



Rysunek 1: Definicje zmiennych we współrzędnych sferycznych (r, θ, φ)

15 Potencjały sferycznie symetryczne

15.1 Separacja zmiennych

Do tej pory omawialiśmy problemy jednowymiarowe, które służyły nam do ilustracji podstawowych zasad i metod rachunkowych mechaniki kwantowej. Jednakże dopiero rozwiązania trójwymiarowego równania Schrödingera można porównywać z danymi doświadczalnymi. Dopiero na podstawie takich porównań można orzec o sukcesie mechaniki kwantowej w opisie mikroświata.

Siły odpowiedzialne za istnienie atomów, to coulombowskie oddziaływanie jądra z elektronami (jeśli pominąć wzajemne odpychanie elektronów). Potencjał coulombowski ma symetrię sferyczną, dlatego pierwszym krokiem do rozwiązania równania Schrödingera z potencjałem

$$V(\vec{r}) = V(r) \quad (15.1)$$

jest zapisanie operatora Laplace'a we współrzędnych sferycznych (r, θ, φ) :

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (15.2)$$

Aby rozwiązać równanie Schrödingera z potencjałem o symetrii sferycznej wyseparujemy najpierw zależność kątową:

$$\psi(\vec{r}) = u(r) Y(\theta, \varphi). \quad (15.3)$$

Wówczas równanie Schrödingera, po pomnożeniu przez r^2 , daje się zapisać jako:

$$0 = Y(\theta, \varphi) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - r^2 (E - V(r)) \right] u(r) - u(r) \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi). \quad (15.4)$$

Mnożąc stronami przez $2m/\hbar^2$ i dzieląc przez uY otrzymujemy dwa równania

$$\frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (15.5)$$

$$\left[-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - r^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) + \lambda \right] u(r) = 0. \quad (15.6)$$

Równanie (15.5) definiuje operator \hat{L}^2 , który, jak się później okaże, odpowiada operatorowi *momentu pędu* i stałą separacji λ , która jest zarazem wartością własną operatora \hat{L}^2 . Spodziewamy się, mając na uwadze nasze poprzednie doświadczenie z równaniem Schrödingera w jednym wymiarze, że odpowiednio nałożone warunki brzegowe *wymuszają* kwantyzację zarówno λ jak i E .

15.2 Część kątowna równania Schrödingera

Zauważmy, że część kątowna nie zależy od potencjału $V(r)$ i w związku z tym jest identyczna dla wszystkich problemów o symetrii sferycznej. Operator \hat{L}^2 jest operatorem Sturm-Liouville'a i dlatego rozwiązania problemu własnego (15.5) stanowią zupełny układ funkcji. Rozwiązania te znane są pod nazwą *funkcji kulistych* lub *harmonik sferycznych*. Dokładne wyprowadzenie szeregu własności tych funkcji można znaleźć w podręcznikach mechaniki kwantowej lub matematycznych metod fizyki; tu ograniczymy się do przypomnienia podstawowych wzorów, które będą użyteczne w dalszej części wykładu.

15.2.1 Zależność od kąta φ

Aby rozwiązać równanie (15.5) musimy przeprowadzić kolejną separację zmiennych:

$$Y(\theta, \varphi) = P(\theta) \Phi(\varphi). \quad (15.7)$$

Wówczas równanie (15.5) separuje się na dwa niezależne równania:

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) = -\nu \Phi(\varphi), \quad (15.8)$$

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \right] P(\theta) = -\lambda P(\theta), \quad (15.9)$$

gdzie ν jest nową stałą separacji. Rozwiązania równania (15.8) mają postać:

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= A e^{im\varphi} + B e^{-im\varphi}, \text{ dla } \nu = m^2 \neq 0, \\ \Phi(\varphi) &= A + B \varphi, \text{ dla } \nu = m^2 = 0. \end{aligned} \quad (15.10)$$

Aby funkcja Φ była *jednoznaczna* i *ciągła* na odcinku 2π , m musi być liczbą całkowitą, a w przypadku $m = 0$ stała $B = 0$. Stąd funkcje własne unormowane na odcinku od 0 do 2π przyjmują postać

