Naglasimo da l može da ima samo celobrojne vrednosti i da je $|m| \leq l$ - kada bi l bilo manje od $|m|$, izraz (9.1.48) bi postao nula. Za dato l postoji $(l + 1)$ rešenja koja odgovaraju sledećim vrednostima $|m|$:

$$|m| = 0, l, 2\ldots, l. \tag{9.1.49}$$

Vrednost konstante normiranja može se odrediti iz uslova:

$$\int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin\theta d\theta = 1$$

i ona iznosi:

$$N_\theta = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

pa je $\Theta(\theta)$ konačno:

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^m(\cos\theta); \quad |m| \leq l. \tag{9.1.48b}$$

9.1.6 Rešavanje radijalne Šredingerove jednačine

Preuređivanjem, množenjem sa R/r^2 i uvrštavanjem $f = l(l+1)$, radijalna jednačina dobija oblik:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[A + 2\frac{B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{9.1.50}$$

pri čemu uvodimo oznake:

$$A = \frac{2\mu E}{\hbar^2}; \quad B = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu Z e^2}{\hbar^2}. \tag{9.1.51}$$

Odredićemo prvo rešenje asimptotskog oblika jednačine (9.1.50) i to u slučaju kada $r \to \infty$. Tada članovi koji sadrže $1/r$ i $1/r^2$ postaju jednaki nuli, pa se jednačina (9.1.50) svodi na znatno prostiju diferencijalnu jednačinu:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + AR = 0. \tag{9.1.52}$$

Rešenja diferencijalne jednačine (9.1.52) lako se nalaze i ona su oblika:

$$R(r) = C_1 e^{\sqrt{-A}r} + C_2 e^{\sqrt{-A}r} \tag{9.1.53}$$

gde su C_1 i C_2 proizvoljne konstante. U eksponentu jednačine (9.1.53) javlja se $\sqrt{-A}r$. Znak „-" uz A potreban je da bi kvadratni koren bio realan broj, jer je konstanta A, proporcionalna energiji, pa ima negativnu vrednost. Imajući na umu da talasna funkcija mora da bude konačna za sve vrednosti r, pa i za $r \to \infty$, izabraćemo $C_1 = 0$. Stavljajući da je $C_2 = C$, dobija se:

$$R(r) = Ce^{\sqrt{-A}r}. \tag{9.1.53a}$$

Opšte rešenje jednačine (9.1.50) dobija se korišćenjem izraza (9.1.53a) ako se C shvati kao funkcija r. Uvodimo sada novu promenljivu:

$$\rho = 2\sqrt{-A}r.$$

Uzimajući u obzir da je:

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho} = 2\sqrt{-A}\frac{d}{d\rho}; \quad \frac{d^2}{dr^2} = \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2\frac{d^2}{d\rho^2} = -4A\frac{d^2}{d\rho^2}$$

jednačinu (9.1.50) transformišemo i izražavamo po novoj promenljivoj ρ:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}}\frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R = 0. \tag{9.1.50a}$$

Zatim rešenje predstavljamo u obliku:

$$R(\rho) = C(\rho)e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{9.1.54}$$

pa se zamenom (9.1.54) i odgovarajućih izvoda u (9.1.50a), dobija jednačina koju mora da zadovljava funkcija $C(\rho)$:

$$\frac{d^2C}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho}-1\right)\frac{dC}{d\rho} + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)\frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]C = 0. \tag{9.1.55}$$

Rešenje ove jednačine tražimo u obliku reda[13]

$$C(\rho) = \sum_{\nu} a_\nu \rho^{\nu+s}; \quad a_0 \neq 0. \tag{9.1.56}$$

Iz (9.1.56) sledi:

[13] U jednačini (9.1.55) javljaju se singulariteti $1/\rho$ i $1/\rho^2$ pri $\rho = 0$. Zato se funkcija C(p) predstavlja potencijalnim redom koji počinje članom ρ^s, pri čemu će broj $s > 0$ biti određen zahtevom da talasna funkcija bude konačna kada $\rho \to 0$.

$$\frac{dC(\rho)}{d\rho} = \sum_{\nu}(\nu + s)a_{\nu}\rho^{v+s-1}; \quad \frac{d^2C(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{\nu}(\nu + s)(\nu + s - 1)a_{\nu}\rho^{v+s-2}. \tag{9.1.57}$$

Uvrštavajući (9.1.56) i (9.1.57) u (9.1.55) dobija se:

$$\sum_{v}\{(v + s)(v + s - 1)a_{\nu}\rho^{v+s-2} + 2(v + s)a_{v}\rho^{v+s-2} - (\nu + s)a_{\nu}\rho^{v+s-1} +$$

$$(9.1.58)$$

$$+\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)a_{\nu}\rho^{v+s-1} - l(l+1)a_{\nu}\rho^{v+s-2}\} = 0.$$

