ΚΙΝΗΣΕΙΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΕΝΤΟΣ ΠΕΔΙΟΥ COULOMB – – ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΙΔΕΣ ΑΤΟΜΟ

Θεωροῦμε ἠλεκτρόνιο τό ὁποῖο κινεῖται σέ σφαιρικό δυναμικό $V = V(r)$ ὅπου $r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$. Στήν προκειμένη περίπτωση πρόκειται περί πεδίου Coulomb τό ὁποῖο δημιουργεῖται ἀπό σημειακό φορτίο $+Ze$. Γιά τό ὑδρογονοειδές ἄτομο ὁ νόμος τοῦ Coulomb σέ μονάδες c.g.s. γράφεται

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \qquad (1)$$

Σέ μονάδες MKSA ἡ (1) γράφεται

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \qquad (1a)$$

ὅπου $\epsilon_0 = 8.854\times10^{-12}$ farad/meter εἶναι ἡ διαπερατότης τοῦ κενοῦ. Ἐμεῖς θά χρησιμοποιήσουμε τήν ἔκφραση (1). Ἡ Χαμιλτωνιανή τοῦ προβλήματος εἶναι

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) \qquad (2)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ συστήματος. Στήν περίπτωση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου

$$\mu = \frac{m_e m_H}{m_e + m_H} = \frac{m_e}{1+\frac{m_e}{m_H}}$$

$$\text{ἤ} \quad \mu = 0.9995\, m_e \qquad (3)$$

Ἡ Χαμιλτωνιανή (2) ἐκφράζει τήν "ἐσωτερική" ἐνέργεια τοῦ

τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου, εἶναι δηλ. ἀπηλλαγμένη τῆς μεταφορικῆς κινήσεως τοῦ συστήματος (βλ. προηγούμενη παράγραφο). Ἡ ἀντίστοιχη ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι

$$\Big(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2}_{T}\underbrace{-\frac{Ze^2}{r}}_{\equiv\, V(r)}\Big)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (4)$$

Οἱ λύσεις τῆς ἐξ. (4) περιμένουμε νά μοιάζουν πολύ μέ τίς λύσεις τοῦ σφαιρικοῦ δυναμικοῦ, δηλ. νά ἐμπεριέχουν τίς σφαιρικές ἁρμονικές. Λόγω τοῦ σφαιρικοῦ δυναμικοῦ $V(r)$ εἶναι προφανές ὅτι μᾶς διευκολύνει ἡ μετατροπή τοῦ τελεστοῦ τῆς (4) σέ σφαιρικές πολικές συντεταγμένες. Σύμφωνα μέ τήν ἐξ. (28), σελ. 46, ἡ (4) γράφεται

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r+\frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}^2(\theta,\varphi)\right\}\psi(r,\theta,\varphi)+V(r)\psi(r,\theta,\varphi)$$

$$= E\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (5)$$

Ἐπειδή περιμένουμε οἱ λύσεις τῆς (5) νά ἐμπεριέχουν τίς συναρτήσεις $Y(\theta,\varphi)$, εἶναι "λογικό" νά δοκιμάσουμε ἐάν εἶναι δυνατός ὁ διαχωρισμός τῆς $\psi(r,\theta,\varphi)$ σέ γινόμενο συναρτήσεων τοῦ τύπου

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi). \qquad (6)$$

Πράγματι, ἡ γενική λύσις τῆς (5) εἶναι τῆς μορφῆς (6) ὅπου $R(r)$ συνάρτησις μόνον τῆς συντεταγμένης θέσεως $r = |\vec{r}| = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$, ἀνεξαρτήτως τοῦ τύπου τοῦ δυναμικοῦ V, φθάνει νά εἶναι σφαιρικῆς συμμετρίας. Φυσικά ὁ τύπος τῆς συναρτήσεως $R(r)$ ἐξαρτᾶται ἀπό τό δυναμικό $V(r)$ τό ὁποῖο στήν προκειμένη περίπτωση εἶναι δυναμικό Coulomb

Ἀντικαθιστοῦμε τώρα τήν (6) στήν (5) κι᾽ ἔχουμε:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r\right]R(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}R(r)\frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi) +$$
$$+ V(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta\phi)R(r) = E\,R(r)\,Y_{\ell m_\ell}(\theta\phi) \quad (7)$$

Λαμβάνοντας ὑπ᾽ ὄψιν τήν $\hat{\Lambda}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi) = -\ell(\ell+1)Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$ καί διαιρῶντας ἀμφότερα τά μέλη τῆς (7) μέ τήν $Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$ (ἡ ὁποία εἶναι πάντοτε $\neq 0$) παίρνουμε

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right\}R(r) = E\,R(r) \quad (8)$$

Ἡ (8) εἶναι διαφορική ἐξίσωσις 2ας τάξεως μέ ὁλικές παραγώγους· ἡ λύσις της θά μᾶς δώσῃ τήν συνάρτηση $R(r)$, "ἀκτινική" συνάρτησις, ἡ ὁποία σέ συνδυασμό μέ τήν (6) τίς πλήρεις λύσεις τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου. Παρατηροῦμε ὅτι ἡ $R(r)$ πρέπει νά ἐξαρτᾶται ἀπό τόν κβαντικό ἀριθμό ℓ, ἢ γενικώτερα ἀντί τῆς $R(r)$ γράφουμε $R_{n\ell}(r)$ ὅπου n κβαντικός ἀριθμός ἢ σύνολο κβαντικῶν ἀριθμῶν. Ἄρα τελικῶς ἡ (8) γράφεται

$$\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r}_{(A)} + \underbrace{\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{(B)} - \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{(\Gamma)}\Big]R_{n\ell}(r) = E_{n\ell}R_{n\ell}(r) \quad (8a)$$

Ἡ "φυσική" ἑρμηνεία τῶν ὅρων τοῦ τελεστοῦ τῆς (8a) εἶναι:

(A) : ἀκτινική κινητική ἐνέργεια
(B) : $\ell(\ell+1)\hbar^2/2\mu r^2 = \dfrac{J^2}{2I}$ = ἐνέργεια ἐκ "περιστροφῆς" τοῦ ἀνηγμένου συστήματος σωματιδίων.
(Γ) : ἐνέργεια λόγω πεδίου Coulomb

