

Kvantni model vodikovega atoma

Imejmo sedaj jedro z vrstnim številom Z in maso m_j . Jedro ima naboj Ze_0 . V okolici jedra se giblje elektron. Potencial, ki deluje na elektron, je enak

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Izračunali bi radi stacionarna stanja, zato moramo rešiti stacionarno Schrödingerjevo enačbo

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z).$$

Hamiltonov operator ima za gibanje elektrona okoli jedra naslednjo obliko

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

In stacionarna Schrödingerjeva enačba v kartezičnem koordinatnem sistemu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi.$$

Ta oblika enačbe v tem koordinatnem sistemu ni natančno rešljiva. Elektron se giblje okoli točke (jedra) zato je bolje preiti na sferične koordinate, za katere velja

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

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\vartheta$$

Schrödingerjevo enačbo v teh koordinatah zapišemo v naslednji obliki

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi.$$

Enačbo pomnožimo z $(-2mr^2)$ in delimo s \hbar^2 in dobimo

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{mrZe_0^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \psi + \frac{2mr^2 E}{\hbar^2} \psi = 0$$

Sedaj uvedemo novi spremenljivki

$$x = \frac{mrZe_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{Zr}{a_0}$$

$$\frac{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 E}{mZ^2 e_0^4} = e$$

a_0 je Bohrov radij oziroma atomska enota razdalje. Sedaj dobimo

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + 2x\psi + x^2 e \psi = 0$$

Pri reševanju si pomagamo s postopkom ločitve spremenljivk, uporabimo nastavek

$$\psi(x, \vartheta, \varphi) = R(x)Y(\vartheta, \varphi)$$

dobimo

$$Y \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial R}{\partial x} \right) + R \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + R \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + 2xRY + x^2 eRY = 0$$

Celo enačbo sedaj delimo z valovno funkcijo in dobimo

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial R}{\partial x} \right) + \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + 2x + x^2 e = 0$$

Člene, ki vsebujejo kote, nesemo na eno stran in imamo naslednjo obliko enačbe

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial R}{\partial x} \right) + 2x + x^2 e = - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2}$$

V tej enačbi je desna stran odvisna le od spremenljivke x , leva pa le od obeh kotov. Ti dve strani sta lahko enaki le v primeru, ko sta obe enaki isti konstanti. Poglejmo si sedaj samo levo stran

$$- \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{Y} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = a$$

Konstanto a imenujemo separacijska konstanta. Enačbo pomnožimo s funkcijo Y .

$$- \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = aY$$

Za desno stran pa velja, da je sorazmerna operatorju kvadrata vrtilne količine

$$- \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y$$

Enačba za kotni del funkcije je enačba za lastne vrednosti operatorja kvadrata vrtilne količine. Rešitve so krogelne funkcije Y_{lm} , lastne vrednosti pa $a = l(l+1)$. l je lahko nenegativno celo število, m pa celo število med $-l$ in l . Sedaj napišemo še enačbo za krajevni del, ki ima obliko

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial R}{\partial x} \right) + 2x + x^2 e = l(l+1)$$

Enačbo pomnožimo s funkcijo R in vse nesemo na eno stran

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial R}{\partial x} \right) + 2xR + x^2 eR - l(l+1)R = 0$$

Sedaj izračunamo odvod prvega dela

$$x^2 \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + 2x \frac{\partial R}{\partial x} + 2xR + x^2 eR - l(l+1)R = 0$$

Nato celo enačbo delimo z x^2

$$\frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{2}{x} R + eR - \frac{l(l+1)R}{x^2} = 0$$

Rešitev te enačbe ni enostavna. Najprej si pogledjmo, kakšna je rešitev pri velikih vrednostih x . Na tem področju so drugi, tretji in peti člen enačbe mnogo manjši od preostalih, zato jih zanemarimo in dobimo asimptotsko enačbo

$$\frac{\partial^2 R_\infty}{\partial x^2} + eR_\infty = 0$$

ki ima rešitev

$$R_\infty = A \exp(-i\sqrt{e}x) + B \exp(i\sqrt{e}x)$$

Pri rešitvi nas zanimajo le vezana stanja elektrona. Ta stanja imajo negativno energijo $e = -|e|$ in asimptotska rešitve ima obliko

$$R_\infty = A \exp(\sqrt{|e|x}) + B \exp(-\sqrt{|e|x})$$

Ker je prvi člen velik pri velikih razdaljah, mora biti konstanta A enaka 0, saj je delec vezan na jedru in se nahaja okoli jedra. Asimptotski del se poenostavi na

