

# Rubni uvjeti u kvantno-mehaničkim sustavima

---

Vrgoč, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:654053>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Hrvoje Vrgoč

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Rubni uvjeti u kvantno-mehaničkim sustavima**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sci. Tomica Hrenar

Zagreb, 2019. godina.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. srpnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

6. rujna 2019.

Mentor rada: prof. dr. sci. Tomica Hrenar

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK</b> .....	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Uvod u kvantnu mehaniku</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Postulati kvantne mehanike.....	2
1.1.2. Neke općenite opaske na Schrödingerovu jednadžbu .....	4
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Uvjeti za kvantizaciju energije</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Čestica u kutiji</b> .....	<b>10</b>
2.2.1. Jednodimenzijski sustav .....	10
2.2.2. Dvodimenzijski sustav .....	16
2.2.3. Trodimenzijski sustav .....	18
<b>2.3. Čestica u prstenu</b> .....	<b>20</b>
2.3.1. Usporedba čestice u 1D-kutiji i čestice u prstenu .....	27
<b>2.4. Čestica u sferi</b> .....	<b>28</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>XXXVII</b>



## § Sažetak

U kvantnoj mehanici, sustav je u prostoru i vremenu opisan valnom funkcijom  $\Psi(q, t)$ . Za izračun svojstava sustava potrebno je riješiti Schrödingerovu jednadžbu. Valna funkcija prema tome mora zadovoljavati tu jednadžbu, tj. mora biti njezino rješenje. Budući da su vrijeme i prostorne koordinate nezavisne varijable (možemo ih nezavisno mijenjati), Schrödingerova jednadžba se može rastaviti na dva faktora: vremenski neovisnu ili stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu koja ovisi samo o položajnim koordinatama i vremenski faktor. Vremenski neovisna ili stacionarna Schrödingerova jednadžba predstavlja osnovnu jednadžbu za određivanje energetske stanja sustava u stacionarnim stanjima ( $\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$ ).

Nametanje uvjeta na valnu funkciju da mora biti kontinuirana na cijelom svom definicijskom prostoru (čestica u kutiji) i jednoznačna (čestica na prstenu i čestica na kugli), dovodi nas do izbora samo malog broja mogućih rješenja Schrödingerove jednadžbe za te sustave. To su sustavi u kojima je kretanje čestice prostorno ograničeno. Tzv. rubni uvjeti dovode do pojave *kvantnih brojeva* koji jednoznačno određuju valne funkcije i pripadne energije. Kvantni brojevi ograničavaju observable na diskretne vrijednosti. To jest, kvantizacija je posljedica rubnih uvjeta. Najčešće govorimo o kvantizaciji energijskih razina, ali postoji i kvantizacija kutne količine gibanja oko jedne osi (koja se uobičajeno označava  $z$ ). To možemo vidjeti na primjeru čestice u prstenu. Kod čestice u sferi se pojavljuju dva kružna rubna uvjeta koja se trebaju zadovoljiti. To dovodi do pojave zvane *prostorna kvantizacija*, koja ukazuje na to da rotirajuće tijelo ne može zauzeti proizvoljnu orijentaciju s obzirom na neku specifičnu os.

U sustavima koji imaju visok stupanj simetrije se pojavljuje degeneracija energijskih razina. Ona ukazuje na to da se isto energijsko stanje može opisati sa više različitih valnih funkcija. To je posljedica toga što je pojedina energijska razina proporcionalna ili zbroju kvadrata pojedinih kvantnih brojeva  $n$  (čestica u 2D- i 3D- kutiji), pa se različiti kvantni brojevi mogu kombinirati na različite načine da im zbroj kvadrata ostane isti, ili kvadratu kvantnog broja  $m_l$  (primjer čestice na prstenu). Kvantni broj čestice u 1D-kutiji ima vrijednosti  $n = 1, 2, \dots$ . Degeneracija energijskih razina kod čestice u prstenu (za  $m_l \neq 0$ ) je posljedica toga što čestica može putovati oko prstena s jednakom kinetičkom energijom u oba smjera (kvantni broj  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Energetske razine kod čestice u sferi su proporcionalne umnošku



$l(l+1)$  pa je svaka energijska razina  $(2l+1)$ -struko degenerirana. To jest, za svaku vrijednost orbitalnog kvantnog broja kutne količine gibanja,  $l$ , postoji  $2l+1$  vrijednosti kvantnog broja  $m_l$  ( $m_l = l, l-1, \dots, -l$ ). Kod čestice u prstenu i čestice u sferi ne postoji nulta točka energije, dok čestica u 1D-kutiji ima najnižu neuklonjivu energiju  $E_1 = h^2/8mL^2$ . Gustoća vjerojatnosti za koordinate položaja, tj.  $|\psi|^2$ , nam govori o najvjerojatnijoj raspodjeli čestice u prostoru. Kod čestice u 1D-kutiji se čini kao da čestica izbjegava zidove pri nižim kvantnim brojevima, dok je pri višim kvantnim brojevima raspodjela više jednolika po cijelom prostoru. To je primjer načela korespondencije u kojem se stanja klasične mehanike pojavljuju iz kvantne mehanike pri višim kvantnim brojevima. Kod čestice u prstenu i čestice u sferi je azimutalna raspodjela jednolika: određenost u vrijednosti kutne količine gibanja podrazumijeva totalnu neodređenost u lokaciji čestice. Klasični opis za ta dva sustava se dobije kada se čestica postavi da se vrti s neprecizno definiranom energijom. U tom slučaju, njezina valna funkcija je valni paket oblikovan iz superpozicije ili svojstvenih valnih funkcija kutne količine gibanja (čestica u prstenu), ili sfernih harmonika (čestica u sferi). Kod čestice u prstenu valni se paket kreće po prstenu kao lokacija klasične čestice. Međutim, širi se s vremenom. Kod čestice u sferi valni se paket kreće u slaganju s predviđanjima klasične fizike i putuje kroz sve kutove, ali se također širi s vremenom.

## § 1. UVOD

### 1.1. Uvod u kvantnu mehaniku

U klasičnoj mehanici je sustav materijalna točka ili čestica ili sustav čestica. Opis takvog klasičnog fizikalnog sustava sastoji se u prikazu povezanosti položaja čestice s vremenom. Međutim, možemo zamisliti da nekad nije moguće tu povezanost koordinata i vremena odrediti. S jedne strane klasični opis  $x = f(t)$  može imati svoje značenje iako ga ne možemo odrediti, no možda funkcionalna ovisnost  $x = f(t)$  uopće ne postoji jer ne postoji kontinuiranost gibanja u prostoru i vremenu.<sup>3</sup> Upravo je zato klasični opis pojava u svijetu malih čestica morao biti odbačen. Kvantna mehanika pomoću gustoća vjerojatnosti nalaženja čestica na nekom prostoru opisuje sustave malih čestica na koje ne možemo primijeniti zakone klasične fizike.

U skladu s iskustvenim opažanjima (npr. fotoelektrički efekt, difrakcija elektrona i neutrona, atomski spektri), u kvantnoj fizici za razliku od klasične nema načelne razlike između tvarnih tjelesa i valnih gibanja: tvar i valno gibanje smatraju se dvama pojavnim oblicima *jednog istog zbivanja* koje se – ovisno o okolnostima (uključujući vrst i način izvedbe fizikalnog pokusa) – može očitovati kao tvarno tijelo ili kao val.<sup>4</sup> Zbog takvoga pristupa kvantna je fizika apstraktna, matematička teorija, pa se mnogima njezinim pojmovima i relacijama ne mogu naći iskustvene, zorne predodžbe.

Jedan od osnovnih principa kvantne mehanike je načelo neodređenosti koje je 1927. godine postavio Werner Heisenberg. Prema tome načelu ne možemo istodobno odrediti koordinatu,  $x$ , i konjugiranu količinu gibanja,  $p_x = mv_x$ , neke čestice do proizvoljne točnosti.<sup>3</sup> Ako neodređenost položaja označimo  $\Delta x$ , u smislu da položaj ima vrijednost  $x \pm \Delta x$ , i analogno neodređenost količine gibanja  $\Delta p_x$ , onda je produkt neodređenosti tih dviju veličina reda veličine Planckove konstante

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

Slično vrijedi i za umnožak neodređenosti energije i vremena. Točnije, relacije neodređenosti su zapravo

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$

### 1.1.1. Postulati kvantne mehanike

Klasična se mehanika temelji na Newtonovim zakonima koji nisu izvedeni iz drugih zakona nego su postavljeni na temelju iskustva i smatraju se temeljnim iz kojih se onda izvode druge zakonitosti. Takve logički neizvedive i polazne tvrdnje zovu se u fizici postulati i analogni su matematičkim aksiomima. Kao i klasična mehanika, kvantna mehanika se temelji na nekim postulatima, koji međutim djeluju znatno apstraktnije jer nemamo nikakvih iskustava sa svijetom tako malih čestica kao što su atomi, molekule i njihovi dijelovi. Međutim, prihvaćanje tih postulata omogućuje nam logičko izvođenje niza zakonitosti i tumačenja mnogobrojnih pojava u svijetu sićušnih čestica. Dapače ne postoji dosad niti jedna pojava, niti jedan eksperimentalni rezultat, koji bi se kosio s postulatima i iz njih izvedenim zakonima kvantne fizike.<sup>3</sup>

#### Postulat 1 – Valna funkcija

Sustav je u prostoru i vremenu opisan valnom funkcijom  $\Psi(q,t)$  gdje  $q$  predstavlja skup prostornih koordinata  $(q_1, q_2, \dots, q_{3n})$  po tri koordinate (npr.  $x, y, z$ ) za svaku od  $n$  čestica, a  $t$  je vrijeme. Određivanjem te valne funkcije mi smo u potpunosti opisali stanje sustava pa se ta funkcija često zove funkcija stanja.<sup>3</sup> Ne može svaka valna funkcija opisivati stanje proučavanog sustava. Da bi neka funkcija bila *prihvatljiva* kao valna funkcija, ona mora biti konačna, jednoznačna i neprekinuta u cijelom definicijskom području, a i njezin integral također mora biti konačan. Osim toga, i prva derivacija funkcije mora biti kontinuirana (neprekinuta). To je manje važan zahtjev jer postoje sustavi u kojima je taj zahtjev prestrog. Na primjer, kada proučavamo česticu u kutiji naići ćemo na potencijalnu energiju koja „skače“ od nule u unutrašnjosti kutije, do beskonačnosti u infinitezimalnom području (kada čestica dotakne zid kutije).<sup>1</sup> U tom slučaju nije potrebno za česticu da ima kontinuiranu prvu derivaciju.

Sama funkcija  $\Psi(q,t)$  nema fizikalno značenje i ona može biti realna, kompleksna ili imaginarna funkcija. Stanje sustava jednoznačno je određeno i funkcijom  $\Psi^*(q,t)$ , gdje nam zvjezdica označava konjugirano kompleksnu funkciju od  $\Psi(q,t)$ .

Produkt  $\Psi^*(q,t) \Psi(q,t) dq$  je onda realan broj koji prema Maxu Bornu ima fizikalno značenje i predstavlja vjerojatnost da će naš sustav u vremenu  $t$  poprimiti koordinate  $q$  u intervalu  $q$  do  $q+dq$ . Prema tome,  $\Psi^*(q,t) \Psi(q,t)$  opisuje gustoću vjerojatnosti za koordinate položaja.<sup>3</sup> Očito da integriranje preko cijelog prostora mora onda predstavljati sigurnost nalaženja čestice, tj.

$$\int \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz = 1$$

Funkcije za koje vrijedi tzv. uvjet normiranosti

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

zovemo normiranim valnim funkcijama i sve funkcije za koje vrijedi uvjet da im je integral preko cijelog prostora konačan, se mogu normirati.