Ἡ (8α) πρέπει νά λυθῆ μέ τίς ὁριακές, φυσικές συνθῆκες-περιορισμούς

$$\left.\begin{array}{ll} R(0) & : \text{πεπερασμένη ποσότης} \\ R(\infty) & : \text{μηδέν} \end{array}\right\} \qquad (9)$$

Ὁρίζουμε $$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \equiv U_l(r) \qquad (10)$$

ὅπου $U_l(r)$ "ἐνεργό δυναμικό". Βάσει τῆς (10) ἡ (8α) γράφεται

$$\underline{\left[\hat{T}_r + U_l(r)\right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)} \qquad (8\beta)$$

Ἡ (8β) ἔχει τήν μορφή ἐξισώσεως Schrödinger ἑνός σωματιδίου μάζης μ, μιᾶς διαστάσεως, τῆς r, τό ὁποῖο κινεῖται σέ δυναμικό $U_l(r)$, μέ τήν διαφορά ὅτι ὁ τελεστής κινητικῆς ἐνεργείας $\hat{T}$ δέν ἔχει τήν συνήθη μορφή, ἀλλά εἶναι

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2} r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) \qquad (11)$$

Ὁρίζουμε τήν ποσότητα

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \text{ (διαστάσεις μήκους)} \qquad (12)$$

καί ἐκφράζουμε τό U_l ὡς πρός a

$$U_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2 a^2} - \frac{Ze^2}{ar} \quad \text{ἤ λόγω τῆς } \frac{\hbar^2}{\mu} = ae^2$$

$$U_l = \frac{l(l+1)ae^2}{2a^2r^2} - \frac{Ze^2}{ar} = \frac{e^2}{ar}\left[\frac{l(l+1)}{2r} - Z\right] \qquad (13)$$

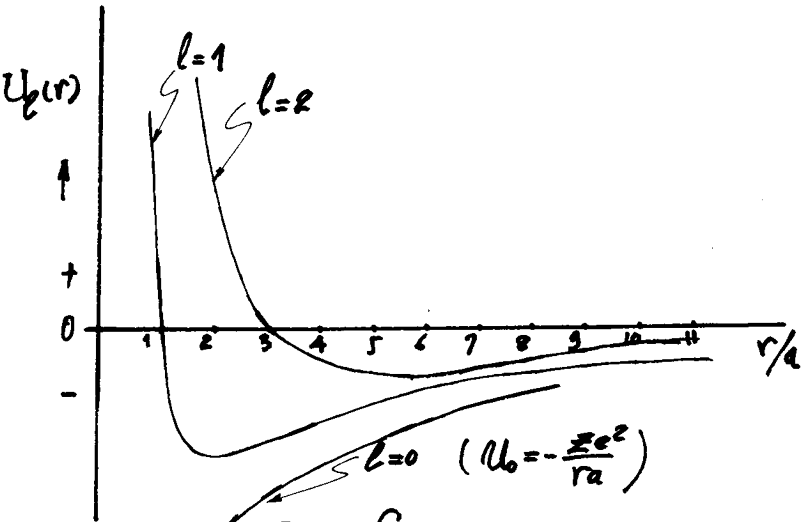
Ἐκφράσαμε δηλ. τό r σέ μονάδες a. Ἀπό τήν τελευταία σχέση παρατηροῦμε ὅτι τό ἐνεργό δυναμικό $U_l(r)$ μηδενίζεται στά σημεῖα

$$r = \frac{l(l+1)}{2Z} \qquad (14)$$

καί γιά $Z=1$ (άτομο υδρογόνου) στά σημεία $r = 1, 3, 6, 10, \ldots$
Τά σημεία όπου τό $U_l(r)$ έχει ελάχιστα προκύπτουν από τήν

$$\frac{dU_l}{dr} = \frac{e^2}{a}\left[-\frac{4r\,l(l+1)}{4r^4} + \frac{Z}{r^2}\right] = 0 \Rightarrow r_{min} = \frac{l(l+1)}{Z} \qquad (15)$$

καί γιά $Z=1$, $r_{min} = 2, 6, 12, \ldots$ Τό Σχ. 1 μας δίνει τήν γραφική παράσταση τοῦ $U_l(r)$ γιά τιμές τοῦ $l=0, 1$ καί 2.



Σχ. 1. Γραφική παράσταση τοῦ $U_l(r)$ στήν περίπτωση $Z=1$.

Γιά $l \neq 0$ τό δυναμικό $\frac{J^2}{2I} \to \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ δέν αφήνει τό ηλεκτρόνιο νά πλησιάση πρός τόν πυρήνα λόγω τοῦ δυναμικοῦ Coulomb: τό $\frac{J^2}{2I} > 0$ $(l \neq 0)$ αντισταθμίζει τό αρνητικό δυναμικό Coulomb. Τό ενεργό δυναμικό $U_l(r)$, $l \neq 0$ μοιάζει πρός μέ δυναμικό <u>μή</u> αρμονικοῦ ταλαντωτοῦ.

Γιά $l=0$, $V=-\frac{Ze^2}{r}$, τό ἠλεκτρόνιο δέν "πέφτει" στόν πυρῆνα λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ σταθερά $\hbar$ εἶναι διάφορη τοῦ μηδενός ἤ λόγῳ "ἀρχῆς ἀπροσδιοριστίας" (vide infra)
Ἡ ποσότης

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177\,\text{Å}$$

ὀνομάζεται καί ἀκτίνα τοῦ Bohr, εἶναι δέ κατά τι μικροτέρα ἀπό τήν a, ἐξ. (12), διότι ἡ ἀνηγμένη μᾶζα μ εἶναι κατά τι μικροτέρα τῆς μάζης τοῦ ἠλεκτρονίου m_e, ἐξ. (3). Τελικῶς ἡ ἐξίσωσις πρός λύσιν (8β) γράφεται·

$$\frac{d^2}{dr^2}R_{nl}(r) + \frac{2}{r}\frac{dR_{nl}(r)}{dr} + \left[\frac{2E_{nl}}{ae^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{nl}(r) = 0 \qquad (16)$$

Ἡ (16) εἶναι κλασσική διαφορική ἐξίσωσις 2ας τάξεως 1ου βαθμοῦ, ὁμογενής καί ἀρκετά δύσκολη. Ὑπενθυμίζομε σέ αὐτό τό σημεῖο ὅτι ἡ λύσις τῆς (16), $R_{nl}(r)$, ἐν συνδυασμῷ μέ τίς συναρτήσεις $Y_{ml}(\theta,\varphi)$, ἐξ. (6), μᾶς δίνει τίς πλήρεις λύσεις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου

$$\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \qquad (6\alpha)$$

Ἀπό τήν λύση τῆς (16) καί μέ τήν ἐπιβολή τῶν ὁριακῶν συνθηκῶν (9) προκύπτει ὅτι

$$l \leq n-1 \qquad (17)$$

$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2n^2a}\left(= -\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{2a}\right)\right) \qquad (18)$$