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (15.11)$$

Warto już w tym miejscu zauważyć, że funkcje Φ_m tworzą zupełny układ funkcji własnych na odcinku 0 do 2π :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m^*(\varphi)\Phi_n(\varphi) = \delta_{mn}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\varphi)\Phi_n^*(\varphi') = \delta(\varphi - \varphi'). \quad (15.12)$$

15.2.2 Zależność od kąta θ

Aby rozwiązać równanie (15.9) dla dowolnego $\nu = m^2$, rozważymy przypadek z $m = 0$, a potem pokażemy jak z tego rozwiązania przez wielokrotne różniczkowanie wygenerować rozwiązanie dla dowolnego m . Najpierw jednak wprowadźmy nową zmienną

$$x = \cos \theta. \quad (15.13)$$

W zmiennej x równanie (15.9) przyjmuje postać

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP(x)}{dx} \right] + \left[\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0. \quad (15.14)$$

Warto zauważyć, że miara całkowania w zmiennych sferycznych przyjmuje postać

$$d^3\vec{r} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 dr dx d\varphi.$$

Wielomiany Legendre'a. Choć dla interesujących nas przypadków fizycznych zmienna x zawarta jest w przedziale $-1 \leq x \leq 1$, to równanie (15.14) rozwiążemy przy pomocy technik z dziedziny funkcji zespolonych. Naszym podstawowym żądaniem będzie, aby rozwiązania w *obszarze fizycznym*, t.j. dla rzeczywistych z z odcinka $[-1, 1]$ nie miały żadnych osobliwości. Łatwo przekonać się, że dla $m = 0$ równanie (15.14)

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \lambda P(z) = 0 \quad (15.15)$$

ma regularne punkty osobliwe w punktach $z_0 = \pm 1$. Zatem zgodnie z teorią równań różniczkowych powinniśmy szukać rozwiązania w postaci szeregu potęgowego

$$P(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (z - z_0)^{n+\alpha}. \quad (15.16)$$

Podstawiając powyższy szereg do (15.15) znajdujemy, że

$$\alpha^2 = 0,$$

lub w ogólnym przypadku

$$\alpha^2 = m^2/4. \quad (15.17)$$

Oznacza to, że drugie rozwiązanie równania (15.15) zawiera $\ln(z - z_0)$, a zatem jest rozbieżne w z_0 i musimy go odrzucić. Podobnie dla $m \neq 0$ drugie rozwiązanie jest rozbieżne jak $1/(z - z_0)^{|m|/2}$.

Szereg (15.16) ma promień zbieżności 2, a zatem jeśli – dla ustalenia uwagi – $z_0 = 1$ – to rozwiązanie to byłoby rozbieżne w punkcie $z = -1$. Dlatego, aby uzyskać pełne rozwiązanie w interesującym nas obszarze fizycznym, musimy rozwiązanie to przedłużyć analitycznie do obszaru zawierającego punkt $z = -1$. Oznacza to, że w jakimś pośrednim punkcie, np. w $z = 0$, który leży w obszarze zbieżności rozwiązań wokół $z_0 = 1$ i $z_0 = -1$, szereg (15.16) musimy przedstawić jako kombinację liniową rozwiązania typu (15.16) wokół $z_0 = -1$ oraz drugiego, liniowo niezależnego, rozwiązania zawierającego $\ln(z + 1)$. A to oznacza, że rozwiązanie skończone wokół $z_0 = 1$ zostało przedłużone analitycznie w rozwiązanie nieskończone dla $z = -1$. Takie rozwiązanie musimy jednak odrzucić jako niefizyczne.

Jedynym wyjściem z tej sytuacji, podobnie jak to miało miejsce dla oscylatora harmonicznego, jest takie dobranie stałej λ , aby nieskończony szereg (15.16) urywał się dla pewnego n_{\max} . Wówczas nie mielibyśmy problemów ze zbieżnością szeregu, a otrzymany w ten sposób wielomian byłby dobrym rozwiązaniem w całym obszarze fizycznym.