#### Postulat 2 – Operatori

U kvantnoj se mehanici svakoj dinamičkoj varijabli, tj. svakoj mjerljivoj fizikalnoj veličini (observabli) koja opisuje stanje gibanja sustava (npr. položajne [konfiguracijske] koordinate, vrijeme, brzina, količina gibanja, energija,...) aksiomatski pridružuje po jedan hermitski linearni operator.<sup>4</sup>

Tako se, primjerice, konfiguracijskoj koordinati  $x$  pridružuje operator  $\{x\}$  (tj. množenje operanda s  $x$ ), količini gibanja („impuls“),  $mv$ , pridružuje se operator  $\{-i\hbar\nabla\}$ . Ukupnoj energiji (tzv. Hamiltonovoj funkciji), tj. zbroju kinetičke energije,  $T$ , i potencijalne energije,  $V$ :

$$H = T + V$$

Pripada operator zvan *hamiltonian*:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$$

#### Postulat 3 – Mjerene vrijednosti

Rezultat jednokratnog mjerenja observable  $s$  mora biti jedna od svojstvenih vrijednosti,  $\sigma$ , operatora  $\hat{s}$  pridruženoga toj observabli:

$$\hat{s} \Psi(q, t) = \sigma \Psi(q, t)$$

No, u pravilu, nije moguće pretkazati koja će se od svojstvenih vrijednosti dobiti kao rezultat jednokratnog mjerenja. Budući da je valna funkcija (koja jednoznačno i potpuno određuje stanje sustava) ujedno i svojstvena funkcija operatora  $\hat{s}$ , ona se često poistovjećuje sa stanjem; stoga se za stanje opisano svojstvenom valnom funkcijom često rabi naziv *svojstveno stanje*. Statističko očekivanje prosječne vrijednosti višekratno ponovljenih mjerenja observable  $s$  (kojoj je pridružen operator  $\hat{s}$ ) jest:

$$\mathcal{E}(s) = \int \Psi^* \cdot \hat{s} \Psi d\tau$$

Time su u kvantnu mehaniku uvedeni pojmovi slučajnosti i vjerojatnosti, posve strani klasičnoj mehanici koja je dosljedno deterministička.

Postulat 4 – Vremenska ovisnost

Funkcija stanja se razvija u vremenu prema Schrödingerovoj valnoj jednačbi

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

gdje je  $\hat{H}$  operator ukupne energije zvan *hamiltonijan* (vidi gore u tekstu). Valna funkcija mora zadovoljavati tu jednačbu, tj. mora biti njeno rješenje. Ako se sustav nalazi u *konzervativnom* polju sile, tj. takovomu koje potječe od potencijalne energije koja ne ovisi eksplicitno o vremenu već samo o položajnim koordinatama, moguće je rastaviti valnu funkciju u dva faktora:

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

od kojih je jedan,  $\psi(q)$ , neovisan o vremenu; na taj su način konfiguracijske koordinate separirane od vremena.<sup>4</sup> Funkcija  $\psi(q)$  svojstvena je funkcija *hamiltonijana* pa se može pisati:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

Ta relacija, zvana *vremenski neovisnom* ili *stacionarnom* Schrödingerovom jednačbom, opisuje stacionarna stanja sustava, a svojstvene vrijednosti *hamiltonijana*,  $E_i$ , ukupne su energije sustava u stacionarnim stanjima.

Budući da pretpostavka o konzervativnosti polja sila vrijedi za izoliran sustav, ona u zbilji nikada ne može biti strogo ispunjena. Ipak, stacionarna Schrödingerova jednačba u zadovoljavajućem približenju opisuje stanja „razrijeđenih“ složenih sustava u kojima su podsustavi uzajamno gotovo neovisni.<sup>4</sup>

### 1.1.2. Neke općenite opaske na Schrödingerovu jednačbu

Prema kvantnoj mehanici, za izračun svojstava sustava potrebno je riješiti Schrödingerovu jednačbu. Vremenski neovisna Schrödingerova jednačba je jednačba za “zakrivljenost” valne funkcije.<sup>1</sup> Prihvativši tu ideju, moguće je pretpostaviti oblik njenih rješenja čak i kada je

oblik potencijalne energije kompliciran. Iako pomalo neprecizno, zakrivljenost funkcije se može definirati njezinom drugom derivacijom. Funkcija sa pozitivnom zakrivljenošću ima minimum, a ona s negativnom zakrivljenošću ima maksimum. Jednodimenzionalna Schrödingerova jednačba izražava zakrivljenost valne funkcije kao

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi$$

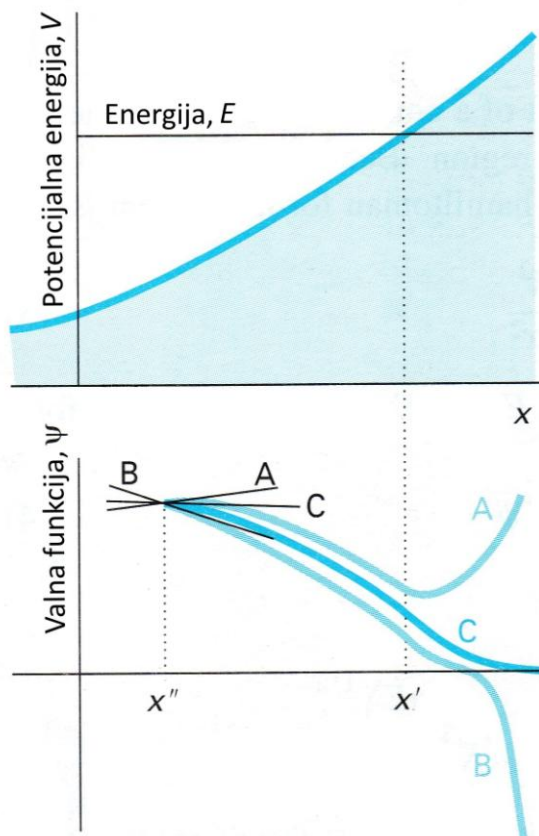
Zbog toga, ako znamo vrijednost od  $V - E$  i od  $\psi$  kod pojedine točke, možemo objasniti zakrivljenost funkcije ondje. Tako kvalitativne pojave jednačbe nam pokazuju kako razotkriti kvalitativne pojave rješenja bez nepotrebnog ulaska u detalje.

Zakrivljenost funkcije  $\psi$  je proporcionalna amplitudi od funkcije  $\psi$ . Zbog toga za danu vrijednost  $V - E$ , kada je funkcija  $\psi$  velika, zakrivljenost je velika. Gdje  $\psi$  pada prema nuli, njezina zakrivljenost se smanjuje. Gdje je  $\psi$  nula, zakrivljenost je nula. Gdje je vrijednost  $E$  veća od vrijednosti  $V$ , faktor  $V - E$  je negativan i tako je predznak zakrivljenosti funkcije  $\psi$  suprotan predznaku same funkcije  $\psi$ . To jest, ako je  $E > V$  i  $\psi > 0$ , tada funkcija  $\psi$  ima negativnu zakrivljenost. U drugom slučaju, gdje je vrijednost  $E$  manja od vrijednosti  $V$ ,  $V - E$  je pozitivna vrijednost i zakrivljenost funkcije  $\psi$  ima isti predznak kao i njezina amplituda. Valna funkcija sa pozitivnom amplitudom bi tada imala pozitivnu zakrivljenost. Konačno, zakrivljenost je proporcionalna razlici apsolutne vrijednosti  $V - E$ . Ako ukupna energija dosta prekoračuje potencijalnu energiju, tada je zakrivljenost velika.<sup>1</sup> Ti podaci nam pružaju sve informacije koje trebamo za kvalitativno rješenje Schrödingerove jednačbe za jednočestični, jednodimenzijnski sustav.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Uvjeti za kvantizaciju energije

Razmotrimo sustav u kojem potencijalna energija ovisi o položaju kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Prihvatljivost valne funkcije je određena amplitudom i nagibom u pojedinoj točki i posljedičnim implikacijama na ponašanje valne funkcije pri rubu. Preuzeto i prilagođeno iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 45.

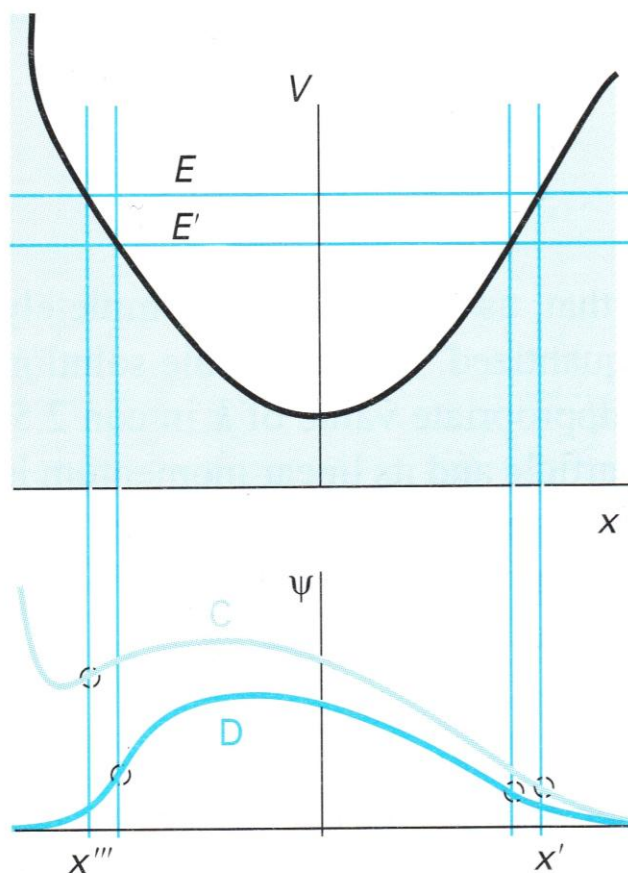
Pretpostavimo da kod  $x''$  valna funkcija ima amplitudu i nagib kako je prikazano za A i da je energija čestice  $E$ . Treba obratiti pažnju da je  $E < V$  za položaje desno od  $x'$  ali  $E > V$  za položaje lijevo od  $x'$ : predznak  $E - V$  se zbog toga mijenja kod  $x'$ . Zakrivljenost valne funkcije  $\psi_A$  je negativna kod  $x''$  jer je  $\psi_A$  pozitivna i  $V < E$ . Valna funkcija ostaje pozitivna i pri  $x'$ , ali desno od te točke  $V > E$ . Njezina zakrivljenost zbog toga postaje pozitivna i valna

se funkcija savija od  $x$ -osi te raste u beskonačnost kako se  $x$  povećava. Zbog toga je  $\psi_A$  nedopustiva valna funkcija (prema Bornovoj interpretaciji).<sup>1</sup> Uzmimo sada, na primjer, funkciju  $\psi_B$  koja ima drukčiji nagib pri  $x''$  ali istu amplitudu. Ta funkcija također ima negativnu zakrivljenost jer je  $E > V$ . Njezina zakrivljenost postaje pozitivna desno od  $x'$  zato što joj je amplituda pozitivna ali je sada  $V > E$ . Promjena u zakrivljenosti je nedovoljna da spriječi „padanje“  $\psi_B$  kroz nulu u negativnu vrijednost i jednako tako i zakrivljenost opet mijenja predznak. Negativna zakrivljenost prisiljava  $\psi_B$  prema negativnoj beskonačnosti kako se  $x$  povećava i zato je i to nedopustiva valna funkcija. S tim neuspjesima u mislima, uzmimo sada, na primjer, funkciju  $\psi_C$  koja ima neki srednji nagib između onih od  $\psi_A$  i  $\psi_B$ . Njezina zakrivljenost mijenja predznak kod  $x'$ , ali radi to na takav način da se  $\psi_C$  asimptotski približava nuli kako  $x$  raste. Radi to tako da se njezina zakrivljenost smanjuje (jer je zakrivljenost proporcionalna amplitudi) i ne savija se ni prema pozitivnoj niti prema negativnoj beskonačnosti. Takva valna funkcija je prihvatljiva. Treba obratiti pažnju da za potencijal prikazan na slici 1., dobra valna funkcija može biti nađena za svaku vrijednost energije  $E$  jednostavno prilagođavajući amplitudu i nagib funkcije kod  $x''$ . *Zbog toga energija takvog sustava nije kvantizirana.*<sup>1</sup>

Sada kada smo vidjeli osjetljivost valne funkcije na potencijal koji raste do velikih vrijednosti samo s jedne strane, trebalo bi biti lako procijeniti poteškoću podešavanja funkcije sustavu u kojem potencijal ograničava česticu na obje strane (slika 2.).