$$R_\infty = B \exp(-\sqrt{|e|x})$$

Za celotno rešitev radialne funkcije sedaj uporabimo nastavek

$$R = R_\infty R_s = B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s$$

in ga vstavimo v enačbo za krajevni del

$$\begin{aligned} |e| B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s - 2\sqrt{|e|} B \exp(-\sqrt{|e|x}) \frac{\partial R_s}{\partial x} + B \exp(-\sqrt{|e|x}) \frac{\partial^2 R_s}{\partial x^2} \\ - \frac{2}{x} \sqrt{|e|} B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s + \frac{2}{x} B \exp(-\sqrt{|e|x}) \frac{\partial R_s}{\partial x} + \frac{2}{x} B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s \\ - |e| B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s - \frac{l(l+1) B \exp(-\sqrt{|e|x}) R_s}{x^2} = 0 \end{aligned}$$

Celo enačbo sedaj delimo z $B \exp(-\sqrt{|e|x})$ in dobimo

$$|e| R_s - 2\sqrt{|e|} \frac{\partial R_s}{\partial x} + \frac{\partial^2 R_s}{\partial x^2} - \frac{2}{x} \sqrt{|e|} R_s + \frac{2}{x} \frac{\partial R_s}{\partial x} + \frac{2}{x} R_s - |e| R_s - \frac{l(l+1) R_s}{x^2} = 0$$

Odštejemo še prvi in sedmi člen ter zamenjamo vrstni red členov

$$\frac{\partial^2 R_s}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial R_s}{\partial x} - 2\sqrt{|e|} \frac{\partial R_s}{\partial x} - \frac{2}{x} \sqrt{|e|} R_s + \frac{2}{x} R_s - \frac{l(l+1)R_s}{x^2} = 0$$

Sedaj si pogledjmo še odvisnost pri majhnih x -ih. Uporabimo nastavek za asimptotsko vrednost pri majhnih x v obliki

$$R_{s0} = x^k$$

Ko to vstavimo v enačbo, dobimo

$$k(k-1)x^{k-2} + 2kx^{k-2} - 2\sqrt{|e|} kx^{k-1} - 2\sqrt{|e|} x^{k-1} + 2x^{k-1} - l(l+1)x^{k-2} = 0$$

Najmanjši členi v enačbi imajo eksponent $k-2$, vse ostale zanemarimo

$$k(k-1)x^{k-2} + 2kx^{k-2} - l(l+1)x^{k-2} = 0$$

Enačba nam določa k in ima dve rešitvi

$$k_1 = l$$

$$k_2 = -l - 1$$

Fizikalno smiselna je le prva rešitev. Sedaj uporabimo nastavek

$$R_s = x^l u(x)$$

To vstavimo v enačbo za R_s in sedaj imamo

$$l(l-1)x^{l-2}u + 2lx^{l-1}u' + x^l u'' + 2x^{l-1}u' + 2lx^{l-2}u - 2\sqrt{|e|} x^l u' - 2\sqrt{|e|} lx^{l-1}u - 2\sqrt{|e|} x^{l-1}u + 2x^{l-1}u - l(l+1)x^{l-2}u = 0$$

Ko enačbo okrajšamo, dobimo

$$2lx^{l-1}u' + x^l u'' + 2x^{l-1}u' + -2\sqrt{|e|} x^l u' - 2\sqrt{|e|} lx^{l-1}u - 2\sqrt{|e|} x^{l-1}u + 2x^{l-1}u = 0$$

Enačbo sedaj delimo z x^{l-1}

$$xu'' + (2l + 2 - 2\sqrt{|e|x})u' + (2 - 2\sqrt{|e|} - 2\sqrt{|e|}l)u = 0$$

Zopet uvedemo novo spremenljivko

$$z = 2\sqrt{|e|x}$$

in enačba se poenostavi na

$$z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + (2l + 2 - z) \frac{\partial u}{\partial z} + \left(\frac{1}{\sqrt{|e|}} - 1 - l \right) u = 0$$

Dobljena enačba je ena izmed možnih oblik Kummerjeve diferencialne enačbe, ki ima splošno obliko

$$z \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + (b - z) \frac{\partial w}{\partial z} - aw = 0$$

rešitve pa so Kummerjeve funkcije

$$w(z) = M(a, b, z)$$

V našem primeru je rešitev

$$u(z) = M\left(l + 1 - \frac{1}{\sqrt{|e|}}, 2l + 2, z\right)$$

Ker mora predstavljati naša rešitev vezano stanje, mora biti valovna funkcija v kvadratu integrabilna, to pa je možno le v primeru, če je prvi argument Kummerjeve funkcije ni pozitivno celo število.

