Kvantummechanika VIII.

Centrális erőtér, H atom

→ Schrödinger-egyenlet 3 dimenzióban:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \longrightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar^2 \vec{\nabla}^2 \psi + V\psi}$$

→ Normálás: $\int |\psi|^2 d^3r = 1$, $\psi_n(\vec{r},t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$ → ha a pot. független az időtől. Ekkor az egyes ψ_n-ek kielégítik az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V\psi = E\psi}$$

→ Centrális erőtérben a potenciál csak $\vec{r}$ értékétől függ, így érdemes áttérni polárkoordinátákra. Ekkor a Laplace-operátor:

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)$$

→ Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right)\right] + V(r)\psi = E\psi$$

→ A megoldást $\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\,Y(\vartheta,\varphi)$ alakban keressük, amit behelyettesítve és $(-2mr^2/\hbar^2)$-tel szorozva, majd RY-nal osztva:

$$\underbrace{\left\{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(\vec{r}) - E\right]\right\}}_{l(l+1)} + \underbrace{\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}}_{-l(l+1)} = 0$$

→ Az első rész csak r, míg a második (ϑ,φ) fv. e, mindkettő konstans kell hogy legyen. Ezt a separációs konstanst $l(l+1)$-nek vesszük.

⇒ Az anguláris egyenlet:

↳ szorozva $Y\sin^2\vartheta$-val:

$$\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = -l(l+1)\sin^2\vartheta \cdot Y$$

→ szétválasztható megoldás: $Y(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi)$

→ Behelyettesítve és osztva $\Theta\phi$-vel:

$$\underbrace{\left\{\frac{1}{\Theta}\left[\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{}\right)\right]+l(l+1)\sin^2\vartheta\right\}}_{m^2}+\underbrace{\frac{1}{\phi}\frac{d^2\phi}{d^2\varphi}}_{-m^2}=0$$

→ Szeparációs konstanst egyelőre megkötések nélkül m^2-nek választjuk:

<u>ϕ-egyenlet:</u>

$$\frac{d^2\phi}{d\varphi^2}+m^2\phi=0 \quad\Longrightarrow\quad \phi(\varphi)=e^{im\varphi} \qquad (m \text{ lehet negatív!})$$

→ periodikus feltétel: $\phi(\varphi)=\phi(\varphi+2\pi) \longrightarrow m=0,\pm1,\pm2,\dots$

<u>θ-egyenlet:</u>

$$\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\theta}{d\vartheta}\right)+\left[l(l+1)\sin^2\theta-m^2\right]\theta=0$$

→ Áll. mego: $\Theta(\vartheta)=AP_l^m(\cos\vartheta)$, ahol $P_l^m=P_l^{-m}$ a Legendre fv.

$P_l^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)$, ahol $P_l(x)$ az l. edik Legendre polinom.

<u>Rodrigues-formula:</u> $P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l(x^2-1)^l$

$$\boxed{P_l^m(\cos\vartheta)=\frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-\cos^2\vartheta)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d(\cos\vartheta)^{l+m}}(\cos^2\vartheta-1)^l}$$

→ <u>Normálás:</u> $d^3r=r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,dr$

$$\int|\psi|^2d^3r=\int|R|^2r^2dr\int|Y|^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi=1$$

→ R és Y normálását külön végezzük. A normált anguláris hullámfüggvényeket gömbi harmonikusoknak v. gömbfüggvényeknek nevezzük

$$\boxed{Y_l^m(\vartheta,\varphi)=\epsilon\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,e^{im\varphi}P_l^m(\cos\vartheta)}$$

→ itt $\epsilon=(-1)^m$, ha $m\geq0$ és $\epsilon=1$, ha $m\leq0$. A gömbfüggvények sajátosságosan ortogonálisak, tehát:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left[Y_l^m(\vartheta,\varphi)\right]^*\left[Y_{l'}^{m'}(\vartheta,\varphi)\right]\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

→ végül ennek, hogy $Y_\ell^{-m} = (-1)^m \left(Y_\ell^m\right)^*$

→ Történeti okokból ℓ neve: azimutális kvantumszám, m pedig a mágneses kvantumszám.

<u>A radiális egyenlet:</u> → Látható, hogy a $V(r)$ pot. csak a radiális $R(r)$ komponensre van hatással:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left[V(r) - E\right]R = \ell(\ell+1)R$$

→ Ez leegyszerűsíthető: $u(r) = rR(r)$. Ekkor

$$r^2 \frac{dR}{dr} = \cancel{r^2}\left[r\frac{du}{dr} - u\right]\frac{1}{\cancel{r^2}} \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r}\right) = r\frac{d^2u}{dr^2}$$

→ Behelyettesítve és átrendezve

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[V + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]u = Eu}$$

⇒ A radiális egyenlet.

→ A négyzetes zárójelben szereplő rész az **effektív** potenciál, ami a centrifugális tagot tartalmazza. Jellemzően kifelé igyekszik hajtani a részecskét, a klasszikus mechanikai pszeudo-erőhöz (centrifugális erő) hasonlóan.

→ A normálási kondíció: $\int_0^\infty |u|^2 dr = 1$

→ $V(r)$ megadásáig idáig mehetünk el.

<u>A Hidrogén atom</u>

→ A potenciál (SI): $V(r) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}$, a radiális egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]u = Eu$$

(Kötött és nem kötött mégis!)