Funkcija  $\psi_C$  koja je bila prihvatljiva u sustavu prikazanom na slici 1 nacrtana je lijevo od  $x'''$  gdje  $V$  raste ponovno iznad  $E$ . Vidimo da ponašanje pri granici znači da je  $\psi_C$  neprihvatljiva funkcija. U stvari, općenito je nemoguće naći prihvatljivo rješenje za proizvoljnu vrijednost od  $E$ . *Samo za neke određene vrijednosti  $E$  je moguće konstruirati dobru valnu funkciju.*<sup>1</sup> Jedna takva funkcija je  $\psi_D$  na slici 2. Drugim riječima, *energija je kvantizirana u sustavu sa granicom na obje strane.*<sup>1</sup>



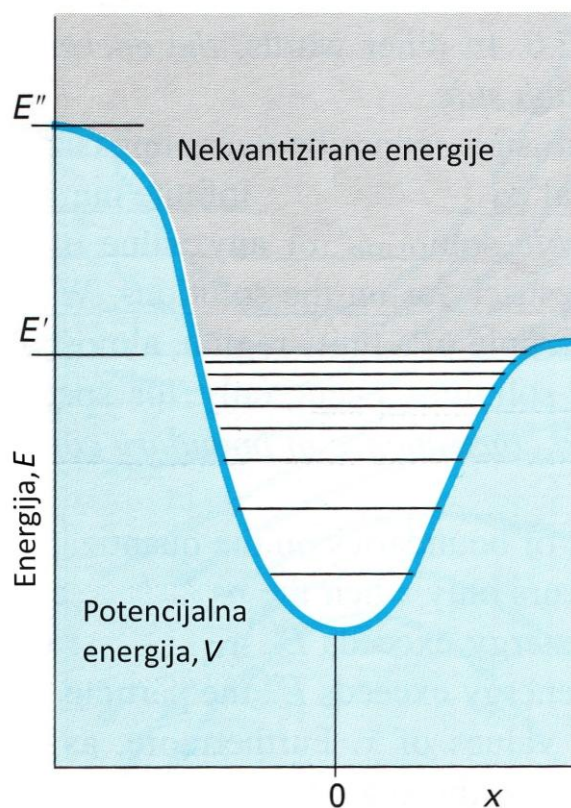


Slika 2. Kada treba zadovoljiti dva rubna uvjeta (u smislu da je čestica ograničena), moguće je naći prihvatljiva rješenja samo za određene vrijednosti  $E$ . To jest, potreba za zadovoljiti rubne uvjete podrazumijeva kvantizaciju energije sustava. Preuzeto iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 45.

Schrödingerova jednadžba, kao diferencijalna jednadžba, ima beskonačno mnogo rješenja. Ima matematički prihvatljiva rješenja za bilo koju vrijednost  $E$ . Međutim, Bornova interpretacija nameće ograničenja na rješenja. Kada sustav ima granice koje ograničavaju česticu na ograničen prostor, skoro sva rješenja su neprihvatljiva: prihvatljiva rješenja se javljaju samo za određene vrijednosti od  $E$ . To jest, **kvantizacija energije je posljedica rubnih uvjeta.**<sup>1</sup>

Dijagram na slici 3 oslikava efekte granica na kvantizaciju energije čestice. Kvantizacija se pojavljuje samo kada je čestica ograničena na konačno područje prostora. Kada njena energija prekoračuje  $E'$ , čestica može izići prema pozitivnim vrijednostima  $x$ , a kada njezina energija

prekoračuje  $E''$ , čestica može putovati neodređeno prema pozitivnim ili negativnim vrijednostima  $x$ .



Slika 3. Općenit sažetak funkcije granica: sustav je kvantiziran samo ako je ograničen na konačno područje prostora. Jedna granica ne nameće kvantizaciju. Preuzeto i prilagođeno iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 46.

Osim toga, kada potencijal postaje manje ograničavajući (to jest, kada područje za koje je  $E > V$  postaje veće), razdvojenost između susjednih kvantiziranih nivoa je smanjena jer postaje progresivno lakše naći energiju koja daje dobre valne funkcije.<sup>1</sup> Područje kvantizirane energije se općenito uzima za naznačivanje da se bavimo *graničnim okolnostima* sustava u kojem je valna funkcija ograničena na ograničeno područje (kao npr. elektron u atomu vodika). Područje nekvanitirane energije se slikovito dovodi u vezu s *problemima raspršenja* u kojima se projektili (bilo kakve čestice ili slično) sudare i tada otputuju u beskonačnost.

Pogledamo li bolje sliku 2 uočiti ćemo još jedno važno svojstvo: valna funkcija može biti različita od nule čak i gdje je  $E < V$ : to jest,  $\psi$  ne mora iščezavati gdje je kinetička energija

negativna. Negativna kinetička energija je klasično zabranjena i činjenica da čestica može biti nađena u području gdje je kinetička energija negativna je primjer kvantno-mehaničkog „prodiranja“.<sup>1</sup> Prodiranje čestice u područje gdje je kinetička energija negativna nije poseban uzrok za uzbunu. Znamo da su, u stvari, opažene energije očekivane vrijednosti operatora a očekivana vrijednost operatora kinetičke energije je uvijek pozitivna (proporcionalna kvadratu hermiteovog operatora,  $p_x$ ). Kao drugo, zbog toga što su svojstvene vrijednosti kvadrata hermiteovih operatora uvijek pozitivne, svako individualno utvrđivanje kinetičke energije će imati pozitivan rezultat. Konačno, svaki pokušaj ograničavanja čestice unutar nekласičnog područja i tada mjerenja njezine kinetičke energije bit će osuđen na propast principom neodređenosti. Ograničenje bi moralo biti na tako malo područje da bi odgovarajuća neodređenost u količini gibanja, a time i kinetičkoj energiji, bila toliko velika da ne bi mogli zaključiti da je kinetička energija uistinu bila negativna.

## 2.2. Čestica u kutiji

### 2.2.1. Jednodimenzijanski sustav

Pod česticom u kutiji razumijevamo fizikalni sustav koji se sastoji od čestice (strogo rečeno, materijalne točke) mase  $m$  ograničene unutar određenog prostora nepropusnim stjenkama.<sup>3</sup> Na tu česticu ne djeluju nikakve sile tako da je potencijal konstantan i možemo odabrati da je jednak nuli,  $V = 0$ . Ograničenost prostora zadaje se također potencijalom koji na stjenkama i izvan stjenki ima beskonačnu vrijednost, što znači da bi čestica trebala imati beskonačnu energiju da izađe izvan ograničenog prostora. Gledano izvana (s beskonačnog potencijala) čestica se nalazi u dubokoj jami i taj se sustav katkad zato zove „čestica u potencijalnoj jami“ (slika 4). Zbog toga što je čestica ograničena, njezina energija je kvantizirana i rubni uvjeti određuju koje energije su dopuštene.<sup>1</sup>

Hamiltonijan za sustav je

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L \\ \infty, & \text{inače} \end{cases}$$

Zbog toga što je potencijalna energija čestice koja dodiruje zidove beskonačna, čestica ne može prodirati u njih. Slijedi da je vremenski neovisna Schrödingerova jednačba,  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ , za područje gdje potencijal nije beskonačan i zato samo za područje gdje je valna funkcija različita od nule

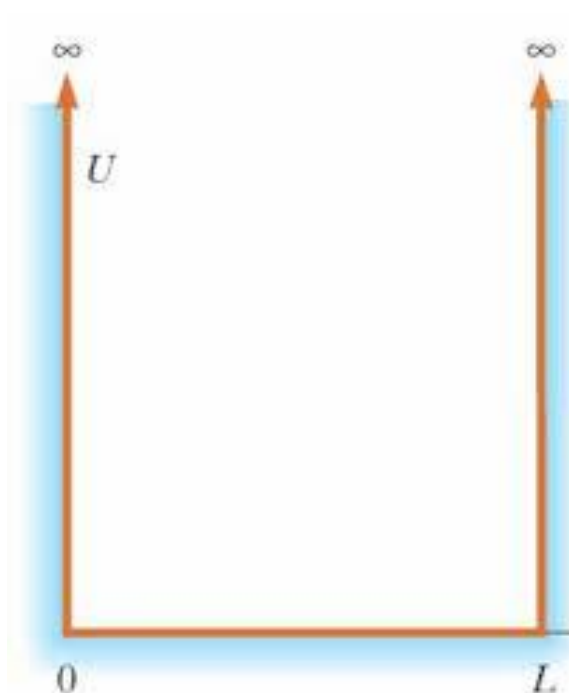
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Ovaj izraz je jednak jednadžbi za slobodno translacijsko gibanje i općenita rješenja ove jednadžbe su

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Zbog toga jer je  $e^{\pm ikx} = \cos kx \pm i \sin kx$ , alternativni oblik tog rješenja je

$$\psi(x) = C\cos kx + D\sin kx$$



Slika 4. Čestica u beskonačno dubokoj potencijalnoj jami. Preuzeto s [http://adria.fesb.hr/~zmiletic/Fizika\\_2/13. Atomska jezgra. Valovi materije. Osnove kvantne mehanike/F2-950\\_Vjezbe\\_14.pdf](http://adria.fesb.hr/~zmiletic/Fizika_2/13_Atomska_jezgra_Valovi_materije_Osnove_kvantne_mehanike/F2-950_Vjezbe_14.pdf), (datum pristupa 16.05.2019.).