$$l + 1 - \frac{1}{\sqrt{|e|}} = -n_r; n_r \in \mathbb{N} + \{0\}$$

Ta enačba nam sedaj določa energijo in vrednosti števila l . V zgornji enačbi sta l in n_r naravna števila, enačba pa je rešljiva le v primeru, ko je tudi $\frac{1}{\sqrt{|e|}}$ naravno število. To sedaj zapišemo kot

$$\frac{1}{\sqrt{|e|}} = n$$

Za energijo dobimo

$$e = -\frac{1}{n^2}$$

Za število l pa mora veljati, da je

$$l + 1 - n \leq 0$$

Od tod dobimo, da je

$$l \leq n - 1$$

V tem primeru se diferencialna enačba poenostavi na posplošeno Laguerrovo diferencialno enačbo

$$z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + (\alpha + 1 - z) \frac{\partial u}{\partial z} + nu = 0$$

katere rešitve so posplošeni Laguerrovi polinomi $L_n^\alpha(z)$.

V našem primeru imamo enačbo

$$z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + (2l + 2 - z) \frac{\partial u}{\partial z} + (n - 1 - l)u = 0$$

in rešitev

$$u_{nl}(z) = L_{n-l-1}^{2l+1}(z)$$

Velja še

$$z = 2\sqrt{|e|}x = \frac{2x}{n}$$

Za radialni del valovne funkcije dobimo

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

oziroma

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)$$

A_{nl} je normalizacijska konstanta, ki jo določimo tako, da je

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

$$\int_0^\infty (R_{nl}(r))^2 r^2 dr = \int_0^\infty (A_{nl})^2 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^{2l} \left(L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)\right)^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{na_0}\right) r^2 dr = 1$$

Uvedemo novo spremenljivko

$$\frac{2Zr}{na_0} = y$$

in integral se poenostavi na

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (A_{nl})^2 \left(\frac{ny}{2}\right)^{2l} \left(L_{n-l-1}^{2l+1}(y)\right)^2 \exp(-y) \left(\frac{na_0 y}{2Z}\right)^2 \frac{na_0}{2Z} dy \\ = (A_{nl})^2 \left(\frac{n}{2}\right)^{2l} \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty y^{2l+2} \left(L_{n-l-1}^{2l+1}(y)\right)^2 \exp(-y) dy \end{aligned}$$

Naslednji integral ima vrednost

$$\int_0^{\infty} y^{2l+2} \left(L_{n-l-1}^{2l+1}(y) \right)^2 \exp(-y) dy = \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} 2n$$

in dobimo

$$\int_0^{\infty} (R_{nl}(r))^2 r^2 dr = (A_{nl})^2 \left(\frac{n}{2} \right)^{2l} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} 2n = 1$$

ter za integracijsko konstanto

$$A_{nl} = \left(\frac{2}{n} \right)^l \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}}$$

in normirani radialni del valovne funkcije zapišemo

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

V tabeli 1 je napisanih prvih nekaj radialnih delov valovnih funkcij za vodikov atom ($Z = 1$).

Tabela 1: Radialni deli valovnih funkcij.

| n | l | $R_{nl}(r)$ |
|-----|-----|---|
| 1 | 0 | $R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ |
| 2 | 0 | $R_{20}(r) = 2 \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$ |
| 2 | 1 | $R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$ |
| 3 | 0 | $R_{30}(r) = 2 \left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2r^2}{27a_0^2} - \frac{2r}{3a_0} + 1 \right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |
| 3 | 1 | $R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) \left(1 - \frac{r}{6a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |
| 3 | 2 | $R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{1}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$ |

Upoštevali smo naslednje zveze za Laguerrove polinome

$$L_0^\alpha(z) = 1$$

$$L_1^\alpha(z) = -z + \alpha + 1$$

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

Če sedaj povzamemo, je rešitev stacionarne Schrödingerjeve enačbe valovna funkcija

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

ki je odvisna od treh kvantnih števil, ker se delec giblje v prostoru in ima tri prostostne stopnje. Kvantno število n imenujemo glavno kvantno število in lahko zavzame katerokoli naravno število. Določa nam celotno energijo stanja

$$E_{nlm} = -\frac{mZ^2 e_0^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \approx -\frac{13,6 \text{ eV} Z^2}{n^2}$$

Pove nam tudi, kako blizu jedra se nahaja elektron. Manjše je glavno kvantno število, bližje jedra se nahaja elektron. Za glavno kvantno število rečemo tudi, da na določa lupino elektrona. Kvantno število l imenujemo stransko oziroma orbitalno kvantno število in nam določa kvadrat vrtilne količine stanja

$$\widehat{L}^2 \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = l(l + 1) \hbar^2 \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$$