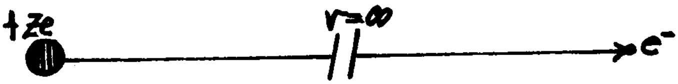
ὅπου $n=1,2,3,\dots$ ἀκέραιος θετικός ἀριθμός. Ἡ E_n, ἡ ὁλική ἐνέργεια τοῦ συστήματος γράφεται καί

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \qquad (18α)$$

όπου

$$E_1 = -Z^2\left(\frac{e^2}{2a}\right) \qquad (18β)$$

Παρατηρούμε ότι η ενέργεια εξαρτάται μόνον από τον κύριο κβαντικό αριθμό n (θυμηθείτε ότι οι ιδιοσυναρτήσεις ψ_{nlm} φέρουν τρεις κβαντικούς αριθμούς, άρα έχουμε εκφυλισμό) και ότι έχει πρόσημο αρνητικό. Τί σημαίνει, φυσικά, ότι το πρόσημο της ενεργείας είναι αρνητικό; Σημαίνει ότι σε άπειρη απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα $+Ze$,



η ενέργεια του συστήματος λαμβάνεται ως μηδέν, και ότι η αντίδρασις

$$H^+ + e^- \longrightarrow H \quad \text{είναι εξώθερμος.}$$

Η διαφορετικά, η μάζα του υδρογόνου είναι μικρότερη της μάζης του συστήματος $H^+ + e^-(r=\infty)$ κατά E_1/c^2 $(Z=1)$.
Οι φασματικές γραμμές του ατόμου του υδρογόνου σε μονάδες cm^{-1}

$$\left(\begin{aligned} 1\,eV &= 23.061\,kcal\,mol^{-1} = 8065.5\,cm^{-1} \\ 1\,kcal\,mol^{-1} &= 349.76\,cm^{-1} \\ 1\,hartree &= 27.21070\,eV = 627.51\,kcal\,mol^{-1} \end{aligned}\right)$$

δίνονται από την σχέση (εξ. (18), $Z=1$)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc} = \frac{e^2}{2ahc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (19)$$

όπου $R_H = 109\,738.9\ cm^{-1}$ είναι η σταθερά Rydberg.
Η εκπληκτικώς ακριβής συμφωνία της θεωρητικής τιμής Rydberg με την αντίστοιχη πειραματική αποτέλεσε έναν από τους πρώτους θριάμβους της θεωρίας Bohr και τον κύριο λόγο αποδοχής της.

$1\,Ry = 1/2\ \text{hartree} = E_1(Z=1) =$ ενέργεια ιονισμού του ατόμου του υδρογόνου $= 13.606\ eV$.

→ Από το πρόβλημα ιδιοτιμών του υδρογονοειδούς ατόμου

$$\mathcal{H}\Psi_{nlm_l} = E_n \Psi_{nlm_l}$$

είναι προφανής, όπως ήδη αναφέραμε, η ύπαρξη εκφυλισμού. Ποιος είναι ο βαθμός εκφυλισμού g στο υδρογονοειδές σύστημα; Η ενέργεια εξαρτάται μόνον από τον κύριο κβαντικό αριθμό n, αλλά η ιδιοσυνάρτηση από την τριάδα n, l, m_l των οποίων οι επιτρεπόμενες τιμές είναι

$n = 1, 2, 3, \ldots$, $l = 0, 1, 2, 3, \ldots n-1$, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$. Προς χάριν σαφήνειας παραθέτουμε τον πίνακα

n	l	m_l	$g(= n^2)$
1	0	0	1
2	0	0	4
	1	−1, 0, 1	
3	0	0	9
	1	−1, 0, 1	
	2	−2, −1, 0, 1, 2	
4	0	0	16
	1	−1, 0, 1	
	2	−2, −1, 0, 1, 2	
	3	−3, −2, −1, 0, 1, 2, 3	
⋮	⋮	⋮	

Μή ἐκφυλισμένη κατάστασις εἶναι ἡ ψ_{100} μόνον. μέ ἀντίστοιχη ἐνέργεια τήν E_1...

Τώρα γιά δεδομένη τιμή τοῦ n εἶναι δυνατόν νά ἔχουμε n τιμές τοῦ l, τοῦ μηδενός συμπεριλαμβανομένου, διότι $l \leq n-1 \Rightarrow n \geq l+1$ καί γιά κάθε τιμή τοῦ l, $2l+1$ τιμές τοῦ m_l. Ἄρα ὁ βαθμός ἐκφυλισμοῦ g δεδομένης δέσμιου καταστάσεως ψ_{nlm_l} θά εἶναι

$$g=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=\sum_{l=0}^{n-1}2l+\underbrace{\sum_{l=0}^{n-1}1}_{n \text{ ὅροι}}=2\sum_{l=0}^{n-1}l+n, \text{ ἤ}$$

$$g= 2\frac{n-1}{2}n+n=\underline{\underline{n^2}}\,.$$

Τό ἀποτέλεσμα αὐτό σημαίνει ὅτι στήν ἐνέργεια E_n ἀντιστοιχοῦν n^2 γραμμικῶς ἀνεξάρτητες συναρτήσεις ψ_{nlm_l} (καταστάσεις). Ὑπενθυμίζουμε ὅτι ὁ ὁποιοσδήποτε γραμμικός συνδυασμός τῶν καταστάσεων $\{\psi_{nlm_l}\}_{lm_l}$ ἀποτελεῖ ἰδιοκατάσταση (λύση) τῆς ἐξ. Schrödinger μέ ἐνέργεια E_n. Πράγματι, ἔστω

$$\Phi_n=\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m_l=-l}^{+l}C_{nlm_l}\psi_{nlm_l} \qquad (20)$$

ὅπου $\{C_{nlm_l}\}_{lm_l}$ σταθερές, πραγματικές ἤ μιγαδικές.

