9. ATOM – KVANTNOMEHANIČKA SLIKA

9.1 ATOM VODONIKA

9.1.1 Transformacija koordinata

Šredingerova (diferencijalna) jednačina analitički može da se reši samo za jednoelektronske sisteme kao što su atom vodonika, jonizovani atomi i molekuli (H_2^+) koji u svom omotaču imaju samo jedan elektron. Sam Šredinger je na primeru atoma vodonika ispitivao valjanost jednačine opšteg tipa koju je predložio. O ovom svom radu Šredinger kaže: *„U ovom prilogu želeo bih da prvo na najprostijem primeru, primeru vodonikovog atoma, pokažem da uobičajeni kvantni uslovi nastaju iz drukčijih potreba i zahteva u kojima nema unapred reči o 'celim brojevima'. Celobrojnost se javlja kao prirodna posledica određenih zahteva slično 'celobrojnosti' čvornih tačaka žice koja osciluje*."

Proučavanje strukture vodonikovog atoma od najvećeg je značaja za razvoj fizičkih teorija atoma i molekula. Prva jednačina kojom je mogao da se proračuna talasni broj spektralne serije, bila je tzv. Balmerova formula primenjena na zračenje vodonikovog atoma. Stara kvantna teorija počinje Borovim atomskim modelom, čiji je najveći uspeh bio baš primena na vodonikov atom. Rešavanjem Šredingerove jednačine vodonikovog atoma, odnosno određivanjem energije i talasnih funkcija dokazano je to da je Šredingerova jednačina tačna jednačina, čime je stvorena osnova i za određivanje strukture višeelektronskih sistema (atoma, molekula), kvantnomehaničkim putem, primenom metoda razvijenih u matematici za približno rešavanje diferencijalnih jednačina.

Sada ćemo razmotriti rešavanje Šredingerove jednačine atoma vodonika. Atom vodonika sastoji se iz dve čestice, elektrona i protona (jezgra), između kojih je rastojanje r. Koordinate elektrona u pravouglom koordinatnom sistemu označavaju se sa (x, y, z), a koordinate jezgra sa (X, Y, Z). Potencijalna energija U je Kulonova i iznosi:

$$U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}}. \tag{9.1.1}$$

Ze^2 u brojiocu ukazuje na to da je razmatranje prošireno na sve jednoelektronske atome (jone). Izraz u imeniocu jednačine (9.1.1) jednak je rastojanju elektrona od jezgra r. Šredingerova jednačina za ovaj sistem glasi:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\psi-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi- \tag{9.1.2}$$

$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2\psi}{\sqrt{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}} = E\psi.$$

U jednačini (9.1.2) m označava masu elektrona, a M je masa jezgra, dok je E ukupna energija sistema. Talasna funkcija ψ je funkcija svih šest koordinata jezgra i elektrona. Diferencijalne jednačine ovog tipa rešavaju se metodom razdvajanja promenljivih [videti odeljak (8.6.2)], što dovodi do „rastavljanja" diferencijalne jednačine, u kojoj funkcije i njeni izvodi zavise od više promenljivih, na više jednodimenzionih problema. Može se pokazati to da metoda razdvajanja promenljivih primenjena na jednačinu (9.1.2), zbog korena u imeniocu, ne uprošćava jednačinu. Zbog toga moramo prethodno transformisati koordinate tako što ćemo koordinate jezgra *(X, Y, Z)* i koordinate elektrona *(x, y, z)* prevesti u relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro $(x_r, y_r, z_r,)$ i koordinate centra mase $(x_0, y_0, z_0,)$. Pri tome koristimo odranije poznate jednačine koje daju vezu između koordinata centra mase i koordinata jezgra i elektrona (videti poglavlje 4):

$$\begin{aligned} MX+mx &= (M+m)x_0 \Leftrightarrow x_0 = \frac{M}{m+M}X+\frac{m}{m+M}x \\ MY+my &= (M+m)y_0 \Leftrightarrow y_0 = \frac{M}{m+M}Y+\frac{m}{m+M}y \\ MZ+mz &= (M+m)z_0 \Leftrightarrow z_0 = \frac{M}{m+M}Z+\frac{m}{m+M}z \end{aligned} \tag{9.1.3}$$

kao i jednačine kojima su definisane relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro:

$$x-X = x_r \qquad y-Y = y_r \qquad z-Z = z_r.$$

Odredićemo sada potrebne diferencijalne operatore:

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial x_0}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x_0}+\frac{\partial x_r}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x_r} = \frac{M}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0}-\frac{\partial}{\partial x_r};$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial}{\partial X}\right) = \left(\frac{\partial x_0}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x_0}+\frac{\partial x_r}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x_r}\right)\left(\frac{M}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0}-\frac{\partial}{\partial x_r}\right) \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \left(\frac{M}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}-\frac{2M}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0}\frac{\partial}{\partial x_r}+\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}. \tag{9.1.4}$$

Prethodna jednačina dobijena je uzimajući u obzir da je:

$$\frac{\partial x_0}{\partial X} = \frac{M}{M+m}; \qquad \frac{\partial x_r}{\partial X} = -1 \cdot$$

Takođe, važi:

$$\frac{\partial y_0}{\partial Y} = \frac{M}{M+m}; \qquad \frac{\partial y_r}{\partial Y} = -1$$

$$\frac{\partial z_0}{\partial Z} = \frac{M}{M+m}; \qquad \frac{\partial z_r}{\partial Z} = -1$$

pa jednačine analogne izrazu (9.1.4) glase:

$$\frac{\partial^2}{\partial Y^2} = \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} - \frac{2M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial y_0 \partial y_r} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} \tag{9.1.5}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Z^2} = \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} - \frac{2M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial z_0 \partial z_r} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \cdot \tag{9.1.6}$$

Na isti način izračunato je:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial x_0}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x_r} = \frac{m}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial}{\partial x_r};$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial x_0}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x_r}\right)\left(\frac{m}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial}{\partial x_r}\right) \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{2m}{M+m}\frac{\partial}{\partial x_0}\frac{\partial}{\partial x_r} + \frac{\partial^2}{\partial x_r^2} \cdot \tag{9.1.7}$$

Odgovarajući izrazi za ostale koordinate glase:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{2m}{M+m}\frac{\partial}{\partial y_0}\frac{\partial}{\partial y_r} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} \tag{9.1.8}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} + \frac{2m}{M+m}\frac{\partial}{\partial z_0}\frac{\partial}{\partial z_r} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \cdot \tag{9.1.9}$$

Jednačine (9.1.7), (9.1.8) i (9.1.9) dobijene su uzimajući da je:

$$\frac{\partial x_0}{\partial x} = \frac{m}{M+m}; \qquad \frac{\partial x_r}{\partial x} = 1$$

$$\frac{\partial y_0}{\partial y} = \frac{m}{M+m}; \qquad \frac{\partial y_r}{\partial y} = 1$$

$$\frac{\partial z_0}{\partial z} = \frac{m}{M+m}; \qquad \frac{\partial z_r}{\partial z} = 1\cdot$$

Diferencijalni operatori predstavljeni jednačinama od (9.1.4) do (9.1.9) uvrste se u Šredingerovu jednačinu (9.1.2), koja posle ove zamene dobija oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{M}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\left(\frac{M}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\left(\frac{M}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right]\psi -$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{m}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\left(\frac{m}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\left(\frac{m}{M+m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right]\psi -$$
$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}}\psi = E\psi\cdot$$

Posle sređivanja prethodne jednačine dobija se jednostavniji oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}\right)\psi-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right)\psi -$$
$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}}\psi = E\psi \tag{9.1.10}$$

gde je μ redukovana masa (videti poglavlje 4.2).