Da bi bila zadovoljena jednakost (9.1.58), koeficijenti uz sve stepene uz ρ moraju da budu jednaki nuli. Iz uslova da je koeficijent uz najniži stepen od ρ, ρ^{s-2} jednak je nuli, dobija se:

$$s(s-1)a_0 + 2sa_0 - l(l+1)a_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad s^2 + s - l(l+1) = 0$$

odnosno:

$$s = \begin{cases} l \\ -(l+1). \end{cases}$$

Samo prva od dve mogućnosti (s=l) daje pozitivne vrednosti za s, pa, prema tome, obezbeđuje konačnost talasne funkcije za r=0. Zato ćemo na svakom mestu u (9.1.58) s zameniti sa l. Izjednačavanjem koeficijenata uz stepene $\rho^{\nu+l-1}$ s nulom, dobija se:

$$(\nu + l + 1)(\nu + l)a_{v+1} + 2(\nu + l + 1)a_{v+1} - (\nu + l)a_{v} + \left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right)a_{v} - l(l+1)a_{v+1} = 0$$

odakle sledi:

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_{\nu}} = \frac{\nu + l + 1 - \dfrac{B}{\sqrt{-A}}}{(v + l + 1)(\nu + l) + 2(v + l + 1) - l(l+1)}. \tag{9.1.59}$$

Jednačina (9.1.59) predstavlja rekurentnu formulu – ona omogućava da se svi koeficijenti reda (9.1.56) izraze preko jednog – npr. a_0. Prema tome, funkcija $R(\rho)$ se do na konstantan faktor može predstaviti u obliku:

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\sum_{\nu}a_{\nu}\rho^{\nu+l} \quad \text{gde je} \quad \rho = 2\sqrt{-A}\,r. \tag{9.1.60}$$

Usled zahteva da funkcija $R(\rho)$ bude konačna funkcija, polinom $R(\rho)$ **mora** da se prekine posle k-tog člana. Pokazaćemo i zašto. Na osnovu jednačine (9.1.59) sledi:

$$\lim_{\nu \to \infty} \frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} = \frac{1}{\nu} . \qquad (9.1.61)$$

Analizirajmo sada funkciju e^ρ koja je beskonačna kada $\rho \to \infty$. Kada funkciju e^ρ razvijemo u Mak Lorenov red i izračunamo količnik sukcesivnih članova reda dobijamo:

$$e^\rho = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\rho^\nu}{\nu!} = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \rho^\nu \Rightarrow \frac{b_{\nu+1}}{b_\nu} = \frac{1}{\nu+1}.$$

Upoređivanjem količnika sukcesivnih članova Mak Lorenovog razvoja funkcije e^ρ i našeg reda $R(\rho)$, (9.1.61), zaključujemo da bi beskonačna suma reda $\sum a_\nu \rho^{\nu+l}$ težila baš funkciji e^ρ. U tom slučaju je:

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot e^\rho = e^{\frac{\rho}{2}}; \quad \rho \to \infty \Rightarrow R(\rho) \to \infty$$

dakle, funkcija $R(\rho)$ bi imala beskonačnu vrednost, što nije dozvoljeno. Zbog toga suma $\sum a_\nu \rho^{\nu+l}$ mora da se prekine posle k-tog člana. To istovremeno znači da koeficijent uz (k+1)-vi član reda, a_{k+1} mora da bude jednak nuli. Ako se ovaj uslov unese u rekurentnu formulu (9.1.59) dobija se sledeća jednakost:

$$k + l + 1 - \frac{B}{\sqrt{-A}} = 0. \qquad (9.1.62)$$

Kada se zbir pozitivnih, celih brojeva ($k+l+1$) označi sa n, pri čemu n može da ima vrednosti $l+1$, $l+2$, itd. (jer je $k+l$ najmanje nula), dobija se:

$$n = \frac{B}{\sqrt{-A}}$$

ili ako se zamene ranije uvedene oznake za A i B dobija se:

$$E = E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2}. \qquad (9.1.63)$$

Jednačina (9.1.63) ista je kao i Borova jednačina za energiju vodonikovog atoma (4.2.13). I prema ovoj jednačini vrednosti energije su kvantovane (brojem n) . Broj n javlja se u postupku matematičkog rešavanja diferencijalne jednačine kojom opisujemo vodonikov atom, odnosno kao posledica zahteva da talasna funkcija bude konačna. Prema tome, energija vodonikovog atoma može da ima samo diskretne vrednosti, određene jednačinom (9.1.63). Kako sledi iz jednačine (9.1.63), energija zavisi samo od tzv. glavnog kvantnog broja n, a ne od kvantnih brojeva l ili m.