Ἄρα $\hat{H}\Phi_n=\sum_l\sum_{m_l}C_{nlm_l}\hat{H}\psi_{nlm_l}=\sum_l\sum_{m_l}C_{nlm_l}E_n\psi_{nlm_l}$

ἤ

$$\hat{H}\Phi_n=E_n\Phi_n$$

Ἡ τελευταία ἀποδεικνύει ὅτι ἡ Φ_n εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τῆς $\hat{H}$

Δείξαμε ὅτι $g = n^2$. Θεωροῦμενον καὶ τοῦ spin τοῦ ἠλεκτρονίου (vide infra) ὁ ἐκφυλισμός εἶναι $2n^2$.

Γράφομε τώρα τὴν λύση τῆς ἀκτινικῆς ἐξισώσεως (16)

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Z\frac{r}{an}} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \qquad (21)$$

ὅπου οἱ σταθερές $\{b_j\}$ δίνονται ἀπό τὴν ἀναδρομική σχέση

$$b_{j+1} = \frac{2Z}{na}\,\frac{(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)}\, b_j \qquad (22)$$

Ἡ σχέσις (22) μᾶς λέει ὅτι ἐπιλέγοντες τὸν συντελεστή b_0, π.χ. διὰ κανονικοποιήσεως, μποροῦμε νὰ ὑπολογίσουμε ὅλους τοὺς ἄλλους. Οἱ $R_{nl}(r)$ γράφονται εὐκολώτερα μέσω τῶν συναρτήσεων Laguerre:

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}\right\}^{1/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\, e^{-\rho/2} \qquad (23)$$

ὅπου $\rho = \frac{2Z}{na} r$ (ἀδιάστατη ποσότης)

$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, ἡ δὲ σταθερά ἔμπροσθεν ἀπό τὸν παράγοντα $\rho^l L e^{-\rho/2}$ ἀποτελεῖ ποσότητα κανονικοποιήσεως τῶν συναρτήσεων $R_{nl}(r)$

Τὰ πολυώνυμα $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ ὀνομάζονται πλήρη πολυώνυμα Laguerre. Οἱ ποσότης $(2l+1)$ καὶ $(n+l)$ ἀποτελοῦν "δείκτες" τοῦ πολυωνύμου καὶ σημαίνουν ὅτι τὸ πολυώνυμο L_{n+l}^{2l+1} εἶναι βαθμοῦ $-(2l+1)+(n+l) = n-l-1$, κάτι τὸ ὁποῖο διαφαίνεται καὶ ἀπό τὴν ἔκφραση (21). Διὰ $l=0$ (κατάσταση στροφορμῆς μηδέν)

παίρνουμε τά "ἴδια" πολυώνυμα Laguerre, L_n.
Μπορεῖ νά δειχθῆ ὅτι οἱ ρίζες τοῦ πολυωνύμου L_n εἶναι πραγματικές, ὅπως καί θά ἔπρεπε νά εἶναι διότι ἐκφράζουν "ἀπόσταση" ἀπό τό σημεῖο ἀναφορᾶς (θετικές πραγματικές). Ρωτᾶμε πόσους "κόμβους" ἔχει ἡ συνάρτηση $R(r)$, δηλ. σέ πόσα σημεῖα μηδενίζεται. Κατ' ἀρχάς μηδενίζεται στό $r=\infty$ λόγω τοῦ ἐκθετικοῦ παράγοντος $e^{-\rho/2}$, καθώς καί στό σημεῖο $r=0$ ($l\neq 0$) λόγω τοῦ παράγοντος r^l. Ἀνεξαρτήτως τώρα τῶν ἀκραίων περιπτώσεων ∞ καί 0 ἡ $R(r)$ μηδενίζεται σέ $n-l-1$ σημεῖα ὅσα καί ὁ βαθμός τοῦ πολυωνύμου. Ἄρα συνολικά σημεῖα μηδενισμοῦ τῆς $R(r)$ εἶναι

$$n-l-1+2^{(0\text{ καί }\infty)} = n-l+1 \qquad (l\neq 0)$$

ἤ $\qquad n-l-1$ δίχως τά ἄκρα 0 καί ∞

Σύμφωνα μέ τήν (21) ἤ (23) ἡ θεμελιώδης ἀκτινική συνάρτησις ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου θά δίνεται ἀπό τήν σχέση

$$R_{10} = b_0 e^{-Zr/a} \left(= b_0 e^{-\rho/2}\right) \qquad (24)$$

Ἡ σταθερά b_0 προσδιορίζεται (ἐκτός τῆς φάσεως) διά κανονικοποιήσεως:

$$b_0^2 \int_0^\infty r^2 dr\, e^{-2Zr/a} = 1 \Rightarrow \quad b_0 = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}, \text{ ἄρα}$$

$$R_{10} = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \qquad (24a)$$

Ἡ (24a) πολλαπλασιαζομένη μέ τήν ἀντίστοιχη γωνιακή συνάρτηση $Y_{lm} = Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ μᾶς δίνει σύμφωνα μέ τήν ἐξ. (6) τήν πλήρη συνάρτηση ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου στὴν θεμελιώδη του κατάσταση

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \qquad (25)$$

Ὑπενθυμίζουμε ὅτι ↳ 1 Ry = 1/2 hartree

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{100} = -\frac{Z^2}{1^2}\left(\frac{e^2}{2a}\right)\psi_{100} \quad (= E_1\psi_{100})$$

ἡ E_1 εἶναι καί ἡ ἐνέργεια ἰοντισμοῦ τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου $\simeq -13.6$ eV στὴν περίπτωση $Z = 1$.
Ἐπειδή ὁ κβαντικός ἀριθμός l καθορίζει τό μέγεθος τῆς (ἐκ περιστροφῆς) στροφορμῆς τοῦ ἠλεκτρονίου καί λόγω τῆς ἰδιαίτερης σημασίας τῆς στροφορμῆς στὴν κατάταξη τῶν ἀτομικῶν (καί μοριακῶν) καταστάσεων, δίνουμε τίς ἑξῆς ὀνομασίες στίς ἀντίστοιχες τιμές l

l	0	1	2	3	4	5	6	7 ...
	s	p	d	f	g	h	i	k ...