To kvantno število nam določa tudi v katero smer v prostoru je usmerjena valovna funkcija. Kvantno število l je lahko 0 ali naravno število, vedno pa mora biti manjše od glavnega kvantnega števila n .

$$l < n$$

Stanja kvantnega števila l poimenujemo tudi s črkami kot (0=s, 1=p, 2=d, 3=f, 4=g, ...). Rečemo tudi, da nam stransko število določa podlupino oziroma podnivo elektrona. Kvantno število m imenujemo magnetno kvantno število in nam določa projekcijo vrtilne količine v smeri koordinatne osi z . Pove pa nam tudi, v katero smer je valovna funkcija usmerjena.

$$\widehat{L}_z \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = m \hbar \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$$

Magnetno kvantno število lahko zavzame celoštevilske vrednosti med $-l$ in l

$$-l \leq m \leq l$$

Magnetno število ima pri orbitalnem kvantnem številu l lahko $2l + 1$ različnih vrednosti, stransko pa pri danem glavnem številu $n - 1$ različnih vrednosti. Skupaj imamo pri glavnem številu n^2 stanj z isto energijo, kar pomeni, da je degeneracija n -tega nivoja n^2 . Vidimo, da pri vodikovemu atomu lahko istočasno poznamo celotno energijo, kvadrat vrtilne količine in projekcijo vrtilne količine, saj omenjeni operatorju med seboj komutirajo. Istočasno imajo omenjeni operatorji tudi enako lastno funkcijo. V tabeli 2 je predstavljenih prvih nekaj stanj.

Tabela 1: Prvih nekaj energij in valovnih funkcij.

| n | l | m | Ime funkcije | $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ |
|-----|-----|-----|------------------------------|--|
| 1 | 0 | 0 | 1s | $R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi)$ |
| 2 | 0 | 0 | 2s | $R_{20}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi)$ |
| 2 | 1 | 0 | $2p_z$ | $R_{21}(r)Y_{10}(\vartheta, \varphi)$ |
| 2 | 1 | 1 | Kombinacija $2p_x$ in $2p_y$ | $R_{21}(r)Y_{11}(\vartheta, \varphi)$ |
| 2 | 1 | -1 | Kombinacija $2p_x$ in $2p_y$ | $R_{21}(r)Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)$ |
| 3 | 0 | 0 | 3s | $R_{30}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi)$ |
| 3 | 1 | 0 | $3p_z$ | $R_{31}(r)Y_{10}(\vartheta, \varphi)$ |
| 3 | 1 | 1 | Kombinacija $3p_x$ in $3p_y$ | $R_{31}(r)Y_{11}(\vartheta, \varphi)$ |
| 3 | 1 | -1 | Kombinacija $3p_x$ in $3p_y$ | $R_{31}(r)Y_{1-1}(\vartheta, \varphi)$ |

Valovno funkcijo elektrona zapišemo kot produkt radialnega in sfernega dela

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

Radialni del je odvisen od glavnega in stranskega kvantnega števila in ima $n - l - 1$ ničel med 0 in ∞ . Sferni del valovne funkcije pa je odvisen od stranskega in magnetnega kvantnega števila. Valovne funkcije ne moremo meriti ali si jo fizikalno predstavljati, tako da moramo z valovno funkcijo izračunati verjetnostno gostoto elektrona oziroma kar številčno gostoto elektrona. To naredimo tako, da izračunamo kvadrat absolutne vrednosti valovne funkcije

$$\rho_{nlm} = |\psi_{nlm}|^2 = \psi_{nlm}^* \psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}^* R_{nl} Y_{lm} = R_{nl}^2 |Y_{lm}|^2$$

Upoštevali smo, da je radialni del valovne funkcije realna funkcija. Gostota je odvisna od oddaljenosti od jedra r in od polarnega kota ϑ , neodvisna pa je od azimutnega kota φ , saj pri računanju $|Y_{lm}|^2$ ta odvisnost izgine. Rečemo, da je verjetnostna gostota osno simetrična. Verjetnost, da najdemo elektron v volumnu V_1 , dobimo tako, da izračunamo integral po celotnem volumnu

$$p(V_1) = \int_{V_1} \rho_{nlm} dV$$

Volumski element dV je v sferičnih koordinatah enak

$$dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Valovne funkcije ψ_{nlm} so ortonormirane, kar pomeni, da za njih velja

$$\langle \psi_{n'l'm'} | \psi_{nlm} \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

