Skammtafræði í 3 víddum

Jafna Schrödingers er

$$i\hbar \partial_t \Phi = H \Phi$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\bar{r})$$

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

í kartískum hnitum

$$\bar{p} \longrightarrow -i\hbar \bar{\nabla}$$

í 3-víða staðarrúminu

Bylgjuföllin verða í 3-víðu rúmi

$$\Phi(\bar{r}, t)$$

með norminu

$$\int d\bar{r} \, |\Phi(\bar{r}, t)|^2$$

Eiginföll H eru

$$\Phi_n = \psi_n(\bar{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

eiginföllin má setja í númeraröð, en við munum síðar sjá að n stendur oft fyrir nokkrar skammtatölur

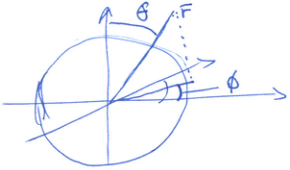
Við viljum leysa jöfnuna í kúluhnitum fyrir mætti með kúlusamhverfu

$$V = V(|\bar{r}|)$$

Ef við skrifum $p^2 = -\hbar\nabla^2$ í kúluhnitum fæst

θ: pólhorn $[0:\pi]$

ϕ: (stefnuhorn) $[0:2\pi]$ (um miðbaug)



$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\partial_\theta\left(\sin\theta\,\partial_\theta\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\partial_\phi^2\right] + V\right\}\psi = E\psi$$

Reynum aðskilnað breytistærða með

$$\psi(\bar{r}) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$$

áður en við reynum innsetningu endurrita ég jöfnuna sem

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\right)\right] - \frac{L^2(\theta,\varphi)}{2mr^2} + V(r)\right\}\phi = E\phi$$

$$L^2(\theta,\varphi) = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta\left(\sin\theta\,\partial_\theta\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\phi^2\right\}$$

Innsetning gefur þá

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}d_r\left(r^2 d_r R\right) - \frac{R}{r^2}L^2(\theta,\varphi)Y\right] + V(r)RY = ERY$$

eða (deilum með RY) og margföldum með $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}$

$$\underbrace{\boxed{\left\{\frac{1}{R}d_r\left(r^2 d_r R\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]\right\}}}_{i} - \underbrace{\boxed{\frac{L^2(\theta,\phi)}{Y}Y}}_{ii} = 0$$

(i) fall af r er alltaf jafn (ii) fyrir öll gildi á θ og ϕ (4)

aðeins hægt báðir hlutar eru sami fastinn

köllum hann $l(l+1)$

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned} & d_r\left(r^2 d_r R\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r)-E\right]R = l(l+1)R \\ & L^2(\theta,\phi)\,Y = l(l+1)\,Y \end{aligned}}$$

Við þurfum að skoða þessar jöfnur frekar

Hornjafnan

giskum aftur á þáttun $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$

þá fæst

nýr aðgreiningarfasti

$$\boxed{\left(d_\phi^2 + m^2\right)\Phi = 0}$$

$$\boxed{\sin\theta\, d_\theta\left(\sin\theta\, d_\theta \Theta\right) + \left[l(l+1)\sin^2\theta - m^2\right]\Theta = 0}$$

Um fyrri jöfnuna gildir að lausnin þarf að vera lotubundin

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

Um lausnirnar gildir þá

$$e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \to e^{2\pi i m} = 1$$

eða

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

θ-jafnan

$$\sin\theta\, d_\theta\left(\sin\theta\, d_\theta \Theta\right) + \left\{\ell(\ell+1)\sin^2\theta - m^2\right\}\Theta = 0$$

er með lausn

$$\Theta(\theta) = A\, P_\ell^m(\cos\theta) + B\, Q_\ell^m(\cos\theta)$$

$Q_\ell^m(\cos\theta)$ er með sérstöðupunkta í $\theta = 0$ og π $\longrightarrow B = 0$

Við veljum ℓ sem $0, 1, 2, 3, \ldots$ (ekki augljóst enn)