Τά γράμματα s, p, d καί f προέρχονται ἀπό τίς λέξεις sharp, principle, diffuse καί fundamental ἀντιστοίχως (ἱστορική ὀνοματολογία λόγω φασματοσκοπίας καί διατήρησης τῆς ὀνοματολογίας γιά λόγους συνεχείας-παραδόσεως-μνήμης), μετά δέ ἀπό τήν κατάσταση f ἀκολουθοῦμε τό Λατινικό ἀλφάβητο ἐκτός ἀπό τό γράμμα j τό ὁποῖο καί παραλείπεται (ἐπίσης παραλείπονται καί τά γράμματα p καί s μετά τό k)
Συνοψίζουμε τά ἀποτελέσματα γιά τό ὑδρογονοειδές ἄτομο.

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{nlm_l} = E_n\psi_{nlm_l}$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \mu\acute{\varepsilon} \quad E_1 = -\frac{Z^2}{1^2}\left(\frac{e^2}{2a}\right)$$

$$\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\,\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\varphi)$$

καί οἱ τρεῖς συναρτήσεις R, Θ, Φ εἶναι ὀρθοκανονικοποιημένες, ἄρα οἱ ψ_{nlm_l} εἶναι ὀρθοκανονικοποιημένες. Ἡ ἰδιότης τῆς ὀρθογωνιότητος τῶν R καί Θ δέν συζητήθηκε διότι παρουσιάζει ὁρισμένες πολυπλοκότητες. Συνοψίζουμε ὅμως τήν κανονικότητα τῶν συναρτήσεων ϕ, Θ καί R

$$\int_0^{2\pi} d\varphi\, \Phi^*_{m_l}(\varphi)\,\Phi_{m_l}(\varphi) = 1$$

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta\, \Theta^*_{lm_l}(\theta)\,\Theta_{lm_l} = 1 \qquad \text{καί}$$

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

Συνολικό ἀποτέλεσμα:

$$\int_{0_r}^{\infty}\int_{0_\theta}^{\pi}\int_{0_\varphi}^{2\pi} \underbrace{r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{\text{στοιχεῖον ὄγκου}}\, \psi^*_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\,\psi_{n'l'm_l'}(r,\theta,\varphi) = \delta_{nn'}\,\delta_{ll'}\,\delta_{m_l m_l'} \qquad (26)$$

Γιά $n=2$, $l=0$ καί 1, $m_l=0$ καί $m_l=0,\pm1$. Ἄρα οἱ ἰδιοσυναρτήσεις συμβολίζονται ὡς

$$\psi_{200},\ \psi_{21-1},\ \psi_{210},\ \psi_{211}$$

Ἡ ψ_{200} γράφεται καί ψ_{2s}· οἱ ὑπόλοιπες γράφονται καί ψ_{2p-1}, ψ_{2p0}, ψ_{2p+1}.

Ὁ ἀκτινικός παράγων $R_{n\ell}(r)$ δέν ἐξαρτᾶται ἀπό τόν κβαντικό ἀριθμό m_ℓ; ἄρα οἱ συναρτήσεις, π.χ. Φ_{2p} ἔχουν τόν αὐτό ἀκτινικό παράγοντα. Ὁρισμένες ἀπό τίς κανονικοποιημένες συναρτήσεις $R(r)$ δίνονται στόν κάτωθι πίνακα

$$R_{10} = R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Z\frac{r}{a}} \quad \left(= 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}\right)$$

$$R_{20} = R_{2s} = 1/\sqrt{2}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Z\frac{r}{2a}} \left(= 1/\sqrt{2}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(1-\rho)e^{-\rho}\right)$$

$$R_{21} = R_{2p} = 1/2\sqrt{6}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r\, e^{-Z\frac{r}{2a}} \left(= 1/\sqrt{6}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho\, e^{-\rho}\right)$$

$$R_{30} = R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{2Z}{3}\left(\frac{r}{a}\right) + \frac{2Z^2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-Z\frac{r}{3a}}$$

$$R_{31} = R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(Z\left(\frac{r}{a}\right) - \frac{Z^2}{6}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-Z\frac{r}{3a}}$$

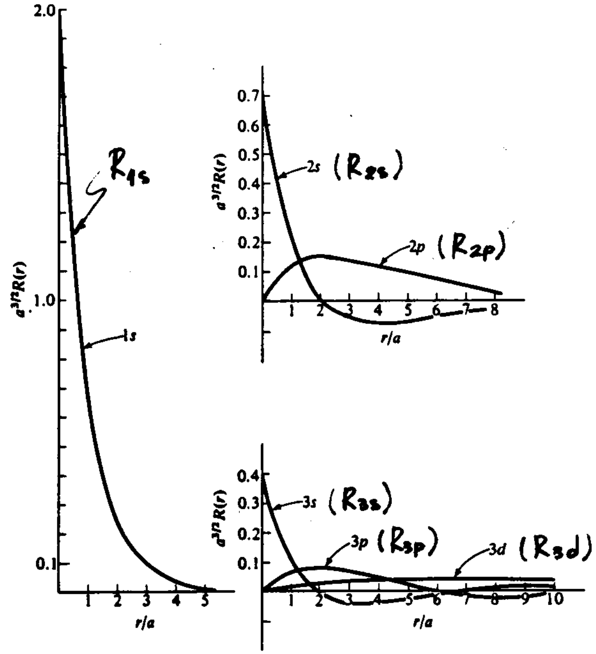
$$R_{32} = R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} \left(= \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}\right)$$

Στήν σελίδα 82 ἀπεικονίζονται γραφικές παραστάσεις τῶν <u>ἀκτινικῶν συναρτήσεων</u> R_{1s}, R_{2s}, R_{2p}, R_{3s}, R_{3p} καί R_{3d}.

Τώρα ἡ πιθανότης νά εὑρεθῇ τό ἠλεκτρόνιο στήν περιοχή τοῦ χώρου ὅπου ἡ συντεταγμένη r βρίσκεται μεταξύ r καί r+dr, ἡ θ μεταξύ θ καί θ+dθ καί ἡ φ μεταξύ φ καί φ+dφ εἶναι

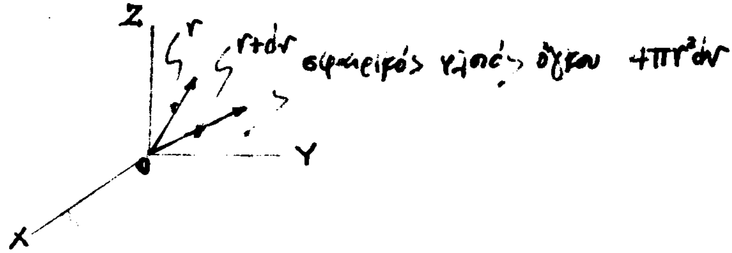
$$|\Psi_{n\ell m_\ell}|^2 \underbrace{d\tau}_{\text{στοιχεῖον ὄγκου}} = |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \qquad (27)$$

