

## VODIKOV ATOM I VODIKOLIKI IONI

Vodikov atom je jedini neutralni atom za kojega je poznato egzaktno rješenje Schrödingerove jednačbe. Jedini razlog za to je u činjenici da je riječ o sustavu s dvije čestice koje djeluju međusobno, a vanjska je sila jednaka 0.

Vodikov se atom sastoji od elektrona i protona. No, proton nije elementarna čestica, ali njegova se gradba od kvarkova i gluona u kemiji može potpuno zanemariti, tako da proton možemo smatrati točkastom česticom. Što se elektrona tiče, o njegovoj možebitnoj gradbi nemamo nikakvih pouzdanih podataka, tako da i njega možemo smatrati elementarnom česticom.

Dakle, imamo dvije točkaste nabijene mase, jednu s nabojem  $+e$  (proton) i jednu s nabojem  $-e$  (elektron). Pripadajuće mase ćemo označiti s  $m_p$  odnosno s  $m_e$ . Operator ukupne energije sastoji se od zbroja operatora ukupne energije protona i elektrona

$$H = \frac{\vec{p}_p^2}{2m_p} + \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} - k \frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{r}_e|}$$

Budući da privlačna elektrostatska energija ovisi samo o udaljenosti elektrona od protona, ovaj operator se može "razvezati" tako da imamo dva neovisna operatora. To ćemo učiniti tako da uvedemo koordinate položaja središta mase i koordinate relativnoga položaja

$$\vec{r}_{SM} = \frac{m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e}{m_p + m_e}, \quad \vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e$$

i pripadajuće operatore zaleta—ukupni zalet i relativni zalet,

$$\vec{P} = \vec{p}_p + \vec{p}_e \quad , \quad \vec{p} = \mu \left( \frac{\vec{p}_p}{m_p} - \frac{\vec{p}_e}{m_e} \right) \quad , \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$

gdje je  $\mu$  tzv. reducirana masa sustava. Lako je provjeriti da su operatori  $\vec{P}$ ,  $\vec{p}$  tako pridruženi koordinatama  $\vec{r}_{SM}$ ,  $\vec{r}$  da s njima vrijede uobičajena komutacijska pravila zaleta i položaja. Sada ćemo položaje protona, elektrona i njihove zaletе izraziti s pomoću novih koordinata:

$$\vec{r}_e = \vec{r}_{SM} - \frac{m_p}{m_p + m_e} \vec{r} \quad , \quad \vec{r}_p = \vec{r}_{SM} + \frac{m_e}{m_p + m_e} \vec{r}$$

$$\vec{p}_e = \frac{m_e}{m_p + m_e} \vec{P} - \vec{p} \quad , \quad \vec{p}_p = \frac{m_p}{m_p + m_e} \vec{P} + \vec{p}$$

Uvrstimo li ove izraze u ukupni hamiltonijan, dobivamo:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2(m_p + m_e)} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - k \frac{e^2}{|\vec{r}|}$$

Razdijelili smo ukupnu energiju na kinetičku energiju sustava kao cjeline, koji ima masu jednaku zbroju masa protona i elektrona, i unutarnju ukupnu energiju koja se sastoji od kinetičke energije čestice s reduciranom masom i privlačne elektrostatske potencijalne energije. Dakle, vodikov se atom kao cjelina giba kao slobodna čestica mase  $m_p + m_e$  i zaleta  $\vec{P}$ , a unutarnji dio ukupne energije čini ono što zovemo energijom

vodikova atoma. Drugim riječima, valnu funkciju vodikova atoma, koja zadovoljava stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu

$$H \Psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e) = E_{uk} \Psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e)$$

možemo napisati u obliku umnoška

$$\Psi(\vec{r}_p, \vec{r}_e) = e^{i \frac{\vec{P}_{SM} \cdot \vec{r}_{SM}}{\hbar}} \psi(\vec{r})$$

gdje je  $\vec{P}_{SM}$  vlastita vrijednost vektora ukupnog zaleta  $\vec{P}$ . "Unutarnji" dio valne funkcije  $\psi(\vec{r})$  opisuje relativno gibanje protona i elektrona, a ukupna energija ima oblik

$$E_{uk} = \frac{\vec{P}_{SM}^2}{2(m_p + m_e)} + E$$

gdje je  $E$  unutarnja energija vodikova atoma i dobiva se kao vlastita vrijednost Schrödingerove jednadžbe

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 - k \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Dobili smo Schrödingerovu jednadžbu za česticu u centralnom simetričnom potencijalu. Sada ćemo tu jednadžbu svesti na bezdimenzijski oblik, odnosno nekako ćemo odabrati jedinice za duljinu i energiju tako da ta jednadžba ima oblik u kojem se više ne nalaze nikakvi parametri poput mase, naboja, Planckove konstante itd.