U oba oblika, rješenja koeficijenta  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  se nađu razmatranjem rubnih uvjeta.<sup>1</sup> Međutim, važna poanta je da produkt funkcije  $e^{\pm ikx}$  i njene kompleksno konjugirane funkcije nije integrabilan i zato njihova interpretacija treba biti uzeta s oprezom. Uistinu, zato jer se podudaraju sa jednolikom vjerojatnošću raspodjele preko cijelog prostora, ne mogu biti prikaz realnih fizikalnih sustava.<sup>1</sup> Zato je jedino prihvatljivo rješenje

$$\psi(x) = C\cos kx + D\sin kx$$

Valne funkcije su nula izvan kutije gdje je  $x < 0$  ili  $x > L$ . Valne funkcije su svugdje kontinuirane i zato moraju biti nula na rubovima (zidovima). Uvjeti su zato  $\psi(0) = 0$  i  $\psi(L) = 0$ . Mi sada trebamo primijeniti svaki uvjet naizmjenice u općenitom rješenju oblika

$$\psi(x) = C \cos kx + D \sin kx \quad k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Prvo, kod  $x = 0$  je  $\cos 0 = 1$  i  $\sin 0 = 0$  te  $\psi(0) = C$ . Zato, da bi zadovoljili uvjet  $\psi(0) = 0$  zahtijevamo da je  $C = 0$ . Sljedeće, pri  $x = L$

$$\psi(L) = D \sin kL = 0$$

Jedan način za ispuniti taj uvjet je postaviti  $D = 0$ , ali bi tada valna funkcija bila nula svugdje i čestica ne bi bila nigdje nađena. Alternativno je zahtijevati da sama sinusna funkcija iščezava. To se događa ako je izraz  $kL$  cjelobrojni višekratnik od  $\pi$ . To jest, moramo zahtijevati da  $k$  poprimi vrijednosti

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, \dots$$

Vrijednost  $n = 0$  je isključena jer bi dala  $\sin kx = 0$  za sve  $x$ , i čestica ne bi bila nigdje nađena.<sup>1</sup> Negativna vrijednost od  $n$  samo mijenja predznak od  $\sin kL$  (jer je  $\sin(-x) = -\sin x$ ) i ne pojavljuje se nova valna funkcija.<sup>2</sup> Broj  $n$  je primjer *kvantnog broja*, broja koji označuje stanje sustava i koji se može iskoristiti (ako se upotrijebi prikladna formula) za računanje vrijednosti značajke sustava.<sup>1</sup> Na primjer, zbog toga što je  $E = k^2 \hbar^2 / 2m$  slijedi da je energija povezana s brojem  $n$  preko

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Prvi zaključak ovog računa je da je energija čestice kvantizirana: to jest, ograničena serijom diskretnih vrijednosti. Ta kvantizacija se pojavljuje zbog *rubnih uvjeta* koje valna funkcija  $\psi(x)$  mora zadovoljavati da bi mogla biti prihvatljiva valna funkcija. Općenito: **potreba za zadovoljenjem rubnih uvjeta podrazumijeva da su samo određene valne funkcije prihvatljive i zbog toga ograničava observable na diskretne vrijednosti.**<sup>2</sup> Osim energije, i druge fizikalne observable mogu biti kvantizirane (npr. kutna količina gibanja).

Drugi zaključak je da je najniža energija koju čestica u kutiji može imati  $E_1 = h^2/8mL^2$ . Ova neuklonjiva energija se zove *nulta točka energije*. To je čisto kvantno – mehaničko svojstvo i u nekom hipotetskom svemiru u kojem bi bilo  $h = 0$ , ne bi bilo nulte točke energije.<sup>1</sup> Načelo neodređenosti nam daje nekakav uvid u njezino porijeklo zbog toga što je neodređenost u položaju čestice konačna (negdje je između 0 i  $L$ ), pa neodređenost u količini gibanja ne može biti nula. Zbog toga što je  $\Delta p \neq 0$ , slijedi da je  $\langle p^2 \rangle \neq 0$  i posljedično prosjek kinetičke energije, koja je proporcionalna  $\langle p^2 \rangle$ , također ne može biti nula. Za jednostavniji način shvaćanja porijekla nulte točke energije treba primijetiti da je valna funkcija nužno savijena ako je nula na svakom rubu a različita od nule svuda unutar kutije. Zakrivljenost valne funkcije označuje posjedovanje kinetičke energije pa čestica nužno posjeduje kinetičku energiju različitu od nule ako je unutar kutije.<sup>1</sup>

Treba primijetiti i da se smanjuje razlika u energiji između susjednih stanja kako se povećava razmak između rubova i tako čestica ima više slobode:

$$E_{n+1} - E_n = \{(n+1)^2 - n^2\} \frac{h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

Kako se duljina kutije približava beskonačnosti (što odgovara kutiji makroskopskih dimenzija), razlika susjednih nivoa se približava nuli i efekti kvantizacije postaju posve nevažni. U stvari, čestica postaje neograničena i slobodna.<sup>1</sup>

Vratimo se sada malo na valnu funkciju. Preostaje nam još samo odrediti konstantu  $D$  da bi rješenje bilo potpuno. Vjerojatnost nalaska čestice unutar kutije mora biti jednaka 1 pa integral od  $\psi^2(x)$  preko prostora između  $x = 0$  i  $x = L$  mora biti jednak 1:

$$1 = \int_0^L \psi(x) * \psi(x) dx = D^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{2} LD^2$$

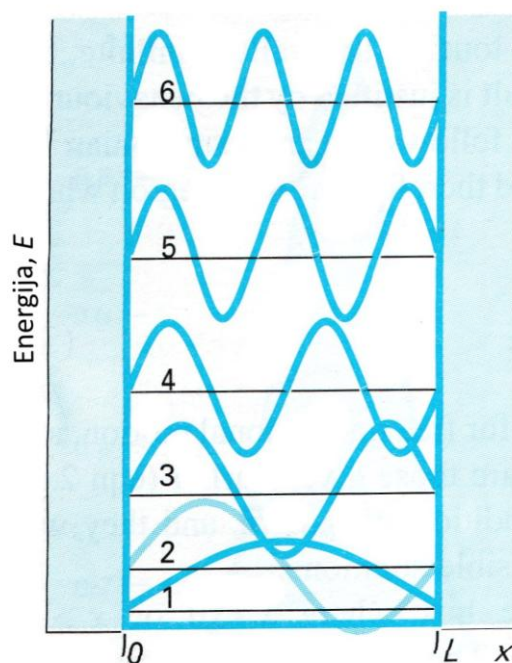
Zato,  $D = (2/L)^{1/2}$ . Potpuno rješenje je

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

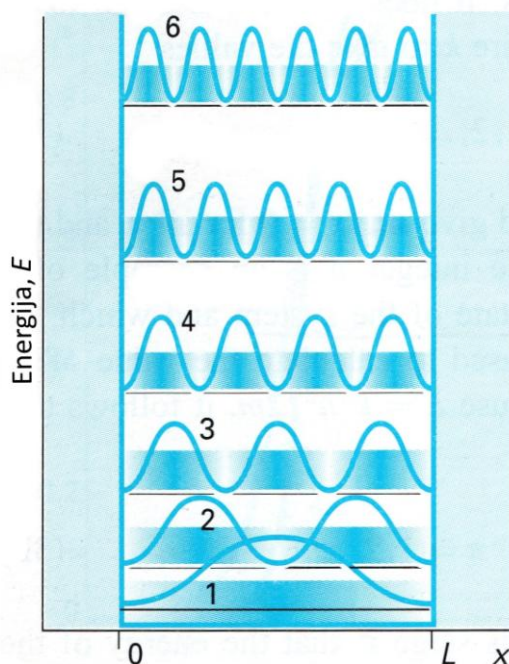
Vidimo da postoji jedan kvantni broj koji određuje i funkcije i energije. Valne funkcije čestice prisiljene na gibanje (kretanje) u jednodimenzionalnoj kutiji su uzajamno ortogonalne sinusne funkcije sa istom amplitudom ali različitom valnom duljinom (slika 5).

Svaka valna funkcija na slici 5 je stojni val i svaki val jedan za drugim posjeduje jednu više polovicu vala i time prikladno kraću valnu duljinu.<sup>2</sup> Skraćivanje valne funkcije rezultira u prosječno oštrijoj zakrivljenosti valne funkcije i zato u povećanju kinetičke energije čestice. Broj čvorova (točki gdje valna funkcija prolazi kroz nulu) se povećava kako se  $n$  povećava i valna funkcija  $\psi_n$  ima  $n - 1$  čvor. Povećan broj čvorova između rubova dane razdvojenosti povećava učestalost zakrivljenosti valne funkcije i zbog toga povećava kinetičku energiju čestice.<sup>2</sup>



Slika 5. Prvih šest energijskih razina i prikladne valne funkcije za česticu u kutiji. Vidi se da su razine šire razdvojene kako se energija povećava. Preuzeto i prilagođeno iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 56.

Kvadrati valnih funkcija su prikazani na slici 6. Oni predstavljaju gustoću vjerojatnosti za nalazak čestice u svakom stanju. Na slici 6 vidimo primjer principa korespondencije u kojem se stanja klasične mehanike pojavljuju iz kvantne mehanike pri višim kvantnim brojevima.



Slika 6. Gustoća vjerojatnosti pronalaženja čestice u kutiji. Linije pokazuju vrijednost od  $\psi^2(x)$ , a vrpce oslikavaju gustoću vjerojatnosti zasjenjenjem. Raspodjela postaje više jednolika kako se energija povećava. Preuzeto i prilagođeno iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 56.

Količina gibanja čestice u kutiji nije dobro definirana zato jer valna funkcija  $\sin kx$  (jednako kao i  $\cos kx$ ) nije svojstvena funkcija operatora količine gibanja. Međutim, svaka valna funkcija je superpozicija svojstvenih funkcija količine gibanja

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) \quad k = \frac{n\pi}{L}$$

Slijedi da će mjerenje količine gibanja dati vrijednost  $+k\hbar$  za pola mjerenja a  $-k\hbar$  za drugu polovicu mjerenja. Ovo opažanje suprotnih smjerova putovanja sa jednolikom vjerojatnošću je kvantno-mehanička inačica klasične slike da čestica u kutiji „zvecka“ od zida do zida i u svakom danom periodu provodi pola vremena putujući na lijevo, a pola putujući na desno.<sup>2</sup>

Model čestice u kutiji je idealizacija potencijalne energije molekula u plinskoj fazi koje se slobodno kreću u jednodimenzijskoj posudi ili kuglice ograničene žicom. To je također osnova tretmana elektronske strukture metala i jednostavnog tretmana konjugiranih



molekula.<sup>2</sup> Model čestice u kutiji također služi u statističkoj termodinamici u određivanju doprinosa translacijskog gibanja molekula njihovim termodinamičkim svojstvima.