$P_\ell^m(\cos\theta)$ eru „associated Legendre"-föllin

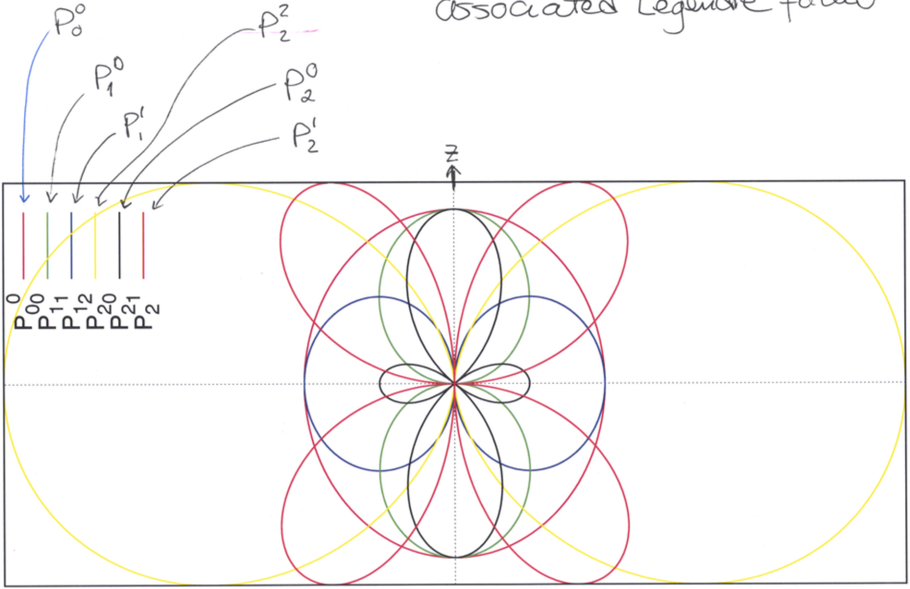
$-\ell \leq m \leq \ell$

$P_0^0(\cos\theta) = 1$ $\qquad$ $P_1^1(\cos\theta) = \sin\theta$

....

$P_1^0(\cos\theta) = \cos\theta$ $\qquad$ $P_2^0(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$

associated Legendre failed



Þessar tvær lausnir fyrir θ og ϕ eru teknar saman í kúlu föllin

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)$$

$$\epsilon = \begin{cases} (-1)^m & \text{ef } m \geq 0 \\ 1 & \text{ef } m \leq 0 \end{cases}$$

en. þessu ϵ-i oft sleppt í öðrum bókum

Mynda fullkominn grunn

$$\int_0^{4\pi} d\Omega \, \left[Y_{lm}(\Omega)\right]^* Y_{l'm'}(\Omega) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

þurfum að muna að heildisfrymið er

$$d\bar{r} = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

Jafna útþáttar, radíal jafnan

$$d_r\left(r^2 d_r R\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left\{V(r) - E\right\}R = l(l+1)R$$

einföldum með

$$u(r) = rR(r) \longrightarrow \begin{cases} R = \dfrac{u}{r}, \quad d_r R = \dfrac{1}{r^2}\left(r d_r u - u\right) \\ d_r\left(r^2 d_r R\right) = r d_r^2 u \end{cases}$$

og því

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} d_r^2 u + \underbrace{\left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]}_{V_{eff}} u = E u}$$

radíal jafnan

eins og við bætist þáttur sem þrengi eindinni í burtu frá $r = 0$ með vaxandi l

Dæmi: Eind í harðri kúlu

Óendanlegur kúlulaga brunnur

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{ef} \quad r \leq a \\ \infty & \text{ef} \quad r > a \end{cases}$$

þurfum að leysa radíal jöfnuna

$$d_r^2 u = \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right\} u$$

með

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$$

Gerum ráð fyrir því að $E \geq 0$

Almenna lausnin er

$$u(r) = A r j_l(kr) + B r n_l(kr)$$

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x} d_x\right)^l \frac{\sin x}{x}$$

Kúlu Bessel fallið

og

$$n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x} d_x\right)^l \frac{\cos x}{x}$$

Kúlu Neumann fallið

Neumann föllin eru með
sérstöðupunkt í $r=0$

$\rightarrow R(r) = A j_\ell(kr)$

k verður að velja þ.a.

$j_\ell(ka) = 0$

Núllstöðvarnar hafa
ekki einfalda lausna
jöfnu

Köllum $\beta_{n\ell}$ n-tu
núllstöð kúlu Bessel
fallsins ℓ

þá verður orkan

$$E_{n\ell} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\beta_{n\ell}^2$$