→ Osztunk E-vel, és bev. hogy $E = \frac{-\hbar^2 K^2}{2m}$ → $K = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$ (kötött állapot!)

$$\frac{1}{K^2}\frac{d^2u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 K}\cdot\frac{1}{Kr} + \frac{\ell(\ell+1)}{(Kr)^2}\right]u$$

→ új változók: $\rho = Kr$, $\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 K}$ → $d\rho = K\,dr$, $d\rho^2 = K^2 dr^2$

→ így: $$\boxed{\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u}$$ → A Schrödinger-egyenlet új alakja

→ Ha $\rho \to \infty$, akkor a konstans tag dominál:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = u \longrightarrow u(\rho) \sim A e^{-\rho}$$

→ Ha $\rho \to 0$, akkor a centrifugális tag lesz a domináns:

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2}u \longrightarrow u(\rho) \sim C\rho^{l+1}$$

→ Általánosan tehát: $\underline{u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)}$ → Szeretnénk megírni $v(\rho)$-val egy más alakra juttani.

$$\frac{du}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho}\left[(l+1-\rho)v + \rho\frac{dv}{d\rho}\right];$$

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho}\left\{\left[-2l-2+\rho+\frac{l(l+1)}{\rho}\right]v + 2(l+1-\rho)\frac{dv}{d\rho} + \rho\frac{d^2v}{d\rho^2}\right\}$$

→ Behelyettesítve a Schrödinger-egyenlet fenti alakjába:

$$\rho\frac{d^2v}{d\rho^2} + 2\frac{dv}{d\rho}(l+1-\rho) + v\left[\rho_0 - 2(l+1)\right] = 0$$

→ Végezetül feltételezzük, hogy a megoldás-e's $v(\rho)$ előállítható hatványsoros alakban:

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j$$

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j$$

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1}$$

Elvégezve a behelyettesítést:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j + 2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2\sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^j +$$

$$+\left[\rho_0 - 2(l+1)\right]\sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0$$

→ ρ^j-ket kiemelünk, szummázást kiterjesztjük, az összes ρ^j együtthatónak 0-nak kell lennie:

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + \left[\rho_0 - 2(l+1)\right]c_j = 0$$

↳ $$\boxed{c_{j+1} = \left\{\frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}\right\} c_j}$$

→ Ez a rekurziós formula meghatározza az eh-kat, s így a $v(\rho)$ f.-t. c_0-tól indulunk (ami a normálás miatt egy konstans lesz).

→ Nagy j-re: $c_{j+1} \simeq \frac{2j}{j(j+1)} c_j = \frac{2}{j+1} c_j$, $c_j = \frac{2^j}{j!} c_0$

$$v(\rho) = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!}\rho^j = c_0 e^{2\rho}$$, ebből:

$$u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^{\rho}$$ → nagy ρ-ra felrobban!

→ A sorunk vhol véget kell érnie! → $c_{j_{max}+1} = 0$

$$2(j_{max}+l+1) - \rho_0 = 0 \longrightarrow n = j_{max} + l + 1$$

→ n a főkvantumszám → $\rho_0 = 2n$ → Ami meghatározza az energiát

$$E = -\frac{\hbar^2 K^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2\rho_0^2} \longrightarrow E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

$\Downarrow$???

$(n = 1, 2, 3, 4, \dots)$

→ Ez a híres Bohr-formula

$\rho_0 = 2u$ és $\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 K}$ -ból: $K = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)\frac{1}{n} = \frac{1}{an}$, ahol

$$\boxed{a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529\times10^{-10}\,m}$$ → Bohr-sugár

→ Ezekből: $\rho = \frac{r}{an}$

→ A hidrogén térbeli hullámfüggvényét három kvantumszám jellemzi:

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_l^m(\vartheta,\varphi)\,,$$ ahol

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r}\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)\,,$$ $v(\rho)$ pedig egy $j_{max} = n-l-1$ -fokú polinoma ρ-nak, melynek az együtthatóit az előző rekurziós formula determinálja.

→ Az alapállapot: $\underline{E_1 = -13.6\,eV}$

$$\psi_{100}(r,\vartheta,\varphi) = R_{10}(r)\,Y_0^0(\theta,\phi)\,;\quad R_{10}(r) = \frac{C_0}{a}e^{-r/a}$$

→ Normáljuk:

$$\int_0^\infty r^2|R_{10}|^2\,dr = \frac{|C_0|^2}{a^2}\int_0^\infty e^{-2r/a}r^2\,dr = |C_0|^2\frac{a}{4} = 1 \rightarrow C_0 = \frac{2}{\sqrt{a}}$$

$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, s így az alapállapothoz tartozó hullámfüggvény:

$$\boxed{\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}}$$

→ $v(\rho)$ az alkalmazott matematikusok által jól ismert fv.

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)\,,$$ ahol

$$L_{q-p}^{p}(x) = (-1)^p\left(\frac{d}{dx}\right)^p L_q(x)$$

$$\boxed{L_q(x) = e^x\left(\frac{d}{dx}\right)^q\left(e^{-x}x^q\right)}$$ → Laguerre-polinomok → q-adik.

A normált hidrogén-hullámfüggvények:

$$\boxed{\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\, e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na)\right] Y_l^m(\theta,\phi)}$$

→ A hullámfüggvények különböző atomnormáltak

$$\int \psi^*_{nlm}\, \psi_{n'l'm'}\, r^2 \sin\theta \, dr\, d\theta\, d\phi = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$