Ποιά εἶναι ἡ πιθανότης ὥστε τό ἠλεκτρόνιο (σωματίδιο) νά εὑρεθῇ μεταξύ r καί r+dr ἀνεξαρτήτως τῶν τιμῶν τίς ὁποῖες παίρνουν οἱ συντεταγμένες θ καί φ; Ρωτᾶμε δηλ. ποιά



Σχ. 2. Γραφικές παραστάσεις του ακτινικού παράγοντος $R_{nl}(r)$ του ατόμου του υδρογόνου ($Z=1$). Η ίδια κλίμακα έχει χρησιμοποιηθεί σε όλες τις γραφικές παραστάσεις. Παρατηρείστε ότι μόνον οι συναρτήσεις R_{ns} είναι $\neq 0$ στο $r=0$.

Πόση ἡ πιθανότης νά εὑρεθῆ τό ἠλεκτρόνιο στό μεταξύ δύο σφαιρῶν χῶρο ἀκτίνων r καί r+dr ;

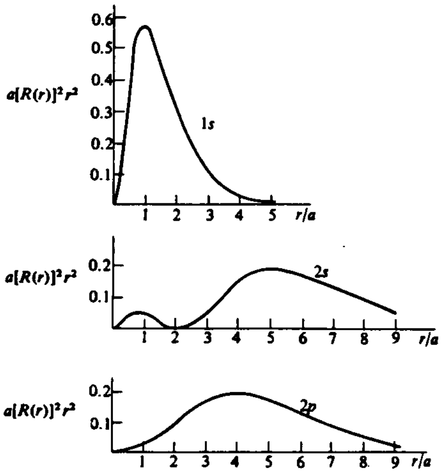


Ἡ ἀπάντησις προκύπτει ὁλοκληρώνοντας τήν κατανομή (27) ὡς πρός τίς συντεταγμένες οἱ ὁποῖες *δέν* μᾶς ἐνδιαφέρουν, δηλ. τίς θ καί φ, ἄρα ἡ ζητουμένη πιθανότης εἶναι

$$\int_{\Omega} |\Psi_{nlm_l}|^2 d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \, |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \, |Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$$

$$= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \, |Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2}_{1} = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

Ἡ συνάρτησις $|R_{nl}(r)|^2 r^2$ ἡ ὁποία εἶναι ἡ πιθανοτική πυκνότης εὑρέσεως τοῦ ἠλεκτρονίου σέ ἀπόσταση r ἀπό τό σημεῖο ἀναφορᾶς (οὐσιαστικά ἀπό τόν πυρῆνα) ὀνομάζεται καί *ἀκτινική συνάρτηση κατανομῆς*. Ἄς σημειωθῆ ὅτι ὁ παράγων r^2 ὁ ὁποῖος πολλαπλασιάζει τήν R προκύπτει ἀπό τό στοιχεῖο ὄγκου dV. Γραφικές παραστάσεις τῶν ἀκτινικῶν συναρτήσεων κατανομῆς $|R_{1s}|^2 r^2$, $|R_{2s}|^2 r^2$ καί $|R_{2p}|^2 r^2$ δίνονται στό Σχ. 3 τῆς σελίδος 84. Παρατηροῦμε ὅτι ἄν καί ἡ $R_{1s}(r)$ *δέν* εἶναι μηδέν στήν ἀρχή τῶν συντεταγμένων (ὁ παράγων r^l εἶναι μονάδα διότι $l=0$) ἡ ἀκτινική συνάρτησις κατανομῆς μηδενίζεται



Σχ. 3. Γραφικὲς παραστάσεις τῶν ἀκτινικῶν συναρτήσεων κατανομῆς $[R_{n\ell}(r)]^2 r^2$ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Ἐδῶ εἰκονίζονται οἱ κατανομὲς $[R_{1s}(r)]^2 r^2$, $[R_{2s}(r)]^2 r^2$ καὶ $[R_{2p}(r)]^2 r^2$. Ἂς σημειωθῇ ὅτι οἱ $[R_{n\ell}(r)]^2 r^2$ μηδενίζονται στὸ $r=0$ ἀνεξαρτήτως στροφορμῆς.

στήν ἀρχή τῶν ἀξόνων λόγῳ τοῦ παράγοντος r^2 ὁ ὁποῖος προέρχεται ἀπό τό στοιχεῖο ὀλοκληρώσεως. Ποῦ βρίσκεται τό μέγιστο τῆς κατανομῆς $|R_{1s}(r)|^2 r^2 = P_{1s}(r)$; Δηλ. τῆς κατανομῆς ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στήν θεμελιώδη κατάσταση τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου. Ἔχουμε

$$P_{1s}(r) = |R_{1s}(r)|^2 r^2 = 4\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-2Zr/a} r^2$$

$$\frac{\partial P(r)}{\partial r} = 4\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left[2r\, e^{-2Zr/a} - r^2 \frac{2Z}{a} e^{-2Zr/a}\right] = 0$$

$$\Rightarrow \quad \underline{\underline{r = \frac{a}{Z}}} \qquad (28)$$

Διά $Z=1$, $r=a$ $(= 0.529\,Å)$ ἡ "ἀκτίς" τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου.

Ὁ παράγων $e^{im_\ell\varphi}$ κάνει τίς συναρτήσεις $\Phi_{n\ell m_\ell}$ μιγαδικές, ἐκτός βέβαια τῆς περιπτώσεως ὅπου $m_\ell = 0$. Εἶναι προτιμότερο ὅμως πολλές φορές νά ἐργαζώμεθα μέ πραγματικές ἀντί τῶν μιγαδικῶν συναρτήσεων, ὅπως π.χ. αἱ $\Phi_{2p\pm1}$ (αἱ ὁποῖες μᾶς καθορίζουν καί τήν κατεύθυνση τῆς τροχιακῆς ὡς πρός Z). Μποροῦμε ν' ἀπαλλαγοῦμε τά μιγαδικά μέρη χρησιμοποιοῦντας κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς ἐκμεταλλευόμενοι τόν ἐκφυλισμό τῶν $\Phi_{n\ell m_\ell}$. Ἐάν π.χ. πάρουμε ὡς γραμμικό συνδυασμό μεταξύ τῶν $\Phi_{2p\pm1}$ τό ἄθροισμα $\Phi_{2p+1} + \Phi_{2p-1}$ ἡ κανονική συνάρτηση θά ἐξακολουθήσῃ νά εἶναι ἰδιο-συνάρτησις τῶν τελεστῶν $\hat{H}$ καί $\hat{L}^2$ ὄχι ὅμως τοῦ $\hat{L}_z$. Ἡ τροχιακή ὡς πρός $\hat{L}_z$ θά ἔχῃ χαθεῖ. Υπενθυμίζουμε μέ κίνδυνο νά γίνουμε κουραστικοί ὅτι