Svakoj energijskoj vrednosti odgovara niz *svojstvenih funkcija* ψ koje odgovaraju različitim vrednostima brojeva l i m. Kako za određeno n, broj l može da ima vrednosti n-1, n-2,..., 0, a za svako l broj može da bude $-l$, $-l$+1, $-l$+2,..., $+l$, dakle, ukupno (2l+1) vrednosti, *degeneracija* energijskog nivoa koji ima glavni kvantni broj n je:

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

U skladu sa svim onim što je rečeno, radijalna funkcija $R(r)$, jednačina (9.1.60) je oblika:

$$R_{nl}(\rho) = N e^{\frac{-\rho}{2}}\sum_{\nu=0}^{k} a_\nu \rho^{\nu+l} = N e^{\frac{-\rho}{2}}\rho^l \sum_{\nu=0}^{k} a_\nu \rho^\nu; \; \rho = 2\sqrt{-A}\, r \qquad (9.1.64)$$

k je poslednji član reda, k=n-l-1. N je konstanta normiranja. Polinom:

$$G(\rho) = \rho^l \sum_{\nu=0}^{k} a_\nu \rho^\nu$$

blisko je povezan sa tzv. *pridruženim Lagerovim* (*Laguerre*) *polinomima* stepena r-s i reda s, koji se definišu kao:

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s}L_r(\rho)$$

gde je $L_r(\rho)$, *Lagerov polinom* stepena r:

$$L_r(\rho) = e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r}\rho^r e^{-\rho}.$$

Može se pokazati da je:

$$G(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

pa rešenje radijalne jednačine može da se napiše u obliku:

$$R_{nl}(\rho) = N_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2}} G(\rho) = N_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (9.1.65)$$

gde je $N_{n,l}$ konstanta normiranja.

Znajući definiciju Lagerovih odnosno *pridruženih Lagerovih polinoma*, pokazaćemo kako se određuje radijalna talasna funkcija u slučaju kada je n=1, l=0, m=0. Znači, treba odrediti L_1^1 :

$$L_1 = e^{\rho}\frac{d}{d\rho}(\rho e^{-\rho}) = e^{\rho}(e^{-\rho} - \rho e^{-\rho}) = 1 - \rho;$$

$$L_1^1 = \frac{d}{d\rho}(1 - \rho) = -1 \qquad \Rightarrow \quad G(\rho) = \rho^0(-1) = -1 .$$

Radijalna funkcija za n=1 i l=0, ima, dakle, oblik:

$$R_{1,0}(r) = -N_{1,0}e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Konstanta normiranja $N_{1,0}$ određuje se iz uslova:

$$\int_0^{\infty}(R_{1,0})^2 dV = \int_0^{\infty}(R_{1,0})^2 r^2 dr = 1$$

(deo elementa zapremine po r je $r^2\ dr$). Dalje:

$$N^2\int_o^{\infty} e^{-\frac{\rho}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} r^2 dr = N^2\int_0^{\infty} e^{-2\sqrt{-A}r} r^2 dr$$

pa se posle parcijalnog integraljenja dobija:

$$N^2\left\{-\frac{1}{2\sqrt{-A}}r^2 e^{-2\sqrt{-A}r} - \frac{2r}{2\sqrt{-A}}e^{-2\sqrt{-A}r} + \frac{1}{2\cdot 2A^{\frac{3}{2}}}e^{-2\sqrt{-A}r}\right\}\Big|_0^{\infty} = 1$$

Posle zamene granica i vraćajući se na definiciju A, jednačina (9.1.51) u kojoj se zamenjuje izraz za energiju vodonikovog atoma, jednačina (9.1.63), dobija se:

$$\frac{1}{4A^{\frac{3}{2}}}N^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad N_{1,0} = -2\left[(-A)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \quad N_{1,0} = -2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

gde je:

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \tag{9.1.66}$$

Kod vodonikoidnih jona velikog rednog broja Z, kada se može smatrati da je redukovana masa μ jednaka masi elektrona m_e, a_0 odgovara tačno Borovom poluprečniku (dužina od 0,529 Å). Kada se u jednačini:

$$\rho = \sqrt{-A}\ r$$

zameni vrednost za A odnosno za energiju E prema jednačini (9.1.63) i uzme u obzir jednačina (9.1.66) za Borov poluprečnik, dobija se:

$$\rho = \frac{2Z}{n}\frac{r}{a_0} \tag{9.1.67}$$

pa radijalna talasna funkcija za slučaj $n=1$ i $l=0$ konačno dobija oblik:

$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \tag{9.1.68}$$

Radijalne funkcije $R(\rho)$ nose u svom indeksu brojeve n i l, čime je naznačeno da oblik Lagerovog polinoma zavisi od izbora n i l. Naglasimo još jednom, da pri zadatom n, broj l može da uzima vrednosti određenom jednačinom $l \le n-1$.

9.1.7 Atomske orbitale

Talasne funkcije koje se dobijaju rešavanjem Šredingerove jednačine za vodonikov atom imaju oblik:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi) \tag{9.1.69}$$

pri čemu je:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad -l \le m \le l \tag{9.1.70}$$

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\cdot\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}}(x^2-1)^l; \quad x = \cos\theta \tag{9.1.71}$$

$$l = n-1, n-2\text{, itd.}$$

$$R_{n,l}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \tag{9.1.72}$$

$$\rho = 2\sqrt{-A}r, \quad A = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad a_0 = 4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \tag{9.1.73}$$

Izraz za a_0 definisan je jednačinom (9.1.66), a funkcionalne veze između ρ i r, odnosno konstante A i energije E, definisane su jednačinama (9.1.60) i (9.1.51). Funk-