### 2.2.2. Dvodimenzijski sustav

Nove zanimljive osobine se pojavljuju kada razmatramo česticu ograničenu na pravokutnu planarnu plohu sa dimenzijama  $L_1$  u  $x$ -smjeru i  $L_2$  u  $y$ -smjeru. Baš kao i za česticu u jednoj dimenziji gdje valne funkcije izgledaju kao vibrirajuće vrpce sa pritegnutim krajevima, tako se i u problemu čestice u dvodimenzionalnoj potencijalnoj jami za valne funkcije očekuje da se podudaraju s vibracijama ploče koja je kruto pritegnuta na rubovima.<sup>1</sup>

Hamiltonijan za dvodimenzionalnu beskonačno duboku jamu je

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} \right) + V(x, y)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L_1 \text{ i } 0 < y < L_2 \\ \infty, & \text{inače} \end{cases}$$

Schrödingerova jednadžba za česticu unutar zidova (jedino područje gdje je valna funkcija različita od nule) je zbog toga

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x, y)$$

Rubni uvjeti su da valna funkcija mora iščezavati kod svih četiriju zidova. Da bismo riješili jednadžbu sa dvije varijable trebamo je rastaviti (separirati) na dvije jednadžbe od kojih svaka ovisi samo o jednoj varijabli. Na primjer, supstitucijom  $\psi(x, y) = XY$  gdje je  $X$  funkcija samo od  $x$  a  $Y$  funkcija samo od  $y$ . Uvrštenjem ovakvog rješenja u Schrödingerovu jednadžbu i dijeljenjem s  $XY$  dobivamo

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

gdje je  $X'' = d^2X/dx^2$  i  $Y'' = d^2Y/dy^2$ . Ta jednadžba pokazuje da je zbroj dvaju članova od kojih jedan ovisi samo o varijabli  $x$ , a drugi samo o varijabli  $y$ , stalan. Kako su  $x$  i  $y$  nezavisne varijable, možemo ih nezavisno mijenjati ili ne mijenjati. Uzmimo da  $y$  držimo stalnim, tada je drugi član konstantan i dok mijenjamo  $x$  ništa izvan prvog člana se ne mijenja. To znači da i prvi član mora biti konstantan makar mijenjali  $x$ , jer inače ne bi vrijedila jednakost. Slično možemo zaključiti da je i drugi član konstantan i općenito vrijedi da ako je zbroj dvaju

članova, koji su zasebno funkcije svaki od po jedne nezavisne varijable, konstantan, mora i svaki član za sebe biti konstantan.<sup>3</sup>

Ti članovi u našem slučaju moraju imati dimenziju energije pa možemo pisati

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{X''}{X}\right) = E^X \quad i \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{Y''}{Y}\right) = E^Y$$

i tako da vrijedi  $E^X + E^Y = E$ . Obje jednačbe imaju isti oblik kao jednačba za jednodimenzionalni sustav, i rubni uvjeti su isti. Zbog toga možemo rješenja odmah napisati (koristeći  $\psi(x, y) = XY$ ):

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right)$$

$$E_{n_1 n_2} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots ; n_2 = 1, 2, \dots$$

Da bismo definirali stanje čestice u dvodimenzionalnom sustavu, trebamo pobliže odrediti vrijednosti *dva* kvantna broja;  $n_1$  i  $n_2$  mogu poprimiti bilo koju cjelobrojnu vrijednost u svom nizu, neovisno jedan od drugoga.<sup>1</sup>

Mnoge osobine čestice u jednodimenzionalnom prostoru se ponavljaju u višim dimenzijama. Tu je nulta točka energije ( $E_{11}$ ) i razdvajanje energije se smanjuje kako se zidovi razmiču i postaju manje ograničavajući.<sup>1</sup> Energija je kvantizirana kao posljedica rubnih uvjeta. Kao i u jednodimenzionalnom slučaju, čestica je više jednoliko raspoređena po cijelom prostoru kutije pri višim energijama nego pri nižim.

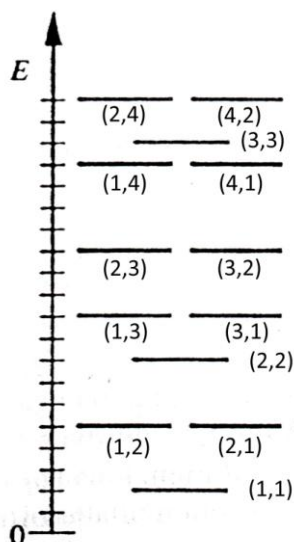
Jedna osobina koja postoji u dvodimenzionalnom slučaju (za razliku od jednodimenzionalnog sustava) postaje očita kada je kutija geometrijski gledano kvadrat. Tada je  $L_1 = L_2 = L$  i energije su dane s

$$E_{n_1 n_2} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

Ovaj izraz podrazumijeva da stanje s kvantnim brojevima  $n_1 = a$  i  $n_2 = b$  ima istu energiju kao stanje s kvantnim brojevima  $n_1 = b$  i  $n_2 = a$  čak i kada je  $a \neq b$ . To je primjer *degeneracije razina*. Na primjer, oba stanja,  $|1,2\rangle$  i  $|2,1\rangle$ , imaju istu energiju  $5h^2/8mL^2$  ali njihove dvije funkcije su različite:

$$\psi_{12}(x, y) = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \quad ; \quad \psi_{21}(x, y) = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)$$

Porijeklo degeneracije u navedenom slučaju je u tome da se valna funkcija može transformirati u drugu rotacijom kutije za  $90^\circ$ . Na slici 7 se jasno vide degenerirani nivoi za nekoliko prvih energijskih razina.



Slika 7. Nekoliko prvih energijskih razina za česticu u 2-D kutiji za slučaj  $L_1=L_2=L$ . Preuzeto i prilagođeno iz T. Cvitaš, Fizikalna kemija, nedovršen rukopis, 1997., poglavlje 2, str. 23.

Općenito, uvijek se očekuje degeneracija u sustavu koji ima visok stupanj simetrije.

U slučaju pravokutne (ali ne kvadratne) kutije, nema takve simetrije i degeneracije. Međutim, katkad se degeneracija pojavljuje gdje nema rotacije koja transformira jednu valnu funkciju u drugu; tada se to zove *slučajna degeneracija*. U određenim se slučajevima slučajna degeneracija zna pojaviti kada nije prepoznata cijela simetrija sustava i kada dublja analiza pokazuje prisutnost *skrivena simetrije* koja međusobno degenerira funkcije.<sup>1</sup> Na primjer, jedan primjer slučajne degeneracije je pravokutna kutija sa duljinama bridova  $L_1 = L$  i  $L_2 = 2L$  i stanjima  $|1, 4\rangle$  i  $|2, 2\rangle$ . U oba slučaja je energija  $E = 5h^2/8mL^2$ . Jedna polovica kutije se može zarotirati relativno prema drugoj i kao rezultat su valne funkcije međusobno pretvorene, što uključuje i njihovo ponašanje pri čvorovima i rubovima (zidovima).<sup>1</sup>

### 2.2.3. Trodimenzijski sustav

Na primjeru čestice u dvodimenzionalnom prostoru upoznali smo najbitnije karakteristike rješavanja Schrödingerove jednadžbe u više dimenzija i samih njezinih rješenja. Kada se

jednadžba može rastaviti na zbroj članova od kojih svaki ovisi o jednoj koordinati, može se uvođenjem produkta valnih funkcija jednadžba rastaviti na više jednadžbi u po jednoj koordinati.<sup>3</sup> Ukupna energija dana je tada zbrojem energija za svaki pojedini stupanj slobode. Tako se to čini i za trodimenzijski sustav. Schrödingerova jednadžba je

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x, y, z)$$

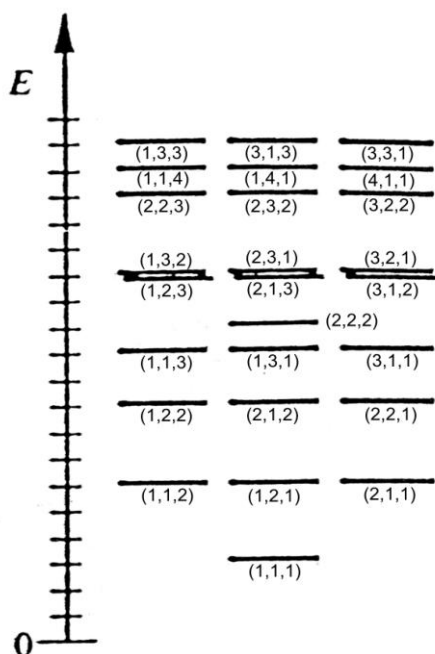
A rješenja su

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \frac{2\sqrt{2}}{(L_1 L_2 L_3)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right)$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots ; n_2 = 1, 2, \dots ; n_3 = 1, 2, \dots$$

Sve značajke sustava su iste kao i kod dvodimenzionalnog sustava samo što sada imamo *tri* kvantna broja. Može se uočiti da se za  $L_1 = L_2 = L_3 = L$  već kod nižih energija pojavljuju trostruke i šesterostruke degeneracije energijskih razina (slika 8).

Ova struktura čestice u 3-D prostoru odgovara energijama translacije molekula plina u zatvorenom prostoru.<sup>3</sup>



Slika 8. Energijske razine za česticu u 3-D kutiji za slučaj  $L_1=L_2=L_3=L$ . Preuzeto i prilagođeno iz T. Cvitaš, Fizikalna kemija, nedovršen rukopis, 1997., poglavlje 2, str. 24.

### 2.3. Čestica u prstenu

Kao prvi korak, razmatramo kvantno- mehanički opis čestice koja se vrti u kružnom prstenu. Ovaj se model također upotrebljava za opis vrtnje bilo čega u ravnini. Ta općenitost proizlazi iz činjenice da je svako takvo tijelo opisano vrtnjom točke mase  $m$  u kružnici radijusa  $r$ , njezinim radijusom vrtnje oko centra mase.<sup>1</sup> Svojstvo koje određuje karakteristike kružnog gibanja tijela je moment inercije,  $I = mr^2$ , i nije važno da li je vrijednost  $I$  za stvarnu česticu koja se vrti u prstenu radijusa  $r$  ili za tijelo mase  $m$  i radijusa vrtnje koje se vrti oko svojega centra mase.

Čestica mase  $m$  se vrti u kružnici radijusa  $r$  u  $xy$ -ravnini. Njezina potencijalna energija je konstantna, i može se uzeti da bude nula. Hamiltonijan je zato

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

Zato što je kretanje ograničeno na kružnicu izabiremo cilindrične koordinate,  $x = r\cos\phi$  i  $y = r\sin\phi$ . Laplasijan u dvije dimenzije je

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Pošto je  $r$  konstantan, mogu se odbaciti derivacije s obzirom na  $r$  i hamiltonijan postaje

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

Valna funkcija ovisi samo o kutu  $\phi$  i zato je obilježavamo s  $\Phi$ . Schrödingerova jednadžba je zato

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \Phi$$

Općenita rješenja su

$$\Phi = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi} \quad m_l = \left( \frac{2IE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Veličina  $m_l$  je bezdimenzijski broj i na ovom stupnju je neograničena u vrijednosti; smisao subskripta  $l$  će postati očita kasnije (kada budemo razmatrali česticu u sferi).

Sada uvodimo rubne uvjete. Ne postoje zapreke za čestično gibanje sve dok je čestica u prstenu i zato ne postoji zahtjev da valna funkcija mora iščezavati u bilo kojoj točki. Međutim, valna funkcija mora biti jednoznačna i iz toga slijedi  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$ . Ovaj zahtjev je primjer **cikličkih (kružnih) rubnih uvjeta**. Slijedi da je

$$Ae^{im_l\phi} e^{2\pi im_l} + Be^{-im_l\phi} e^{-2\pi im_l} = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi}$$

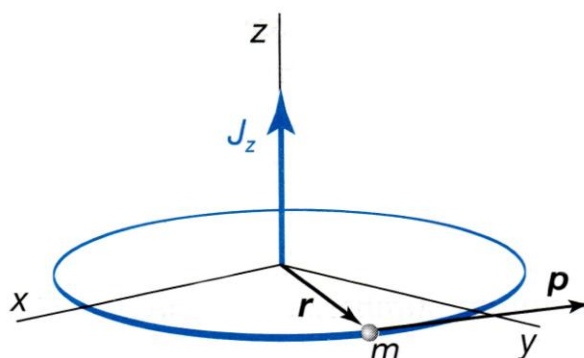
Ta je relacija zadovoljena samo ako je  $m_l$  cijeli broj jer je tada  $e^{2\pi im_l} = 1$ . Rubni uvjeti zato podrazumijevaju da je

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Slijedi da su dopuštene energije

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad s \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Do istog izraza za energiju možemo doći i na drugi način. Razmotrimo česticu mase  $m$  prisiljenu na kretanje u kružnoj stazi radijusa  $r$  u  $xy$ -ravnini. Ukupna energija je jednaka kinetičkoj energiji jer je svugdje  $V = 0$ . Zato možemo pisati  $E = p^2/2m$ . Prema klasičnoj mehanici, kutna količina gibanja,  $J_z$ , oko  $z$ -osi (koja leži okomito na  $xy$ -ravninu) je  $J_z = \pm pr$  pa se energija može izraziti kao  $J_z^2/2mr^2$  (slika 9).