To pomeni, da je integral dveh funkcij enak 0, če se razlikujeta v vsaj enem kvantnem številu. Integral lahko zapišemo tudi kot

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{n'l'} Y_{l'm'}^* R_{nl} Y_{lm} r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = \int_0^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Kjer je prvi del

$$\int_0^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^2 dr = \delta_{n'n} \delta_{l'l}$$

pogoj za ortogonalnost radialnega dela valovne funkcije, drugi del

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

pa pogoj za ortogonalnost sfernega dela valovne funkcije. Če pri računanju verjetnosti izračunamo integral po obeh kotih

$$p(V_1) = \int_{V_1} \rho_{nlm} dV = \int \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{nl}^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Za katerega velja

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = 1$$

Nam ostane še integral po radiju

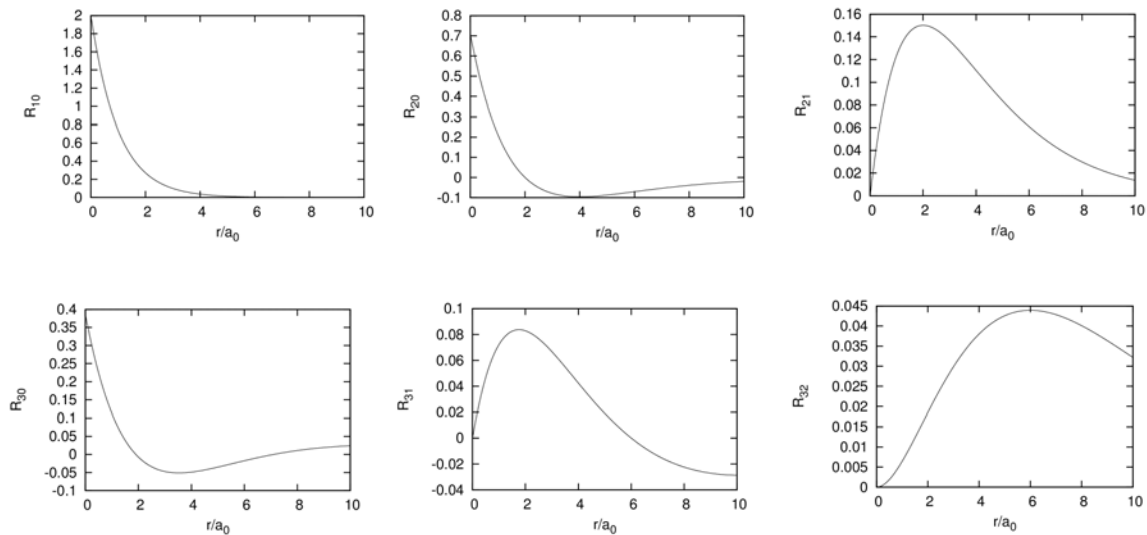
$$p(V_1) = \int R_{nl}^2 r^2 dr$$

Integrandu rečemo radialna verjetnostna gostota, oziroma porazdelitev elektrona po različnih oddaljenostih od jedra.

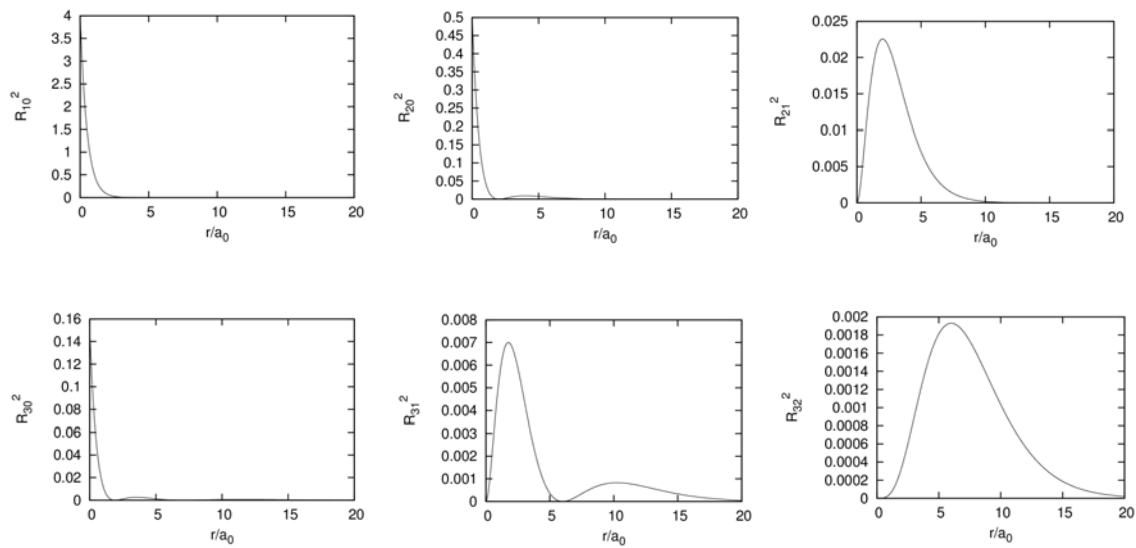
$$\frac{dw}{dr} = R_{nl}^2 r^2 = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}|^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