Stavimo

$$r = a \rho \quad , \quad E = E_0 \lambda$$

Tada imamo

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{a^2} \vec{\nabla}_\rho^2 \quad , \quad -k \frac{e^2}{r} = -\frac{k e^2}{a} \frac{1}{\rho}$$

te Schrödingerova jednačba sada ima oblik

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \vec{\nabla}_\rho^2 - k \frac{e^2}{a} \frac{1}{\rho} \right] \psi(\vec{\rho}) = E_0 \lambda \psi(\vec{\rho})$$

Ako odaberemo

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu k e^2} \approx 53 \text{ pm} \quad , \quad E_0 = \mu \frac{(k e^2)^2}{\hbar^2} \approx 27,2 \text{ eV}$$

Schrödingerova jednačba dobiva konačni oblik

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_\rho^2 - \frac{1}{\rho} \right] \psi(\vec{\rho}) = \lambda \psi(\vec{\rho})$$

Vezano stanje ima vlastitu vrijednost  $\lambda < 0$ . Račevići poznatu jednakost

$$\vec{\nabla}_\rho^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}$$

i rastav valne funkcije

$$\psi(\vec{\rho}) = R(\rho) Y_l^m(\theta, \phi)$$

za radijalni dio valne funkcije dobivamo jednadžbu

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left( -\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - 2|\lambda| \right) R = 0$$

Tipičan postupak rješavanja ovakve diferencijalne jednadžbe sastoji se u tome da pogledamo ponašanje funkcije za male i za velike udaljenosti  $\rho$ , i da za takve udaljenosti tražimo prihvatljivo, tj. normalizabilno, ponašanje funkcije  $R$ . Na malim udaljenostima u jednadžbi prevladavaju samo ovi članovi u jednadžbi:

$$R_0'' + \frac{2}{\rho} R_0' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R_0 = 0$$

Opće rješenje ove jednadžbe je

$$R_0 = c_1 \rho^l + c_2 \rho^{-l-1}$$

Dio rješenja uz koeficijent  $c_2$  divergira u točki  $\rho=0$  i prema tome nije prihvatljiv, pa ga odbacujemo. Sada idemo pogledati ponašanje valne funkcije na velikim udaljenostima, gdje imamo ovu jednadžbu

$$R_\infty'' - 2|\lambda| R_\infty = 0$$

Opće rješenje ove jednadžbe je

$$R_{\infty} = c_1 e^{-\sqrt{2|\lambda|\rho}} + c_2 e^{+\sqrt{2|\lambda|\rho}}$$

I opet—dio rješenja uz koeficijent  $c_2$  divergira u beskonačnosti, pa ga odbacujemo. I tako ova dva zadnja koraka nam daju opravdanje da opće rješenje polazne jednadžbe za radijalnu funkciju  $R$  tražimo u sljedećem obliku

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\sqrt{2|\lambda|\rho}} F(\rho)$$

Za funkciju  $F(\rho)$  dobijemo sljedeću jednadžbu:

$$F'' + \left( \frac{2(l+1)}{\rho} - 2\sqrt{2|\lambda|} \right) F' + \frac{2 - 2(l+1)\sqrt{2|\lambda|}}{\rho} F = 0$$

Ovu jednadžbu možemo riješiti razvojem funkcije  $F$  u Taylorov red oko  $\rho=0$

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \rho^n$$

čime dobivamo rekurzivnu formulu za koeficijente:

$$c_{n+1} = \frac{2(n+l+1)\sqrt{2|\lambda|} - 2}{(n+2(l+1))(n+1)} c_n, \quad n=0,1,2,\dots$$

Ova rekurzivna formula za jako velike  $n$ -ove postaje

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{c_{n+1}}{c_n} = \frac{2\sqrt{2|\lambda|}}{n}$$