Funkcija ψ koja se pojavljuje u jednačini (9.1.10), funkcija je koordinata centra mase (x_0, y_0, z_0) i relativnih koordinata elektrona u odnosu na jezgro (x_r, y_r, z_r). Da bi se jednačina (9.1.10) uprostila (rastavila na jednostavnije činioce), primenjuje se metoda razdvajanja promenljivih. Funkcija ψ koja zavisi od šest promenljivih, napiše se sada kao proizvod dve funkcije od kojih svaka zavisi samo od tri promenljive:

$$\psi(x_0, y_0, z_0; x_r, y_r, z_r) = \psi_1(x_0, y_0, z_0)\cdot\psi_2(x_r, y_r, z_r). \tag{9.1.11}$$

Kada se izraz (9.1.11) zameni u (9.1.10) dobija se:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\psi_2\left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}\right)\psi_1-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi_1\left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right)\psi_2 -$$
$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}}\psi_1\psi_2 = E\psi_1\psi_2\cdot \tag{9.1.12}$$

Jednačinu (9.1.12) ćemo podeliti sa $\psi_1\psi_2$ posle čega se dobija:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\frac{1}{\psi_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}\right)\psi_1-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right)\psi_2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}} = E\cdot \qquad (9.1.13)$$

Prvi član jednačine (9.1.13) zavisi od koordinata (x_0, y_0, z_0), drugi i treći član zavise od (x_r, y_r, z_r), a njihov zbir jednak je konstanti. Ovo je moguće samo ako je svaki sabirak stalan. Zbog toga se ukupna energije E predstavlja kao zbir dve konstante E_1 i E_2:

$$E = E_1 + E_2. \qquad (9.1.14)$$

Uz ovu smenu jednačina (9.1.13) rastavlja se na dve. Prva jednačina glasi:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\frac{1}{\psi_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}\right)\psi_1 = E_1 \Leftrightarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_0^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_0^2}\right)\psi_1 = E_1\psi_1\ . \qquad (9.1.15)$$

Druga jednačina je:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right)\psi_2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}} = E_2 \Leftrightarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_r^2}\right)\psi_2-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2+y_r^2+z_r^2}}\psi_2 = E_2\psi_2\cdot \qquad (9.1.16)$$

Jednačinom (9.1.15) opisuje se slobodno (translatorno) kretanje čestice mase $(M+m)$. Ova jednačina može da se, metodom razdvajanja promenljivih, rastavi na tri jednačine i to uvođenjem smene:

$$\psi_1 = \psi_1{}^*(x_0)\cdot\psi_2{}^*(y_0)\cdot\psi_3{}^*(z_0) \qquad (9.1.17)$$

gde smo zvezdicom označili neke nove funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive (zvezdicom obično obeležavamo funkciju konjugovano kompleksnu funkciji ψ). Zamenom (9.1.17) u (9.1.15) uz uslov:

$$E_1 = E_1{}^* + E_2{}^* + E_3{}^* \qquad (9.1.18)$$

dobija se sistem od tri diferencijalne jednačine, sa po jednom nezavisno promenljivom:

$$-\frac{\hbar^2}{2(m+M)}\frac{d^2\psi_1{}^*}{dx_0^2} = E_1{}^*\psi_1{}^*;\quad -\frac{\hbar^2}{2(m+M)}\frac{d^2\psi_2{}^*}{dy_0^2} = E_2{}^*\psi_2{}^*;$$

$$-\frac{\hbar^2}{2(m+M)}\frac{d^2\psi_3{}^*}{dz_0^2} = E_3{}^*\psi_3{}^*\cdot \qquad (9.1.19)$$

Rešenja ovih jednačina poznata su odranije – to su funkcije De Broljijevih talasa oblika npr. za $\psi_1{}^*$:

$$\psi_1{}^* = C_1 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2(M+m)E}x_0\right\} + C_2 \exp\left\{\frac{-i}{\hbar}\sqrt{2(M+m)E}x_0\right\}. \quad (9.1.20).$$

Rešenja $\psi_2{}^*$ i $\psi_3{}^*$ analognog su oblika kao (9.1.20), a ukupno rešenje jednako je proizvodu $\psi_1{}^*$, $\psi_2{}^*$ i $\psi_3{}^*$. Još jednom istaknimo da je energija E_1 iz jednačine (9.1.18) doprinos energiji atoma vodonika zbog slobodnog (translatornog) pomeranja atoma. U skladu s tim, vrednost energije E_1 nije kvantovana. Struktura energijskih nivoa vodonika, očigledno, biće određena Kulonovim potencijalom. Odgovori na pitanja koja su energijska stanja atoma vodonika i kakve su talasne funkcije, dobijaju se rešavanjem Šredingerove jednačine (9.1.16).