W praktyce program ten realizuje się szukając rozwiązania w postaci szeregu (15.16) wokół $z_0 = 0$. Podstawiając (15.16) do równania (15.15) otrzymujemy formułę rekurencyjną

$$a_{n+2} = \frac{n(n+1) - \lambda}{(n+1)(n+2)} a_n. \quad (15.18)$$

Widzimy, że rozwiązania wielomianowe otrzymuje się jedynie gdy

$$\lambda = l(l+1), \quad (15.19)$$

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

Ponadto widać, że ze względu na rekurencję, która łączy co drugi wyraz szeregu (15.16), mamy dwa typy rozwiązań: parzyste i nieparzyste. Wyrazy a_0 i a_1 dobieramy tak, aby otrzymane przez nas wielomiany były unormowane w następujący sposób

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_k(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}. \quad (15.20)$$

Tak unormowane wielomiany ortogonalne na odcinku $[-1, 1]$ nazywamy *wielomianami Legendre'a*.

Podamy teraz wygodny wzór, który pozwala wyliczyć wielomian Legendre'a dowolnego stopnia:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (15.21)$$

Kilka najniższych wielomianów Legendre'a ma następującą postać:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1), \quad P_3(x) = \frac{1}{2} (5x^3 - 3x). \quad (15.22)$$

Warto zapamiętać, że wielomiany Legendre'a, dzięki przyjętej normalizacji (15.20) mają na brzegach przedziału fizycznego wartości 1 lub -1 :

$$P_l(1) = 1, \quad P_l(-1) = (-1)^l \quad (15.23)$$

zgodnie z parzystością wielomianu.

Ponieważ wielomiany Legendre'a tworzą zupełny układ funkcji na odcinku $[-1, 1]$, można za ich pomocą przedstawić operator jednostkowy:

$$\frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(x) P_l(x') = \delta(x-x'). \quad (15.24)$$

Na koniec podamy jeszcze, podobnie jak to zrobiliśmy w przypadku wielomianów Hermite'a, funkcję tworzącą dla wielomianów Legendre'a:

$$F(u, x) = \frac{1}{\sqrt{1-2ux+u^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) u^l. \quad (15.25)$$

Aby udowodnić, że występujące w rozwinięciu (15.25) współczynniki $P_l(x)$ są rzeczywiście wielomianami Legendre'a, wystarczy wykazać, że są to wielomiany ortonormalne na odcinku $[-1, 1]$ z normą zgodną z równaniem (15.20). W tym celu pomnożmy dwie funkcje tworzące od różnych zmiennych i scałkujmy po dx :

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx F(u, x) F(v, x) &= \int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-2ux+u^2}} \frac{1}{\sqrt{1-2vx+v^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{uv}} [\ln(1+\sqrt{uv}) - \ln(1-\sqrt{uv})] \\ &= \frac{1}{\sqrt{uv}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+1} [(-1)^k + 1] (\sqrt{uv})^{k+1} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2}{2l+1} (uv)^l, \end{aligned} \quad (15.26)$$

gdzie w ostatnim wzorze podstawiliśmy $k = 2l$. Z kolei, wyliczając tę samą całkę przy użyciu prawej strony wzoru (15.25) otrzymujemy

$$\int_{-1}^1 dx F(u, x) F(v, x) = \sum_{l,k=0}^{\infty} u^l v^k \int_{-1}^1 dx P_l(x) P_k(x). \quad (15.27)$$

Aby prawa strona (15.27) była równa prawej stronie (15.26) musi zachodzić równość (15.20). A zatem współczynniki $P_l(x)$ są rzeczywiście wielomianami Legendre'a.

Stowarzyszone wielomiany Legendre'a. Aby rozwiązać równanie (15.14) dla dowolnego, całkowitego m , zauważmy najpierw, że rozumowanie, które doprowadziło nas do wniosku, że rozwiązaniami dla przypadku $m = 0$ są wielomiany, a nie nieskończone szeregi pozostaje w mocy. A zatem będziemy szukać rozwiązania równania

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP(x)}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0 \quad (15.28)$$

w postaci

$$P(x) = (1-x)^{|m|/2} (1+x)^{|m|/2} R(x) = (1-x^2)^{|m|/2} R(x), \quad (15.29)$$

gdzie zgodnie z równaniem (15.17) wyseparowaliśmy potęgę $(1-x)^{\alpha}$, natomiast $R(x)$ są wielomianami. Podstawiając (15.29) do równania (15.28) otrzymujemy równanie na $R(x)$:

$$(1-x^2) R''(x) - 2(|m|+1)x R'(x) + [l(l+1) - |m|(|m|+1)] R(x) = 0. \quad (15.30)$$