$$\left.\begin{aligned} \hat{J}^2 \Phi_{n\ell m_\ell} &= \ell(\ell+1)\hbar^2 \Phi_{n\ell m_\ell} \quad \text{καί} \\ \hat{J}_z \Phi_{n\ell m_\ell} &= m_\ell \hbar \Phi_{n\ell m_\ell} \end{aligned}\right\} (29)$$

Οἱ (29) εἶναι προφανεῖς ἀπό τόν τρόπο "κατασκευῆς τῆς ψ_{nlm}. Μέ τόν γραμμικό συνδυασμό ὡς πρός m_l ἡ δεύτερη τῶν (29) θά παύσῃ νά ἰσχύῃ. Ἔχουμε τώρα:

σταθερά κανονικοποιήσεως

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{2p-1}+\psi_{2p+1}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}\sin\theta e^{-i\varphi}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}\sin\theta e^{+i\varphi}\right\}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left\{r e^{-Zr/2a}\sin\theta\left(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}\right)\right\}$$

$$=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a}\, r\sin\theta\cos\varphi .$$ Ἀλλά $x = r\sin\theta\cos\varphi$.

Ἄρα
$$\psi_{2px}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x\cdot e^{-Zr/2a} \qquad (30)$$

Καί ἡ ὀνομασία τῆς κανονικῆς συναρτήσεως ὡς ψ_{2px} εἶναι φανερή. Γιά τήν κανονική συνάρτηση ἰσχύουν οἱ σχέσεις

$$\left.\begin{array}{ll}\hat{H}\psi_{2p_x}=E_2\psi_{2p_x} & n=2\\ \hat{L}^2\psi_{2p_x}=1\cdot(1+1)\hbar^2\psi_{2p_x} & l=1\ (p)\\ \text{καί}\quad \int dv\,|\psi_{2p_x}|^2=1 & \end{array}\right\} \qquad (31)$$

Μέ τόν ἴδιο τρόπο κατασκευάζουμε τήν ψ_{2p_y} :

$$\psi_{2p_y}=\frac{1}{i\sqrt{2}}\left(\psi_{2p+1}-\psi_{2p-1}\right)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r\sin\theta\sin\varphi\, e^{-Zr/2a}$$

ἤ
$$\psi_{2p_y}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y\cdot e^{-Zr/2a} \qquad (32)$$

Οἱ σχέσεις (31) προφανῶς ἰσχύουν καί γιά τήν ψ_{2p_y}. Ἡ ψ_{2p0} ($m_l=0$) εἶναι πραγματική καί συχνά συμβολίζεται ὡς ψ_{2p_z} :

$$\psi_{2p_0} \equiv \psi_{2p_z} = 1/\sqrt{\pi}\left(\frac{z}{a}\right)^{5/2} \cdot z \cdot e^{-Zr/2a} .$$

Ἡ συνάρτησις ψ_{2p_z} (καί ἀναλόγως οἱ ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}) εἶναι μηδέν στό ἐπίπεδο (xy) καί θετική ἐπάνω καί ἀρνητική κάτω ἀπό τό ἐπίπεδο (xy)

Στά ἀτομικά συστήματα τό γενικότερο σύμβολο τοῦ τελεστοῦ στροφορμῆς $\hat{J}$ ἀντικαθίσταται μέ $\hat{L}$. Οἱ σχέσεις, π.χ. (29) μέ $m_l = \pm 1$ γράφονται

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{2p+1} &= 1(1+1)\hbar^2 \psi_{2p+1} \\ \hat{L}_z \psi_{2p+1} &= 1\hbar\, \psi_{2p+1} \\ \text{καί}\quad \hat{L}^2 \psi_{2p-1} &= 1(1+1)\hbar^2 \psi_{2p-1} \\ \hat{L}_z \psi_{2p-1} &= -1\times\hbar\, \psi_{2p-1} \end{aligned}\right\} \qquad (29a)$$

Ὅπως ἤδη ἀνεφέραμε οἱ ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y} δέν εἶναι πλέον ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{L}_z$ (ἐν ἀντιθέσει βεβαίως μέ τήν ψ_{2p_z} ἡ ὁποία εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ $\hat{L}_z$ μέ ἰδιοτιμή $0\hbar$) Μέ τόν γραμμικό συνδυασμό (εἰδική περίπτωσις τῆς ἐξ. (20)) κερδίζομε ὑπολογιστικῶς ἤ "γεωμετρικῶς" ἀλλά χάνομε "φυσικῶς". Μέ τόν ἴδιο τρόπο παίρνομε γραμμικούς συνδυασμούς στίς συναρτήσεις μέ ὑψηλότερους κβαντικούς ἀριθμούς, π.χ. στίς ψ_{32m_l}, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$. Ἔχομε δηλ. τίς 5 συναρτήσεις

$$\psi_{3d+2},\ \psi_{3d+1},\ \psi_{3d0},\ \psi_{3d-1} \text{ καί } \psi_{3d-2}.$$

Οἱ γραμμικοί συνδυασμοί λαμβάνονται ἀνά δύο ὅπως καί προηγουμένως

$$\psi_{3d+2} \pm \psi_{3d-2}$$
$$\psi_{3d+1} \pm \psi_{3d-1}$$
$$\psi_{3d0} \ (\text{μέ τόν "ἑαυτόν της"})$$