9.1.2 Transformacija pravouglih (Dekartovih) u sferne koordinate

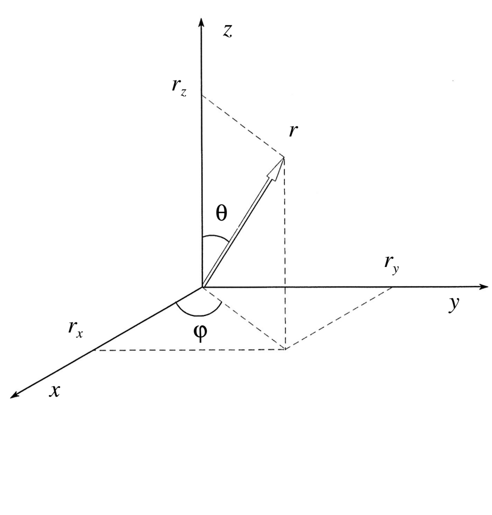
Jednačinu (9.1.16), koja predstavlja Šredingerovu jednačinu u Dekartovim koordinatama za vodonikov atom, napisaćemo izostavljanjem indeksa 2 uz funkciju ψ, u obliku:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi$$

pri čemu je u izrazu za Kolunov potenicjal, vrednost kvadratnog korena zamenjena relativnom koordinatnom r – rastojanja elektrona od jezgra:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (9.1.21)$$

Radi jednostavnosti pisanja, izostavljena je oznaka r u indeksu koordinata. Može se pokazati da promenljive u diferencijalnoj jednačini (9.1.16) zbog faktora (9.1.21) ne mogu da se razdvoje. Pošto se Kulonov potencijal odlikuje sfernom simetrijom, problem se rešava prevođenjem jednačine (9.1.16) u sferne koordinate.



Slika 9.1.1 Veza između Dekartovog i sfernog koordinatnog sistema.

Veza između sfernih koordinata r, θ i φ i Dekartovih koordinata *x, y* i *z*, Slika (9.1.1) je sledeća:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \qquad 0 \le r \le \infty;$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi \qquad \varphi = arc\ tg\left(\frac{y}{x}\right) \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi; \tag{9.1.22}$$
$$z = r\cos\theta \qquad \theta = arc\ tg\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \qquad 0 \le \theta \le \pi\cdot$$

Sada treba da odredimo operator $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ u sfernim koordinatama. Ovu transformaciju vršimo na sledeći način – uzmimo npr. $\partial\psi/\partial x$:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot \tag{9.1.23}$$

Potrebno je, dakle, da se odrede izvodi sfernih koordinata po Dekartovim koordinatama:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}}\cdot 2x = \frac{x}{r} = \sin\theta\cos\varphi;$$
$$\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{1}{1+\frac{x^2+y^2}{z^2}}\cdot\frac{1}{2z}\cdot\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}}\cdot 2x = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r};$$
$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{1}{1+\frac{y^2}{x^2}}\cdot\frac{y}{x^2} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}.$$

Na sličan način izvode se i ostale jednačine, pa se dobija:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi, \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta};$$
$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi, \quad \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}; \tag{9.1.24}$$
$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta, \quad \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r}, \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0.$$

Koristeći jednačine (9.1.24), nalazi se da je:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi};$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}; \tag{9.1.25}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}.$$

Drugi izvodi po Dekartovim koordinatama transformišu se u druge izvode po sfernim koordinatama na sledeći način:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) =$$

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

$$= \sin\theta\sin\varphi\left[\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\theta} - \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \right.$$

$$\left. + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\varphi} - \frac{\cos\varphi}{r^2\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right] + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\left[\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\theta} + \cos\theta\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \right.$$

$$\left. + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} - \frac{\sin\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi\partial\theta} - \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r\sin^2\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right] +$$

$$+ \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\left[\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\varphi} + \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \right.$$

$$\left. + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right].$$

Sličnim izračunavanjem nalaze se i izrazi za $\partial^2\psi/\partial x^2$ i $\partial^2\psi/\partial z^2$, pa je:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{ctg\theta}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}. \tag{9.1.26}$$