Przypomnijmy teraz równanie na wielomian Legendre'a stopnia l :

$$(1-x^2) P_l''(x) - 2x P_l'(x) + l(l+1) P_l(x) = 0. \quad (15.31)$$

Łatwo się przekonać, że różniczkując $|m|$ -krotnie równanie (15.31) otrzymamy równanie (15.30), przy czym

$$R(x) = \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x). \quad (15.32)$$

Wielomiany $R(x)$ można wyliczyć korzystając z równania (15.21)

$$R(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l. \quad (15.33)$$

Zauważmy, że najwyższa potęga x rozwinięciu wyrażenia $(1-x^2)^l$ wynosi x^{2l} . Zatem każde różniczkowanie dwumianu $(1-x^2)^l$ powyżej $2l$ -tego daje zero. Wynika stąd, że:

$$|m| \leq l, \quad (15.34)$$

czyli, że dla danego l , m może przyjmować $2l+1$ wartości:

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \quad (15.35)$$

Pełne rozwiązania równania (15.28) nazywamy *stowarzyszonymi wielomianami Legendre'a* (choć tak na prawdę dla nieparzystych m zawierają one pierwiastek z $(1-x^2)$) i oznaczamy jako $P_l^{|m|}(x)$:

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{(1-x^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l. \quad (15.36)$$

Funkcje te są znormalizowane w następujący sposób

$$\int_{-1}^1 dx \left[P_l^{|m|}(x) \right]^2 = \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \frac{2}{2l+1}. \quad (15.37)$$

15.2.3 Funkcje kuliste

Spróbujmy podsumować naszą dotychczasową dyskusję dotyczącą zależności kątowej rozwiązań równania Schrödingera z potencjałem o symetrii sferycznej. Rozwiązaniami równania (15.5) są funkcje $Y_l^m(\theta, \varphi)$ przyjmujące postać:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \epsilon_m \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (15.38)$$

gdzie faza $\epsilon_m = (-)^m$ dla $m > 0$ i $\epsilon_m = 1$ dla $m \leq 0$. Warto wspomnieć, że istnieją w literaturze inne wybory faz funkcji kulistych (np. Landau, Lifszyc).

Jednak najważniejszym wynikiem naszej dotychczasowej dyskusji jest nie tyle wzór (15.38), co zakres zmienności indeksów l i m dany przez równania (??) i (15.35):

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

Oznacza to, że wartości własne operatora momentu pędu są skwantowane, podobnie jak wartości własne \hat{L}_z , których spektrum jest ograniczone przez relację (15.34). Funkcje kuliste, będące funkcjami własnymi \hat{L}^2 i \hat{L}_z układają się w *multiplety* o określonym l . Podajmy przykładowo kilka pierwszych funkcji kulistych:

$$\begin{aligned} l = 0 & \quad Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ l = 1 & \quad \begin{cases} Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\ Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \end{cases} \\ l = 2 & \quad \begin{cases} Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ Y_2^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{cases} \end{aligned} \quad (15.39)$$

15.3 Część radialna równania Schrödingera

Radialne równanie Schrödingera (15.6), po zdiagonalizowaniu \hat{L}^2 przyjmuje postać

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) - E) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0. \quad (15.40)$$

Warto go przepisać podstawiając za $u(r) = \chi(r)/r$. W tym celu wyliczmy

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r\chi' - \chi) = \frac{1}{r} \chi'', \quad (15.41)$$

gdzie w ostatnim kroku skasował się człon zawierający pierwszą pochodną χ . Ostatecznie, po przemnożeniu przez $\hbar^2/2m$ równanie radialne przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi(r) = E \chi(r). \quad (15.42)$$

Zatem ruch radialny przypomina ruch jednowymiarowy w zmodyfikowanym potencjale

$$V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (15.43)$$

Człon proporcjonalny do $l(l+1)$ nazywa się *barierą centryfugalną*. Znika ona tylko dla stanów o zerowym momencie pędu.

Kształt radialnej funkcji falowej i wartości energii E zależą od konkretnego potencjału i będą omówione w jednym z następnych rozdziałów.