

## 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 rozwiązanie 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  $(r, \theta, \varphi)$ :

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

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  $\lambda$ , 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  $\lambda$  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 $\varphi$

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  $\nu$  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  $\Phi$  była *jednoznaczna* i *ciągła* na odcinku  $2\pi$ ,  $m$  musi być liczbą całkowitą, a w przypadku  $m = 0$  stała  $B = 0$ . Stąd funkcje własne unormowane na odcinku od 0 do  $2\pi$  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  $\Phi_m$  tworzą zupełny układ funkcji własnych na odcinku 0 do  $2\pi$ :

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

### 15.2.2 Zależność od kąta $\theta$

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 нефизyczne.

Jedynym wyjściem z tej sytuacji, podobnie jak to miało miejsce dla oscylatora harmonicznego, jest takie dobranie stałej  $\lambda$ , 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 scałkujemy po  $dx$ :

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

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

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

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

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

w postaci

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

gdzie zgodnie z równaniem (15.17) wyseparowaliśmy potęgę  $(1-z_0)^\alpha$ , natomiast  $R(x)$  są wielomianami. Podstawiając (15.29) do równania (15.28) otrzymujemy równanie na  $R(x)$ :

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

Przypomnijmy teraz równanie na wielomian Legendre'a stopnia  $l$ :

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

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  $x$  rozwinięcia 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 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:

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

### 15.3 Część radialna równania Schrödingera

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

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

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

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

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

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

Zatem ruch radialny przypomina ruch jednowymiarowy w zmodyfikowanym potencjale

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

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 następujących rozdziałów.