Στό σημεῖο αὐτό θά εἰσάγουμε καί κάποιον συμβολισμό τόν ὁποῖο καί θά προεκτείνουμε ἀργότερα. Ὁ συμβολισμός αὐτός (εἰσαχθείς ἀπό τόν Dirac) ἦν καί πολύ εὐρύτερης σημασίας φυσικῆς καί μαθηματικῆς, ἀπό ἐμᾶς θά θεωρηθῆ, πρός τό παρόν τουλάχιστον ὡς συντομογραφία. Τόν εἰσάγουμε μέ ἕνα παράδειγμα: Τήν "κατάσταση" $\psi_{3d+2} = \psi_{322}$ τήν συμβολίζουμε μέ $|322\rangle$, δηλ. γράφουμε τό σύμβολο $|\ \rangle$ καί τό "γεμίζουμε" μέ τούς κβαντικούς ἀριθμούς. Ὁ κανονικός συμβολισμός ἔχει τό πλεονέκτημα τῆς γενικότητος καί τῆς ἀπαλλαγῆς ἀπό παράγοντες πού "σκιάζουν" τίς φυσικές ἔννοιες. Στίς περισσότερες τῶν περιπτώσεων οἱ ἀναλυτικές ἐκφράσεις τῶν ἰδιοσυναρτήσεων δέν χρειάζονται, ἐπί πλέον δέ, οἱ ἐκφράσεις αὐτές ἀλλάζουν ἀνάλογα ἐπιλογῆς ἤ συντεταγμένων· ἡ $\psi(r,\theta,\varphi)$ εἶναι προφανῶς διαφορετική τῆς $\psi(x,y,z)$ ὅμως καί οἱ δύο ἔχουν τό ἴδιο σύνολο κβαντικῶν ἀριθμῶν, διότι οἱ κβαντικοί ἀριθμοί περιγράφουν τίς "ἐγγενεῖς ἰδιότητες" τοῦ συστήματος καί αὐτές προφανῶς δέν ἀλλάζουν μέ τήν ἀλλαγή τῶν συντεταγμένων. Χρησιμοποιώντας τόν κανονικό συμβολισμό ἔχουμε π.χ.

$$\hat{H}|322\rangle = E_3|322\rangle$$

$$\hat{L}^2|322\rangle = 2(2+1)\hbar^2|322\rangle$$

$$\hat{L}_z|322\rangle = 2\hbar|322\rangle \qquad \text{κ.τ.λ.}$$

Ἐρχόμεθα λοιπόν ὡς πρός τούς γραμμικούς συνδυασμούς τῶν συναρτήσεων d

$$\underbrace{1/\sqrt{2}}_{\text{παράγων κανονικοποιήσεως}}\left(|322\rangle + |32{-2}\rangle\right) = 1/81\ 1/\sqrt{2\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\, r^2 \sin^2\theta \cos 2\varphi$$

Ἀλλά $x^2-y^2 = r^2\sin^2\theta(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi) = r^2\sin^2\theta\cos 2\varphi$

Ἄρα ἡ τελευταία συνάρτησις γράφεται

$$\Psi_{3d\,x^2-y^2} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,(x^2-y^2) \qquad (33)$$

Μέ τόν ἴδιο τρόπο ἔχουμε

$$\Psi_{3dxy} \equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(|32{-2}\rangle - |322\rangle\right) = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,xy \qquad (34)$$

$$\Psi_{3dyz} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle + |32{-1}\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{81\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,yz \qquad (35)$$

$$\Psi_{3dxz} = \frac{-1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle - |32{-1}\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{81\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,xz \qquad (36)$$

Ἡ Ψ_{3d0} γράφεται

$$\Psi_{3d0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,(3z^2-r^2) \equiv \Psi_{3dz^2} \qquad (37)$$

Ὁ Πίνακας τῆς σελ. 90 συνοψίζει τίς πρῶτες ὑδρογονοειδεῖς συναρτήσεις.

Οἱ ἰδιοσυναρτήσεις $\Psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)\,Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ μηδενίζονται σέ $\underline{n}$ σημεῖα, ἔχουν δηλ. n "κόμβους" ὅπου n ὁ κύριος κβαντικός ἀριθμός: $n-l-1$ κόμβοι προέρχονται ἀπό τά πολυώνυμα $R_{nl}(r)$, ἕνας ἀπό τήν ἀπαίτηση μηδενισμοῦ τῆς συναρτήσεως R στό $r\to\infty$ καί l ἀπό τά πολυώνυμα Legendre τά ὁποῖα ἀποτελοῦν μέρος τῶν σφαιρικῶν ἁρμονικῶν, ἄρα $(n-l-1)+1+l = n$. Δέν θεωρήθη ὁ μηδενισμός τῆς Ψ στό σημεῖο ἀναφορᾶς διότι δέν ἰσχύει ἐάν $l=0$. Ἐάν δέν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν καί ὁ μηδενισμός τῆς R στό ἄπειρο τά "γνήσια" κομβικά σημεῖα τῆς Ψ_{nlm_l} εἶναι $\underline{n-1}$.

Πίνακας (πραγματικών) υδρογονοειδών ιδιοσυναρτήσεων

1. $\psi_{100} = \psi_{1s} = |100\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$

2. $\psi_{200} = \psi_{2s} = |200\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(2 - Z\frac{r}{a}\right) e^{-Zr/2a}$

3. $\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|21{-1}\rangle + |211\rangle\right) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a}\, x$

4. $\psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(|21{-1}\rangle - |211\rangle\right) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a}\, y$

5. $\psi_{210} = \psi_{2p_z} = |210\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} e^{-Zr/2a}\, z$

6. $\psi_{300} = \psi_{3s} = |300\rangle = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(27 - 18Z\frac{r}{a} + 2Z^2\frac{r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a}$

7. $\psi_{3p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|311\rangle + |31{-1}\rangle\right) = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - Z\frac{r}{a}\right) e^{-Zr/3a}\, x.$

8. $\psi_{3p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(|311\rangle - |31{-1}\rangle\right) = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - Z\frac{r}{a}\right) e^{-Zr/3a}\, y.$

9. $\psi_{310} = \psi_{3p_z} = |310\rangle = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - Z r/a\right) e^{-Zr/3a}\, z.$

10. $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(|322\rangle - |32{-2}\rangle\right) = \frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\, xy$

11. $\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|322\rangle + |32{-2}\rangle\right) = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,(x^2 - y^2)$

12. $\psi_{3d_{xz}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle - |32{-1}\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\, xz.$

13. $\psi_{3d_{yz}} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle + |32{-1}\rangle\right) = \frac{\sqrt{2}}{81\pi^{1/2}}\left(Z/a\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\, yz$

14. $\psi_{320} = \psi_{3d_{z^2}} = |320\rangle = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a}\,(3z^2 - r^2)$