli wprowadzić jest stałą Rydberga  $Ry \equiv \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$ , której wartość wynosi 13.6 eV, to

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

co zgadza się z wynikiem otrzymanym w modelu Bohra.

### Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a

Równanie na  $L(\rho)$  z  $\lambda=n$  okazuje się być równaniem na stowarzyszone wielomiany Laguerre'a  $L_q^p(\rho)$  ( $p, q=0,1,2,3,\dots$ ):

$$\left( \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (p+1-\rho) \frac{d}{d\rho} - (q-p) \right) L_q^p(\rho) = 0,$$

gdzie  $p=2l+1$ , a  $q=n+l$ . Stowarzyszone wielomiany Laguerre'a  $L_q^p(\rho)$  są zdefiniowane jako pochodne  $p$ -tego rzędu wielomianów Laguerre'a  $L_q(\rho)$

$$L_q^p(\rho) \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho),$$

$$L_0(\rho) = 1$$

$$L_1(\rho) = 1 - \rho$$

przy czym

$$L_2(\rho) = 1 - 2\rho + \frac{1}{2}\rho^2$$

$$L_q(\rho) = \frac{e^\rho}{q!} \frac{d^q}{d\rho^q} (e^{-\rho} \rho^q).$$

$$L_3(\rho) = 1 - 3\rho + \frac{3}{2}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3$$

### Radialne funkcje falowe

$$R_{nl}(r) = -2 \sqrt{\frac{1}{n^3 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

gdzie  $a_B \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  jest promieniem Bohra,  $\rho \equiv \frac{2}{n a_B} r$ . Funkcje radialne są wzajemnie ortogonalne, a stała normalizacyjna jest tak wybrana, że

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) = \delta^{nn'}.$$

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$$

Pierwsze funkcje radialne:  $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}} \left( 2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}}$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}} \frac{r}{\sqrt{3} a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

### Pełne funkcje falowe atomu wodoru

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

Liczby kwantowe  $n, l, m$  zmieniają się następująco

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

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

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Funkcje falowe tworzą zbiór ortonormalny

$$\int_0^\infty dr r^2 \int d^2\Omega \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) = \delta^{nn'} \delta^{ll'} \delta^{mm'}$$

### Degeneracja poziomów energetycznych

Mówimy, że dany poziom energetyczny nie jest zdegenerowany, jeśli temu poziomowi odpowiada tylko jeden stan. Gdy danemu poziomowi odpowiada kilka stanów, mówimy, że ów poziom energetyczny jest zdegenerowany.

Energię atomu wodoru określa tylko liczba kwantowa  $n$ . Gdy mamy do czynienia z najniższym poziomem energii, wówczas  $n=1$  oraz  $l=m=0$ . Czyli najniższy poziom energii – stan podstawowy – jest niezdegenerowany.

Energii pierwszego stanu wzbudzonego  $n=2$  odpowiadają cztery stany o różnych  $(l, m)$ :  $(0,0)$ ,  $(1,-1)$ ,  $(1,0)$ ,  $(1,1)$ . Czyli pierwszy stan wzbudzony jest czterokrotnie zdegenerowany.

Ogólnie  $n$ -ty stan jest zdegenerowany  $n^2$  krotnie, co wykazujemy sumując stany odpowiadające różnym  $l$  i  $m$  przy zadanym  $n$ . Przy danym  $l$  mamy  $(2l+1)$  możliwych  $m$ . Sumowanie po  $l$  daje:

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