No, takav omjer koeficijenata za velike  $n$ -ove u Taylorovu razvoju ima funkcija

$$e^{+2\sqrt{2|\lambda|}\rho}$$

što znači da se funkcija  $F$ , ako u rekurzivnoj formuli  $n$  poprima sve vrijednosti od 0 do beskonačnosti, asimptotski ponaša kao

$$F \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{+2\sqrt{2|\lambda|}\rho}$$

To pak znači da bi radijalni dio valne funkcije divergirao u beskonačnosti. Jedini način da se to spriječi je prekidanje rekurzivne formule za neki konačni  $n = n_r$ , tj. mora vrijediti

$$\lambda \equiv \lambda_n = -\frac{1}{2(n_r + l + 1)^2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

odnosno energija  $E$  mora biti

$$E \equiv E_n = E_0 \lambda_{n_r}$$

Ovdje je s  $n_r$  označen stupanj polinoma  $F(\rho)$ . Vidimo da energija  $E$  ovisi o broju koji nije samo  $n_r$  nego je  $n_r + l + 1$ . Taj se broj zove **glavni kvantni broj**.

Sve u svemu:

--Valna funkcija vodikova atoma jednaka je

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(\rho) Y_l^m(\theta, \phi)$$

gdje je  $\rho = \frac{r}{a}$

Glavni kvantni broj  $n$  može imati vrijednosti 1,2,3,..., a kvantni broj  $l$ , koji je vlastita vrijednost operatora zamaha, može za dani  $n$  primiti vrijednosti  $l=0,1,2,\dots,n-1$ . Kvantni broj  $m$  prima vrijednosti  $-l,-l+1,\dots,l-1,l$ . Radijalni dio valne funkcije je polinom stupnja  $n_r = n - l - 1$  pomnožen s

$$\rho^l e^{-\frac{\rho}{n}}$$

--Vlastita energija ovisi samo o glavnom kvantnom broju i jednaka je

$$E_n = -\frac{E_0}{2n^2} \approx -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$



## VODIKOLIKI SUSTAVI

Svaki atom rednog broja  $Z$  u periodnom sustavu elemenata, ioniziran do stupnja kada ostaje samo jedan elektron koji se giba oko jezgre, sličan je vodiku, što znači da se valne funkcije i vlastite energije toga iona mogu opisati s pomoću valnih funkcija vodikova atoma. Što se mijenja?

- 1.) Privlačna elektrostatska energija poveća se  $Z$  puta i masa jezgre nije više jednaka masi protona, nego je znatno veća. To znači da će se udaljenost  $a$ , uvedena na početku, smanjiti  $Z$  puta zbog većeg naboja jezgre i dodatno neznatno smanjiti zbog neznatnog povećanja reducirane mase.
- 2.) Vlastita energija će se, po iznosu, povećati  $Z^2$  puta i još dodatno zbog neznatnog povećanja reducirane mase.

U nekim spektroskopskim metodama važno je vezano stanje pozitrona i elektrona. Pozitron je "antielektron", što znači da ima egzaktno istu masu kao i elektron ali mu je naboj pozitivan i po iznosu isti kao i naboj elektrona.

Takvo vezano stanje je vodikoliki atom. Međutim, njegova reducirana masa je točno dvostruko manja od mase elektrona. Prema tome, njegova karakteristična veličina  $a$  će biti točno dvostruko veća od veličine vodikova atoma, a energije će biti po iznosu vrlo približno dvostruko manje nego za vodikov atom.

Spektroskopska metoda, o kojoj je riječ, zove se "spektroskopija vremena pozitronske anihilacije" ("positron annihilation lifetime spectroscopy"--PALS) i zasniva se na činjenici da se pozitron poništava s elektronom odašiljajući pri tome dva ili tri fotona. Vrijeme života vezanoga stanja pozitrona i elektrona

ovisi o veličini prostora u kojem se taj sustav, pozitronij, nalazi. Na osnovi analize tih vremena može se nešto doznati o veličini šupljine u kojoj se je pozitronij nalazio neposredno prije svoga poništenja. Dakle, riječ je o jednoj nerazarujućoj metodi ispitivanja unutrašnjosti određenoga materijala. Same pozitrone nije teško naći u prirodi---neki izotopi poput  $^{22}\text{Na}$   $\beta^+$ -raspadom jezgre odašilju pozitrone.