V primeru, ko je valovna funkcija sferno simetrična, je to kar količina, ki je v vseh smereh enaka, če pa je valovna funkcija odvisna od orientacije, je to povprečna radialna verjetnostna gostota. Na sliki 1 so prikazani radialni deli valovnih funkcij, na sliki 2 kvadrat radialnih verjetnostih funkcij in na sliki 3 povprečna radialna verjetnostna gostota.

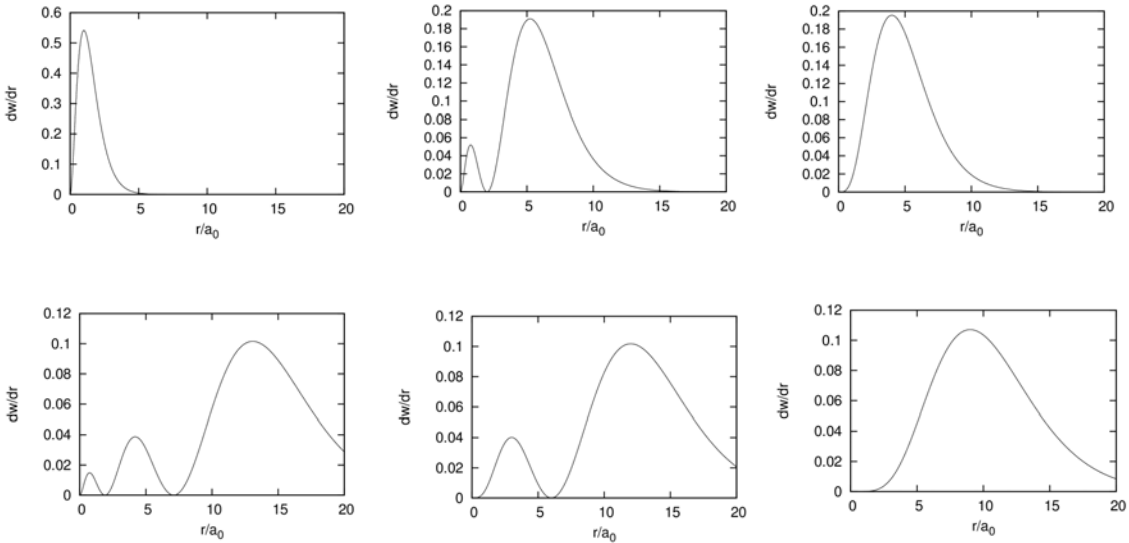
V kemiji se za valovno funkcijo uporablja ime orbitala. Grafično orbitale navadno predstavljamo kot prostor, v katerem je verjetnost nahajanja elektrona 95%. Orbitala pa ni nujno valovna funkcija, lahko je tudi linearna kombinacija valovnih funkcij, kot pri orbitali $2p_x$.



Slika 1: Odvisnost radialnega dela valovne funkcije od radija.



Slika 2: Odvisnost kvadrata radialnega dela valovne funkcije od radija.



Slika 3: Odvisnost radialne verjetnostne gostote od radija za $n \leq 3$.

Poglejmo si sedaj vodikov atom z elektronom v osnovnem stanju. To je stanju z najnižjo energijo. Elektron ima najnižjo energijo, ko je glavno kvantno število enako 1. Takrat je energija enaka

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Ko je glavno kvantno število enako 1, je lahko stransko samo 0 in magnetno tudi nič. To pomeni, da ima elektron v osnovnem stanju kvantna števila enaka $n = 1, l = 0, m = 0$. Stanje imenujemo tudi 1s. Ker je orbitalno kvantno število enako nič pomeni, da valovna funkcija ni usmerjena, se pravi je sferno simetrična. Vrtilna količina pa je enaka 0, kar se ujema z eksperimentom. Celotno valovno funkcijo zapišemo kot