Slika 9. Kutna količina gibanja čestice mase  $m$  u kružnoj stazi radijusa  $r$  u  $xy$ -ravnini je predstavljena vektorom  $J$  sa jednom komponentom različitom od nule,  $J_z$ , iznosa  $pr$  okomitom na  $xy$ -ravninu. Preuzeto iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 306.

Zato što je  $mr^2$  moment inercije,  $I$ , slijedi

$$E = \frac{J_z^2}{2I}$$

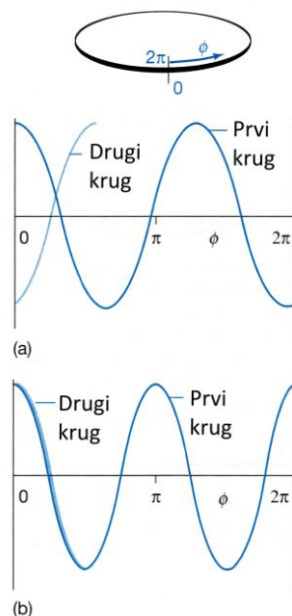
Sada ćemo vidjeti da nisu dopuštene sve vrijednosti kutne količine gibanja u kvantnoj mehanici i da su i kutna količina gibanja i rotacijska energija kvantizirane.

Zato jer je  $J_z = \pm pr$  i od prije de Broglie-va relacija daje  $p = h/\lambda$ , kutna količina gibanja oko  $z$ -osi je

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$

Suprotni predznaci odgovaraju suprotnim smjerovima kretanja. Ova jednadžba pokazuje da što je kraća valna duljina čestice u kružnoj stazi danog radijusa, to je veća kutna količina gibanja. Slijedi da ako možemo shvatiti zašto je valna funkcija ograničena na diskretne vrijednosti, tada možemo shvatiti zašto je kutna količina gibanja kvantizirana.<sup>2</sup>

Pretpostavimo na trenutak da  $\lambda$  može poprimiti proizvoljnu vrijednost. U tom slučaju, valna funkcija ovisi o azimutalnom kutu kako je prikazano na slici 10a.



Slika 10. Dva rješenja Schrödingerove jednadžbe za česticu u prstenu. Opseg kružnice se može razviti u ravnu liniju; točke kod  $\phi = 0$  i  $2\pi$  su identične. Rješenje pod (a) je neprihvatljivo jer nije jednoznačno. Rješenje pod (b) je prihvatljivo. Preuzeto i prilagođeno iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 307.

Kada se  $\phi$  povećava iznad  $2\pi$ , valna funkcija se nastavlja mijenjati, ali za proizvoljnu valnu duljinu se pojavljuje u različitoj točki kod svake točke, što je neprihvatljivo. Osim toga, u uzastopnim krugovima destruktivno interferira sa samom sobom i ne preživljava. Prihvatljivo rješenje se postiže samo ako se valna funkcija ponavlja u uzastopnim krugovima, kao na slici 10b.

Zato što samo neke valne funkcije imaju to svojstvo, slijedi da su samo neke kutne količine gibanja prihvatljive i zbog toga samo neke rotacijske energije postoje.<sup>2</sup> Zbog toga, energija čestice je kvantizirana.

Sasvim izvjesno, dopuštene su samo valne duljine

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

sa  $m_l$ , prihvaćenim označavanjem za ovaj kvantni broj, uzimajući cjelovite vrijednosti uključujući 0. Vrijednost  $m_l = 0$  odgovara  $\lambda = \infty$ ; „val“ beskonačne valne duljine ima konstantnu visinu kod svih vrijednosti od  $\phi$ . Kutna količina gibanja je zato limitirana na vrijednosti

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l h}{2\pi} = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

gdje smo dozvolili  $m_l$  da ima pozitivne ili negativne vrijednosti. Pozitivne vrijednosti od  $m_l$  odgovaraju vrtnji u smjeru kazaljke na satu oko  $z$ -osi a negativne vrijednosti  $m_l$  odgovaraju vrtnji u smjeru suprotnom od kazaljke na satu (gledano od ispod-pravilo desne ruke). Slijedi da je energija ograničena na vrijednosti

$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

Letimičan pogled na izraz za energiju pokazuje da su svi nivoi osim najnižeg ( $m_l = 0$ ) dvostruko degenerirani: zato što je  $E_{m_l} \propto m_l^2$ , stanja s  $+|m_l|$  i  $-|m_l|$  imaju istu energiju.<sup>1</sup> Ova degeneracija proizlazi iz činjenice da čestica može putovati u oba smjera oko prstena sa istim iznosom kutne količine gibanja i zbog toga s istom kinetičkom energijom. Osnovno stanje nije degenerirano zato što je čestica nepomična za  $m_l = 0$  i ne pojavljuje se pitanje suprotnih smjerova putovanja. Također smo vidjeli da je kutna količina gibanja kvantizirana i ograničena na vrijednosti  $J_z = m_l \hbar$ . Povećavajuća kutna količina gibanja se dovodi u svezu sa



povećavajućim brojem čvorova u realnom i imaginarnom dijelu valne funkcije: valna duljina se smanjuje korak po korak kako se  $|m_l|$  povećava, pa se količina gibanja sa kojom čestica putuje oko prstena povećava.<sup>2</sup>

Može se pokazati da su valne funkcije čestice u prstenu svojstvene funkcije operatora orbitalne kutne količine gibanja oko  $z$ -osi. Naime, u klasičnoj se mehanici  $z$ -komponenta orbitalne kutne količine gibanja izražava kao

$$l_z = xp_y - yp_x$$

U ovoj točki izrazimo klasične observable kao operator u položajnoj reprezentaciji

$$\hat{l}_z \rightarrow x \left( \frac{\hbar}{i} \right) \frac{\partial}{\partial y} - y \left( \frac{\hbar}{i} \right) \frac{\partial}{\partial x}$$

Supstitucijom polarnim koordinatama izraz gore postaje

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Razmotrimo utjecaj ovog operatora na valnu funkciju s  $B = 0$ :

$$\hat{l}_z \Phi_{m_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} A e^{im_l \phi} = m_l \hbar A e^{im_l \phi} = m_l \hbar \Phi_{m_l}$$

To je jednadžba svojstvenih vrijednosti i vidimo da se valna funkcija podudara sa orbitalnom kutnom količinom gibanja. Ako je  $m_l > 0$ , tada je kutna količina gibanja pozitivna, a ako je  $m_l < 0$ , tada je kutna količina gibanja negativna.

Preostali zadatak je normirati valne funkcije. Za funkciju s  $B = 0$  možemo pisati

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = |A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im_l \phi} e^{im_l \phi} d\phi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi |A|^2 = 1$$

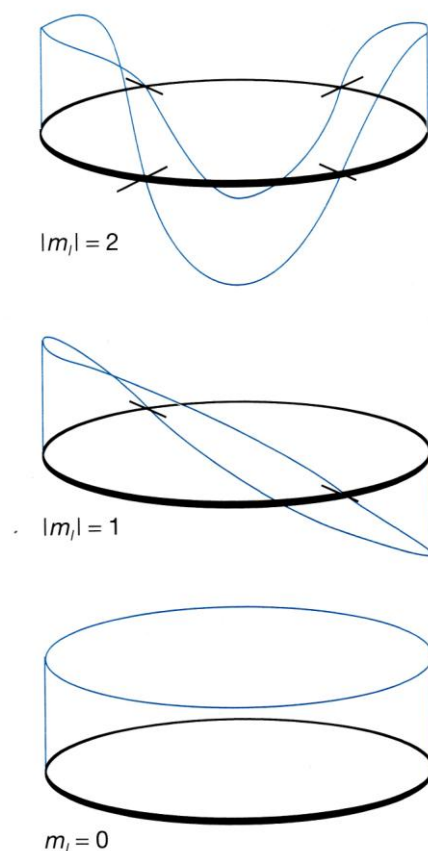
Slijedi da je  $|A| = 1/(2\pi)^{1/2}$  i  $A$  je konvencionalno izabran da bude realan (tako da se apsolutne vrijednosti mogu ispustiti iz te relacije). Može se pokazati da su valne funkcije sa različitim vrijednostima od  $m_l$  međusobno ortogonalne.

Valna funkcija koja odgovara stanju određene kutne količine gibanja  $m_l \hbar$  je

$$\Phi_{m_l} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l\phi} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \{\cos m_l\phi + i \sin m_l\phi\}$$

Valna funkcija je kompleksna (za  $m_l \neq 0$ ).

Postoji nekoliko načina crtanja valnih funkcija. Najjednostavniji postupak je nacrtati realni dio od  $\Phi$  na opseg prstena (slika 11). Općenito, valna funkcija je kompleksna pa sadrži realnu i imaginarnu komponentu međusobno pomaknutu za  $90^\circ$  (realna komponenta izgleda kao da „lovi“ imaginarnu).



Slika 11. Realni dijelovi valnih funkcija čestice u prstenu. Kako se postiže kraća valna duljina, tako iznos kutne količine gibanja oko  $z$ -osi raste u koracima od  $\hbar$ . Preuzeto iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 309.

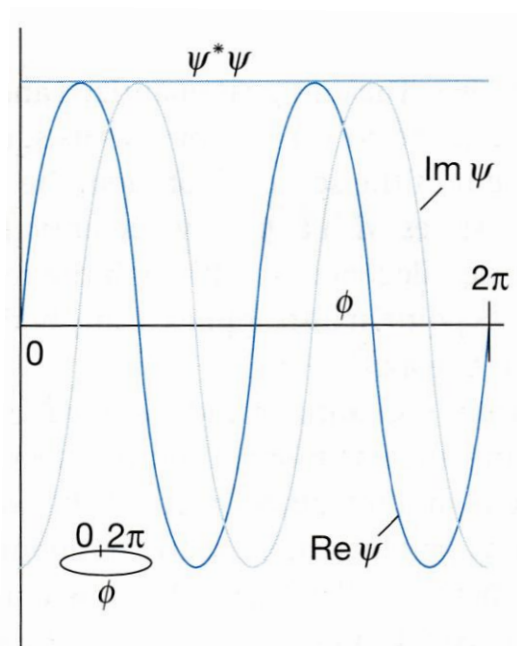
Valna funkcija ima sljedeća simetrijska svojstva:

$$\Phi_{m_l}(\phi + \pi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l(\phi + \pi)} = (-1)^{m_l} \Phi_{m_l}(\phi)$$

To jest, točke razdvojene sa  $180^\circ$  preko promjera prstena imaju istu amplitudu ali se razlikuju u predznaku ako je  $m_l$  neparan.

Da bismo locirali našu česticu, oblikujemo gustoću vjerojatnosti (slika 12):

$$|\Phi_{m_l}|^2 = \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-im_l\phi} \right\} \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l\phi} \right\} = \frac{1}{2\pi}$$



Slika 12. Gustoća vjerojatnosti za česticu u prstenu s određenom kutnom količinom gibanja je jednolika, pa je jednaka vjerojatnost pronalaska čestice bilo gdje u prstenu. Preuzeto i prilagođeno iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 310.