Kako je:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{ctg\theta}{r^2}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = \frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \cos\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) = \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)$$

sledi:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}. \tag{9.1.27}$$

Drugi pogodan oblik dobija se ako se uoči da je:

$$\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial(r\psi)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}+\psi\right) = r\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+2\frac{\partial\psi}{\partial r} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}. \tag{9.1.28}$$

9.1.3 Razdvajanje promenljivih u Šredingerovoj jednačini za vodonikov atom i za sisteme slične vodoniku

Šredingerova jednačina u sfernim koordinatama za jednoelektronski sistem glasi:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0. \tag{9.1.29}$$

Metod razdvajanja promenljivih, koji smo koristili i do sada, upotrebićemo za rešavanje jednačine (9.1.29) u kojoj funkcija zavisi sada od tri promenljive, r, θ i φ. Rešenje jednačine (funkcija ψ) predstavićemo u obliku proizvoda tri funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive. Nameravamo da ovim postupkom jednačinu (9.1.29) rastavimo na tri prostije diferencijalne jednačine u kojima odgovarajuće funkcije zavise samo od jedne promenljive. Za početak uvode se dve funkcije $R(r)$ i $S(\theta,\varphi)$:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot S(\theta,\varphi). \tag{9.1.30}$$

Tada je:

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = S\frac{dR}{dr},\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = R\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2},\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} = R\frac{\partial^2 S}{\partial\theta^2}.$$

Uvrštavajući (9.1.30), kao i izračunate izvode, u (9.1.29) i množeći dobijenu jednačinu sa $r^2/(RS)$ dobija se:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}Z\frac{e^2}{r}\right)r^2+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{S}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{S}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right) = 0. \tag{9.1.31}$$

Leva strana jednačine (9.1.31) sastoji se iz dva člana od kojih je jedan funkcija samo r koordinate, a drugi je funkcija samo koordinata θ i φ. Pošto je njihov zbir jednak nuli, mogu da se izjednače sa konstantama iste apsolutne vrednosti, ali suprotnog znaka. Ovu konstantu obeležićemo sa f. Tada se jednačina (9.1.31) rastavlja na dve:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right)r^2 = +f \tag{9.1.32}$$

$$\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{S}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{S}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right) = -f. \tag{9.1.33}$$

Zatim se na jednačinu (9.1.33) ponovo primeni metod razdvajanja promenljivih. Funkciju S(θ,φ) prikazaćemo kao proizvod dve nove funkcije, Θ(θ) i Φ(φ) od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive:

$$S(\theta,\varphi) = \Phi(\varphi)\cdot\Theta(\theta). \tag{9.1.34}$$

Uzimajući u obzir da je:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2} = \Theta\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2};\quad \frac{\partial S}{\partial\theta} = \Phi\frac{d\Theta}{d\theta}$$

a zatim uvrštavanjem izvoda (9.1.34) u (9.1.33), dobija se, posle množenja sa $\sin^2\theta$:

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+f\sin^2\theta = 0. \tag{9.1.35}$$

Prvi član jednačine (9.1.35) zavisi samo od φ, a drugi i treći zavise od θ. Izjednačavanjem prvog člana jednačine (9.1.35) sa konstantom $-m^2$, a zbira drugog i trećeg mora biti $+m^2$, tako da je ukupan zbir sva tri člana nula dobijaju se dve diferencijalne jednačine:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2\Phi = 0 \tag{9.1.36}$$

odnosno:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(f-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0. \tag{9.1.37}$$

Prema tome, problem rešavanja Šredingerove jednačine za atom vodonika svodi se na rešavanje tri obične diferencijalne jednačine, jedne radijalne (9.1.32) i dve ugaone, po φ (9.1.36) i po θ (9.1.37).

9.1.4 Rešavanje ugaone Šredingerove jednačine (po φ)

Rešenje jednačine (9.1.36):

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m^2\Phi = 0$$