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = R_{10}(r)Y_{00}(\vartheta, \varphi)$$

sedaj upoštevamo

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

in

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

ter dobimo celotno valovno funkcijo

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Verjetnostna gostota pa je enaka

$$\rho_{100} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

ter radialna verjetnostna gostota

$$\frac{dw}{dr} = \frac{4}{a_0} \exp(-2)$$

Iz Slike 3 vidimo, da ima radialna verjetnostna gostota maksimum. Izračunamo ga tako, da pogledamo, kje je odvod radialne gostote po radiju enak 0

$$\frac{dw'}{dr} = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2r \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) - r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \frac{2}{a_0}\right) = 0$$

Sedaj izraz razstavimo in dobimo

$$8 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) = 0$$

Izraz je enak 0 pri

$$r = 0$$

$$r = \infty$$

$$r = a_0$$

Pri prvih dveh vrednostih ima radialna verjetnostna gostota minimum (je enaka 0), pri $r = a_0$ pa je radialna verjetnostna gostota največja in je enaka $\frac{4}{a_0} \exp(-2)$. Tej razdalji pravimo tudi najverjetnejši radij, ki pa ni enak povprečnemu radiju. Povprečni radij izračunamo kot

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{10}^2 |Y_{00}|^2 r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Integrale po kotih lahko izračunamo in dobimo 1, ostane nam le integral po radiju

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty R_{10}^2 r^3 dr = \int_0^\infty 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^3 dr = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^3 dr$$

Dobljeni integral izračunamo s pomočjo izraza za gama funkcijo

$$\int_0^\infty \exp(-ax) x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

in za povprečni radij dobimo

$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \frac{3!}{\left(\frac{2}{a_0} \right)^{3+1}} = \frac{3}{2} a_0$$

Povprečna vrednost kvadrata razdalje je

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty R_{10}^2 r^4 dr = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \frac{4!}{\left(\frac{2}{a_0} \right)^{4+1}} = 3a_0^2$$

Nedoločenost oddaljenosti od jedra je enaka

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} = \sqrt{3a_0^2 - \frac{9}{4}a_0^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$$

Sedaj izračunajmo še povprečno vrednost vseh komponent gibalne količine. Zaradi simetrije pričakujemo, da so te vrednosti kar enake 0. Pričakovano verjetnost operatorja gibalne količine v smeri x izračunamo kot

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{10} Y_{00}^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} R_{10} Y_{00}) r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Odvod izračunamo kot

$$\frac{\partial}{\partial x} R_{10} = \frac{\partial R_{10}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x}$$

upoštevamo še

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

in

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} = \sin\vartheta \cos\varphi$$

ter dobimo za povprečno vrednost gibalne količine v smeri x naslednji izraz

$$\langle \hat{p}_x \rangle = -i\hbar \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{10} \frac{\partial R_{10}}{\partial r} \frac{1}{4\pi} \sin\vartheta \cos\varphi r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Ta integral lahko izračunamo kot

$$\langle \hat{p}_x \rangle = -i\hbar \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty R_{10} \frac{\partial R_{10}}{\partial r} r^2 dr \int_0^\pi \sin\vartheta \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \cos\varphi d\varphi$$

Zadnji integral je enak 0, tako da je cel produkt tudi enak nič in tako tudi $\langle \widehat{p}_x \rangle$. Po istem postopku pokažemo, da sta tudi $\langle \widehat{p}_y \rangle$ in $\langle \widehat{p}_z \rangle$ enaki 0. Sedaj izračunajmo še pričakovano vrednost za kvadrat gibalne količine. Operator kvadrata gibalne količine ima obliko

$$\widehat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

in integral

$$\langle \widehat{p}^2 \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{10} Y_{00}^* (-\hbar^2 \nabla^2 R_{10} Y_{00}) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Valovna funkcija $R_{10} Y_{00}$ ni odvisna od kotov, tako da so vsi odvodi po kotih enaki 0 in dobimo za

$$\nabla^2 R_{10} Y_{00} = \frac{Y_{00}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{10}}{\partial r} \right)$$

Integral lahko integriramo po kotih

$$\langle \widehat{p}^2 \rangle = -\hbar^2 \int_0^\infty R_{10} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{10}}{\partial r} \right) dr$$

Odvod je enak

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{10}}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{2r^2}{a_0} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right) = -\frac{2}{a_0} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2r - \frac{r^2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

To vstavimo v integral

$$\langle \widehat{p}^2 \rangle = \hbar^2 \int_0^\infty 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^4 \left(2r - \frac{r^2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^4 \hbar^2 \int_0^\infty \left(2r - \frac{r^2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr$$