U stanju s određenom kutnom količinom gibanja, čestica je jednoliko raspoređena oko prstena: određenost u vrijednosti kutne količine gibanja podrazumijeva totalnu neodređenost u lokaciji čestice.<sup>1</sup> To je još jedan primjer načela neodređenosti. Međutim, načelo neodređenosti za periodičke varijable treba uzimati s oprezom. U takvom slučaju je prikladno koristiti potpunije oblike observabli nego jednostavno samo  $\phi$  i tada vrijedi

$$\Delta l_z \Delta \sin \phi \geq \frac{1}{2} \hbar |\langle \cos \phi \rangle|$$

Kada se čestica pripremi sa energijom koja je neprecizna u usporedbi s razlikama u energijskim nivoima, kao kada je npr. makroskopski disk postavljen da se vrti, točan opis sustava je superpozicija svojstvenih funkcija kutne količine gibanja. Superpozicija rezultira u valnom paketu.<sup>1</sup> Amplituda valnog paketa može predstavljati položaj stvarne čestice ili točku predstavljajuće mase vrtećeg diska. Zato jer svaka komponenta ima oblik

$$\Psi_{m_l}(\phi, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l\phi - \frac{im_l^2\hbar t}{2I}}$$

točka maksimuma interferencije se vrti oko prstena. Međutim, valni paket se također širi s vremenom.

### 2.3.1. Usporedba čestice u 1D-kutiji i čestice u prstenu

Valna funkcija i energijske razine čestice ograničene na kretanje u 1D-kutiji su dani s

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Valna funkcija čestice u prstenu određene kutne količine gibanja  $m_l\hbar$  i njezine energijske razine su dani s

$$\Phi_{m_l} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l\phi} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \{\cos m_l\phi + i \sin m_l\phi\}$$

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2I} \quad s \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Vidimo da postoji jedan kvantni broj koji određuje i funkcije i energije, kako kod čestice u 1D-kutiji, tako i kod čestice u prstenu. On proizlazi iz zahtjeva ili da valna funkcija mora svugdje biti kontinuirana (čestica u 1D-kutiji) ili da valna funkcija mora biti jednoznačna (čestica u prstenu). Valne funkcije čestice prisiljene na gibanje (kretanje) u jednodimenzionalnoj kutiji su uzajamno ortogonalne sinusne funkcije sa istom amplitudom ali različitom valnom duljinom dok su valne funkcije čestice ograničene na kretanje u prstenu određene kutne količine gibanja  $m_l\hbar$  uzajamno ortogonalne kompleksne funkcije (osim za

$m_l = 0$ ), također jednakih amplituda ali različitih valnih duljina. Letimičan pogled na izraze za energiju pokazuje da čestica u prstenu nema *nulta točku energije* ( $E_0 = 0$ ), tj. u stanju s  $m_l = 0$  kinetička je energija čestice nula, dok je najniža energija koju čestica u 1D-kutiji može posjedovati (*nulta točka energije*) jednaka  $E_1 = h^2/8mL^2$ . Također, energijske razine čestice u 1D-kutiji su nedegenerirane, dok su kod čestice u prstenu svi nivoi, osim najnižeg ( $m_l = 0$ ), dvostruko degenerirani: zato što je  $E_{m_l} \propto m_l^2$ , stanja s  $+|m_l|$  i  $-|m_l|$  imaju istu energiju. Ova degeneracija proizlazi iz činjenice da čestica na prstenu može putovati u oba smjera oko prstena sa istim iznosom kutne količine gibanja i zbog toga s istom kinetičkom energijom. Osnovno stanje nije degenerirano zato što je čestica nepomična za  $m_l = 0$  i ne pojavljuje se pitanje suprotnih smjerova putovanja.

Gustoća vjerojatnosti za česticu u 1D-kutiji je jednaka

$$\psi^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L}$$

i mijenja se s položajem. Pri niskim valnim brojevima  $n$  čini se kao da čestica izbjegava zidove kutije, dok je pri visokim kvantnim brojevima  $n$  čestica jednoliko raspoređena po cijeloj kutiji. To odgovara klasičnoj slici da čestica provodi, u prosjeku, jednako vremena u svakoj točki.

Gustoća vjerojatnosti za česticu u prstenu je jednaka

$$|\Phi_{m_l}|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

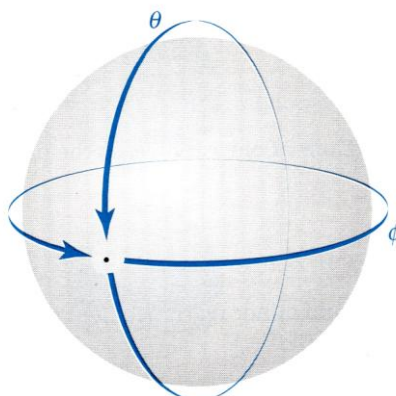
Vidimo da je čestica jednoliko raspoređena oko prstena, što podrazumijeva totalnu neodređenost u lokaciji čestice.

## 2.4. Čestica u sferi

Razmatramo slučaj čestice koja se slobodno kreće u sferi. Točka mase  $m$  može biti stvarna čestica ili točka na čvrstom tijelu koja predstavlja kretanje cijelog tijela. Na primjer, čvrsta jednolika kugla mase  $m$  i radijusa  $R$  se može prikazati kretanjem jedne točke mase  $m$  na udaljenosti  $r = (2/5)^{1/2}R$  (radijus vrtnje) od centra kugle.<sup>1</sup>

Zahtjev da se valna funkcija treba poklapati sa stazom nacrtanom preko polova, baš kao i onom oko ekvatora sfere okolne središnjoj točki (primjer čestice u prstenu), predstavlja drugi

kružni rubni uvjet (slika 13). On se pojavljuje iz potrebe da se valna funkcija „poklapa“ kod  $\theta = 0$  i  $2\pi$  (sjeverni pol) te rezultira pojavom drugog kvantnog broja,  $l$ .



Slika 13. Valna funkcija čestice u sferi mora zadovoljavati dva kružna rubna uvjeta; ovaj zahtjev vodi do dva kvantna broja za njezino stanje kutne količine gibanja. Preuzeto iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 310.

Potencijalna energija čestice u sferi je konstantna, i može se uzeti da bude nula, tako da je hamiltonijan za ovaj problem jednostavno

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Prikladnije je koristiti kružne polarne koordinate umjesto Descartesovih da istaknemo kružnu simetriju. Zato pišemo

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

Standardne manipulacije diferencijala daju sljedeći izraz za operator laplasijan:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

gdje je legendrijan,  $\Lambda^2$ , definiran kao

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Legendrijan je kutni dio laplasijana. S obzirom da je radijus konstantan, možemo odbaciti sve radijalne derivacije te zadržati samo legendrijanov dio laplasijana. Hamiltonijan je zato

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \Delta^2$$

Valne funkcije za česticu u sferi su rješenja jednadžbe

$$\Delta^2 \psi(\theta, \phi) = -k \psi(\theta, \phi) \quad k = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Postoji par načina rješavanja ove parcijalne diferencijalne jednadžbe drugog reda. Jedan od njih je uvidjeti da funkcije trebaju nalikovati rješenjima koje smo već našli za česticu u prstenu, a sfera se tada može smatrati gomilom paralelnih prstenova. Razlika je da u slučaju sfere čestica može putovati iz prstena u prsten.<sup>1</sup> Ovaj pogled sugerira da valna funkcija treba biti odjeljiva i na oblik  $\psi(\theta, \phi) = \theta(\theta)\Phi(\phi)$ , a posljednji faktor ima oblik

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{im_l\phi} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Naš zadatak je odrediti rješenja od  $\theta(\theta)$ , koja zadovoljavaju

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} - \frac{m_l^2 \theta}{\sin^2 \theta} + k\theta = 0$$

Da bismo riješili jednadžbu, uvodimo  $z = \cos \theta$ , sa  $-1 \leq z \leq 1$  i od sada označavamo  $\theta(\theta)$  sa funkcijom  $P(z)$ . Zbog toga što je  $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - z^2$  i

$$\frac{d\theta}{d\theta} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\frac{dP}{dz} \sin \theta$$

jednadžba koju trebamo riješiti je

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1 - z^2) \frac{dP}{dz} \right\} + \left\{ k - \frac{m_l^2}{1 - z^2} \right\} P = 0$$

Supstitucija oblika

$$P(z) = (1 - z^2)^{|m_l|/2} G(z)$$

vodi do sljedeće jednačbe za  $G$ :

$$(1 - z^2)G'' - 2(|m_l| + 1)zG' + \{k - |m_l|(|m_l| + 1)\}G = 0$$

sa  $G' = dG/dz$  i  $G'' = d^2G/dz^2$ . Pokušajmo polinomno rješenje oblika

$$G = \sum_n a_n z^n$$

i nakon supstitucije u diferencijalnoj jednačbi, izvodimo koeficijente od  $z^n$ . Za općenitu vrijednost od  $n$ ,

$$(n + 1)(n + 2)a_{n+2} + \{[k - |m_l|(|m_l| + 1)] - 2n(|m_l| + 1) - n(n - 1)\}a_n = 0$$

što podrazumijeva sljedeću rekurzivnu formulu:

$$a_{n+2} = \left\{ \frac{(n + |m_l|)(n + |m_l| + 1) - k}{(n + 1)(n + 2)} \right\} a_n$$

Beskonačna serija temeljena na ovoj relaciji između koeficijenata divergira za  $z = \pm 1$ , tako da mora postojati ograničenje koje osigurava da serija prestaje nakon određenog broja članova.<sup>1</sup> Ovo ograničenje podrazumijeva da mora postojati vrijednost od  $n = 0, 1, 2, \dots$  za koju vrijedi

$$k = (n + |m_l|)(n + |m_l| + 1)$$

Sada uvodimo *orbitalni kvantni broj kutne količine gibanja*,  $l = n + |m_l|$ , i pišemo to ograničenje kao

$$k = l(l + 1) \quad s \quad l = |m_l|, |m_l| + 1, \dots$$

Orbitalni kvantni broj kutne količine gibanja,  $l$ , je ne-negativan broj i za danu vrijednost od  $l$  postoji  $2l + 1$  dopuštenih vrijednosti magnetskog kvantnog broja  $m_l$ , tj.  $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ . Vidi se da je niz prihvatljivih vrijednosti od  $m_l$  ograničen vrijednostima  $l$ .

Prvotnu jednačbu za česticu u sferi sada možemo pisati kao

$$\Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = -l(l + 1)\psi(\theta, \phi)$$



i znamo koeficijente u razvoju od  $G(z)$ , koji poistovjećuju  $P(z)$  kao *pridružene Legendreove funkcije*. Odnos između normiranih funkcija  $\Theta(\theta)$  i pridruženih Legendreovih funkcija je

$$\Theta(\theta) = \left\{ \left( \frac{2l+1}{2} \right) \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

Umnošci funkcija  $\Theta(\theta)$  i  $\Phi(\phi)$  se zovu **sferni harmonici** i označavaju  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ :

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$$

Ove važne funkcije zadovoljavaju jednadžbu

$$\Delta^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = -l(l+1)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

Prvih nekoliko sfernih harmonika je navedeno u tablici 1.

Tablica 1. Sferni harmonici.