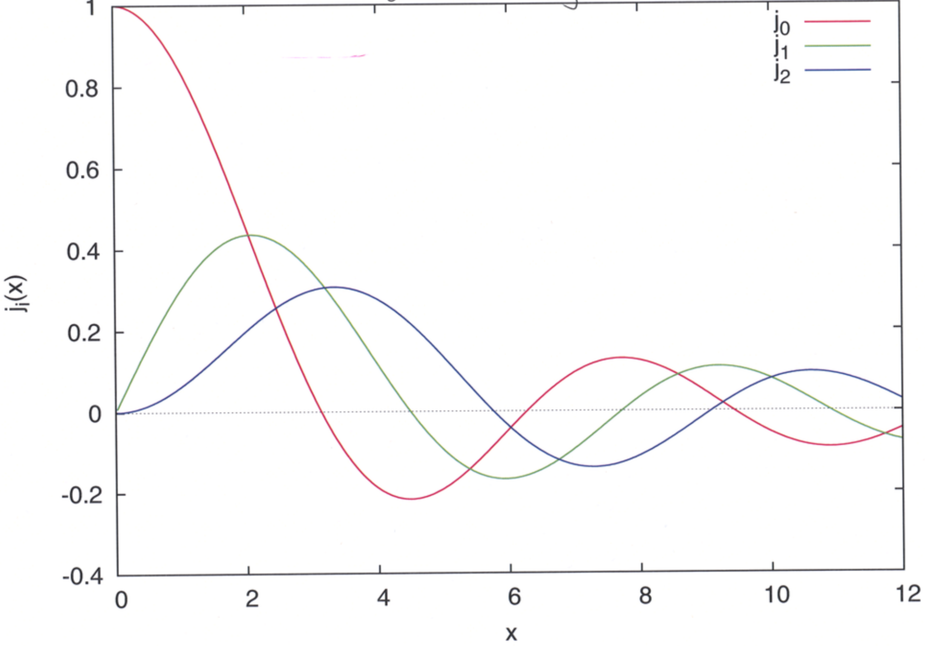
því $ka = \beta_{n\ell}$ og

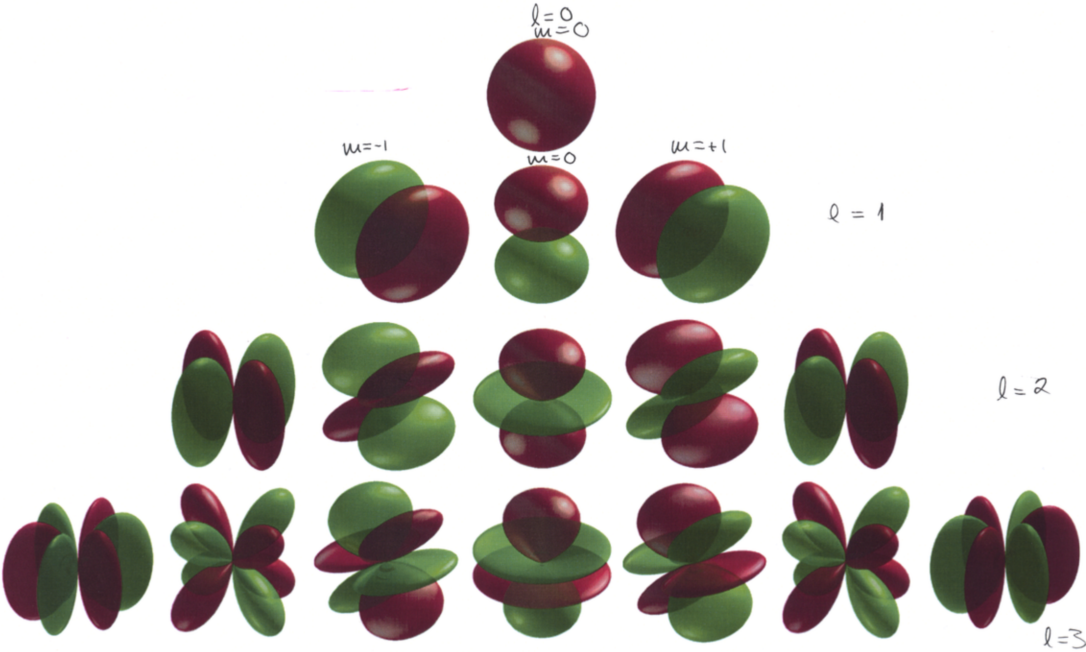
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\beta_{n\ell}^2 = E_{n\ell}$$

$$\psi_{n\ell m}(r,\Omega) = A_{n\ell}\, j_\ell\left(\beta_{n\ell}\frac{r}{a}\right) Y_{\ell m}(\Omega)$$

hærri núllstöð $\rightarrow$ fleiri núllstöðvar
innan kúlu $\rightarrow$ hærri orka

Kúlu Besselföll





Wikipedia
Sarxos