Integral izračunamo s pomočjo izraza za gama funkcijo in dobimo

$$\langle \widehat{p}^2 \rangle = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^4 \hbar^2 \left(2 \frac{1!}{\left(\frac{2}{a_0} \right)^{1+1}} - \frac{1}{a_0} \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0} \right)^{2+1}} \right) = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^4 \hbar^2 \frac{a_0^2}{4} = \frac{\hbar^2}{a_0^2}$$

Nedoločenost gibalne količine pa je

$$\Delta p = \sqrt{\langle \widehat{p}^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{a_0^2} - 0} = \frac{\hbar}{a_0}$$

Produkt nedoločenosti pa je

$$\Delta r \Delta p = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \frac{\hbar}{a_0} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

kar je več od najmanjše vrednosti, ki jo še dopušča Heisenbergova neenakost. Povprečna kinetična energija je enaka

$$\langle \widehat{W}_k \rangle = \langle \frac{\widehat{p}^2}{2m} \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{me_0^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

Povprečno potencialno energijo izračunamo kot

$$\langle \widehat{V} \rangle = \langle -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rangle = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \frac{1}{r} \rangle$$

Potrebujemo še povprečno vrednost recipročne razdalje

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \int_0^\infty R_{10}^2 r dr = \int_0^\infty 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r dr = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \frac{1!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^{1+1}} = \frac{1}{a_0}$$

To vstavimo v izraz za potencialno energijo in dobimo

$$\langle \widehat{V} \rangle = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} = -\frac{me_0^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = -27,2 \text{ eV}$$

Povprečna potencialna in kinetična energija skupaj sta enaki celotni energiji

$$E_1 = \langle \widehat{W}_k \rangle + \langle \widehat{V} \rangle = -13,6 \text{ eV}$$

Izračunajmo sedaj še, kolikšna je verjetnost, da najdemo elektron pri razdaljah manjših od neke razdalje r_c

$$p(r < r_c) = \int_0^{r_c} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{10}^2 |Y_{00}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{r_c} R_{10}^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr$$

Nedoločen integral izračunamo z metodo *per partes*

$$\int \exp(ax) x^2 dx = \exp(ax) \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right)$$

in za verjetnost dobimo

$$p(r < r_c) = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \left(-\frac{a_0 r^2}{2} - \frac{a_0^2 r}{2} - \frac{a_0^3}{4} \right) \right) \Big|_0^{r_c} = \left(\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \left(-\frac{2r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0} - 1 \right) \right) \Big|_0^{r_c}$$

$$p(r < r_c) = 1 - \exp\left(-\frac{2r_c}{a_0}\right) \left(\frac{2r_c^2}{a_0^2} + \frac{2r_c}{a_0} + 1 \right)$$

Za verjetnost elektrona pri večjih razdaljah od r_c pa dobimo

$$p(r > r_c) = \int_{r_c}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{10}^2 |Y_{00}|^2 r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = \int_{r_c}^{\infty} R_{10}^2 r^2 dr = \int_{r_c}^{\infty} 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr$$

$$p(r > r_c) = \exp\left(-\frac{2r_c}{a_0}\right) \left(\frac{2r_c^2}{a_0^2} + \frac{2r_c}{a_0} + 1\right)$$

Verjetnost, da se elektron nahaja pri razdaljah večjih od a_0 je enaka

$$p(r > a_0) = \exp\left(-\frac{2a_0}{a_0}\right) \left(\frac{2a_0^2}{a_0^2} + \frac{2a_0}{a_0} + 1\right) = 5\exp(-2) = 0,6767$$

in večjih od $2a_0$

$$p(r > 2a_0) = \exp\left(-\frac{4a_0}{a_0}\right) \left(\frac{8a_0^2}{a_0^2} + \frac{4a_0}{a_0} + 1\right) = 13\exp(-4) = 0,2381$$

Izračunamo lahko tudi, do katerega radija je verjetnost, da najdemo elektron, 95%. To moramo narediti numerično in dobimo za radij $3,1479a_0$.

Podobno bi lahko izračunali za katerokoli vzbujeno stanje. Povprečne vrednosti radija, kvadrata radija in obratne vednosti radija so

$$\langle nl|r|nl \rangle = \frac{a_0}{2} (3n^2 - l(l+1))$$

$$\langle nl|r^2|nl \rangle = \frac{a_0^2}{2} n^2 (5n^2 + 1 - 3l(l+1))$$

$$\left\langle nl \left| \frac{1}{r} \right| nl \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}$$

Pri vzbujenih stanjih je najverjetnejši radij sorazmeren s kvantnim številom n . To pomeni, da čim večjo energijo ima atom, tem večji je.