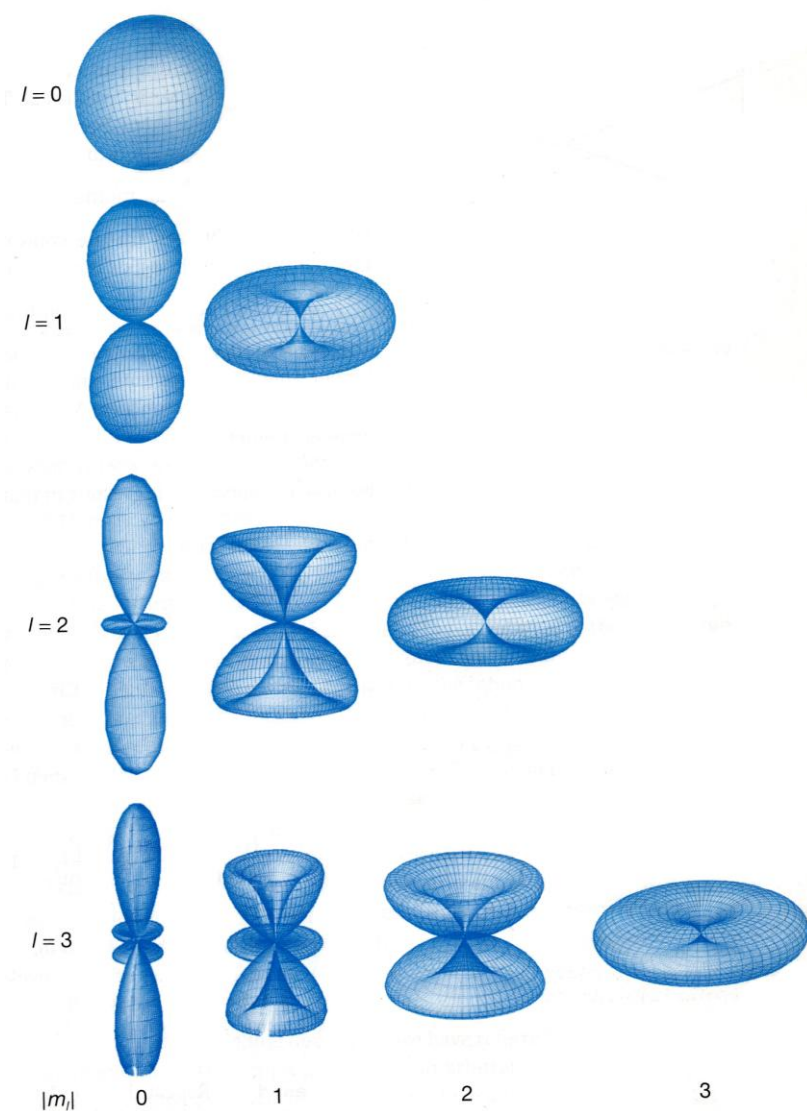
$l$	$m_l$	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\frac{1}{2\pi^{1/2}}$
1	0	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\frac{1}{4} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} (2 - 5 \sin^2 \theta) \cos \theta$
	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{8} \left(\frac{21}{\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$\frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
	$\pm 3$	$\mp \frac{1}{8} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

\*Preuzeto iz P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 78.

Sferni harmonici su ortogonalni i normirani u sljedećem smislu:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm_l}(\theta, \phi)^* Y_{lm_l}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m_l'm_l}$$

Sferni harmonici su kompleksne funkcije za  $m_l \neq 0$ . Slika 14 pokazuje raspodjelu čestice dane kutne količine gibanja za  $l = 0, 1, 2$  i  $3$ . Vidi se da se raspodjela pomiče prema ekvatoru kako se  $|m_l|$  približava  $l$ . Ta promjena odgovara umanjenom nagibu u ravnini klasične rotacije.



Slika 14. Reprezentacija valnih funkcija čestice u sferi za  $l = 0, 1, 2$  i  $3$ . Udaljenost točke na površini od početka je proporcionalna kvadratu apsolutne vrijednosti amplitude valne funkcije u toj točki. Preuzeto iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 313.

Važan „trostruki integral“ je

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l''m_l''}(\theta, \phi) Y_{l'm_l'}(\theta, \phi) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta d\phi = 0 \quad \text{osim za } m_l'' = m_l' + m_l$$

i možemo oblikovati trokut sa stranicama duljine  $l''$ ,  $l'$  i  $l$  (kao 1, 2 i 3 ili 1, 1 i 1 ali ne 1, 2 i 4).<sup>2</sup>

Schrödingerove jednačbe sa funkcijama  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  i  $\psi(\theta, \phi)$  imaju isti oblik. Iz toga slijedi da su energije čestice u sferi ograničene na vrijednosti

$$E_{lm_l} = l(l+1) \left( \frac{\hbar^2}{2I} \right)$$

Vidimo da je energija kvantizirana i da je neovisna o vrijednosti  $m_l$ . Zbog toga jer za danu vrijednost od  $l$  ima  $2l+1$  vrijednosti od  $m_l$ , zaključujemo da je svaka energijska razina  $(2l+1)$ -struko degenerirana. Treba primijetiti da ne postoji nulta točka energije ( $E_{00} = 0$ ) zato što valna funkcija ne treba biti savijena (relativno prema sferi).

Energija rotirajuće čestice je klasično povezana s kutnom količinom gibanja  $J$  s  $E = J^2/2I$ . Uspoređujući vrijednosti klasičnog i kvantno-mehaničkog izraza za energiju, možemo zaključiti da je iznos kutne količine gibanja također kvantiziran i da je ograničen na vrijednosti

$$\{l(l+1)\}^{1/2} \hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Činjenica da se broj čvorova u  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  povećava s  $l$  odražava činjenicu da viša kutna količina gibanja podrazumijeva višu kinetičku energiju, i zato oštrije savijenu valnu funkciju.<sup>2</sup>

Također, sferni harmonici su svojstvene funkcije od  $\hat{l}_z$ :

$$\hat{l}_z Y_{lm_l} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \Theta_{lm_l} \frac{e^{im_l \phi}}{\sqrt{2\pi}} \right) = m_l \hbar Y_{lm_l}$$

Iz tog izraza se vidi da  $m_l$  pobježe određuje komponentu kutne količine gibanja oko  $z$ -osi, prinos ukupnoj količini gibanja koji se može pripisati rotaciji oko te osi.

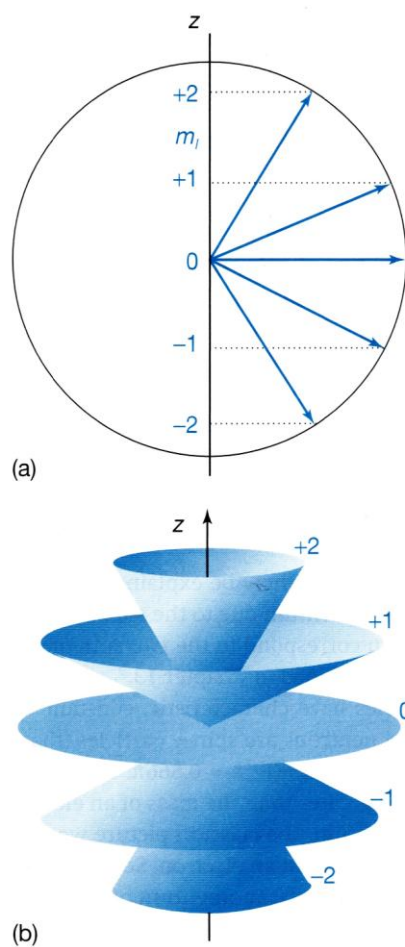
Možemo vidjeti i da su stanja koja odgovaraju velikoj kutnoj količini gibanja oko  $z$ -osi ona u kojima ekvator sijeku linije koje imaju najviše čvorova: velika kinetička energija se sada pojavljuje iz kretanja paralelnog ekvatoru zato što je zakrivljenost najveća u tom smjeru.

Posljedica da je kvantni broj  $m_l$  ograničen na vrijednosti  $l, l-1, \dots, -l$ , za danu vrijednost  $l$  znači da komponenta kutne količine gibanja oko  $z$ -osi može poprimiti samo  $2l+1$  vrijednosti. Ako je kutna količina gibanja predstavljena vektorom duljine proporcionalne njegovom iznosu (to jest, jedinica duljine  $\{l(l+1)\}^{1/2}$ ), tada, da bi se korektno predstavila vrijednost kutne količine gibanja, vektor mora biti orijentiran tako da je njegova projekcija na  $z$ -os duljine  $m_l$  jedinica (slika 15a). U klasičnim terminima, ovo ograničenje znači da ravnina rotacije čestice može zauzeti samo diskretan niz orijentacija. Neobična implikacija je da je orijentacija rotirajućeg tijela kvantizirana.

Kvantno-mehanička posljedica da rotirajuće tijelo ne može zauzeti proizvoljnu orijentaciju s obzirom na neku specifičnu os (na primjer, os definiranu smjerom vanjski primijenjenog električnog ili magnetskog polja) se zove *prostorna kvantizacija*. Osobina je prostorne kvantizacije da vektor kutne količine gibanja ne može ležati točno paralelno proizvoljno definiranoj  $z$ -osi. Njegov maksimum je  $l\hbar$ , što je, u općenitom slučaju, manje od njegovog iznosa,  $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ . Samo za vrlo velike vrijednosti od  $l$  (u klasičnim granicama) je  $\{l(l+1)\}^{1/2} \approx l$  i tada rotacija može zauzeti mjesto oko jedne osi.

Za vrijeme prethodne diskusije smo ukazivali na  $z$ -komponentu kutne količine gibanja (komponentu oko proizvoljne osi, koja se uobičajeno označuje  $z$ ), i nismo se osvrtnali na  $x$ - i  $y$ -komponentu (komponente oko dvije osi okomite na  $z$ ). Razlog za ispuštanje je u ispitivanju operatora za te tri komponente. Ta tri operatora međusobno ne komutiraju. Zbog toga, ne možemo pobliže odrediti više od jedne komponente (osim ako je  $l=0$ ). Drugim riječima,  $l_x, l_y$  i  $l_z$  su komplementarne observable. Slijedi da sljedeća slika 15a daje pogrešan utisak na stanje sustava, zato što sugerira određena stanja za  $x$ - i  $y$ -komponentu. Precizniji je zato prikaz na slici 15b. Vektor koji predstavlja kutnu količinu gibanja može biti smatran kao da leži u svakoj točki na vrhu otvora stošca.

Klasični opis rotirajuće čestice se postiže kada je čestica postavljena da se vrti s neprecizno definiranom energijom. U tom slučaju, njezina valna funkcija je valni paket oblikovan iz superpozicije sfernih harmonika. Taj valni paket se kreće u slaganju s predviđanjima klasične fizike i putuje kroz sve kutove, ali se širi s vremenom.



Slika 15. a) Dopuštene orijentacije kutne količine gibanja. Međutim, bolji prikaz je pod b) jer je azimutalni kut vektora oko  $z$ -osi neodređen. Preuzeto iz P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 315.

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford, 1997., str. 42-84.
2. P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th edition, Oxford 2010., str. 288-292. i 306-315.
3. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, nedovršen rukopis, Zagreb, 1997., poglavlje 2, str. 1-27.
4. V. Simeon, *Kemijska termodinamika*, nedovršeni rukopis, Zagreb, 2004., poglavlje 2.2, str. 115-120.
5. [http://adria.fesb.hr/~zmiletic/Fizika\\_2/13. Atomska jezgra. Valovi materije. Osnove kvantne mehanike/F2-950\\_Vjezbe\\_14.pdf](http://adria.fesb.hr/~zmiletic/Fizika_2/13._Atomska_jezgra_Valovi_materije_Osnove_kvantne_mehanike/F2-950_Vjezbe_14.pdf), (16.05.2019.).