Wykład X Mechanika kwantowa

Ruch w potencjałach sferycznie symetrycznych

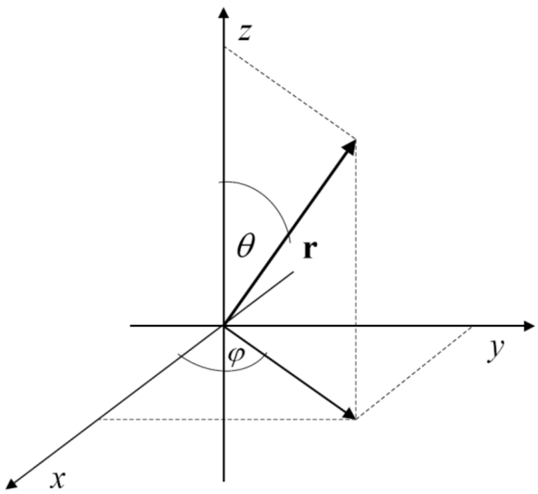
Mamy równanie Schrödingera bez czasu

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}+V(|\mathbf{r}|)\right)\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r}),$$

w którym potencjał nie zależy od kierunku $\mathbf{r}$, lecz tylko od długości $|\mathbf{r}|$.

Wprowadzamy współrzędne sferyczne (r,θ,φ)

$$\begin{cases} r=\sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \cos\theta=\dfrac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ \cos\varphi=\dfrac{x}{\sqrt{x^2+y^2}} \end{cases}$$



$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi \\ y=r\sin\theta\sin\varphi \\ z=r\cos\theta \end{cases}$$

Laplasjan we współrzędnych sferycznych wyraża się wzorem

$$\begin{aligned}\Delta&=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}-\frac{\operatorname{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\\ &=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\end{aligned}$$

więc równanie Schrödingera przybiera postać

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

Ponieważ kwadrat momentu pędu dany jest wyrażeniem

$$\hat{\mathbf{L}}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right),$$

równanie Schrödingera przybiera postać

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)}{2mr^2}+V(r)\right)\varphi(r,\theta,\varphi)=E\varphi(r,\theta,\varphi).$$

Zakładamy teraz postać funkcji falowej $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi)$ i oddzielamy zależność radialną od kątowej

$$-Y(\theta,\varphi)\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r) + R(r)\frac{\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)}{2m\,r^2}Y(\theta,\varphi)$$

$$+V(r)\,R(r)\,Y(\theta,\varphi) = E\,R(r)\,Y(\theta,\varphi) \qquad \Bigg|\times\frac{2mr^2}{\hbar^2 R(r)\,Y(\theta,\varphi)}$$

$$\underbrace{-\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}V(r) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}E}_{=-C} + \underbrace{\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\varphi)}\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y(\theta,\varphi)}_{=C} = 0$$

Dostajemy dwa równania, które zapisujemy w postaci

$$\begin{cases}\left(-\dfrac{\hbar^2}{2mr^2}\dfrac{\partial}{\partial r}r^2\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{\hbar^2 C}{2mr^2} + V(r)\right)R(r) = E\,R(r), \\ \hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y(\theta,\varphi) = \hbar^2 C\,Y(\theta,\varphi).\end{cases}$$

Widzimy, że drugie równanie jest równaniem na funkcje własne $\hat{\mathbf{L}}^2$, więc funkcje $Y(\theta,\varphi)$ są <u>harmonikami sferycznymi</u> $Y_{lm}(\theta,\varphi)$, a równanie określające zależność kątową przybiera formę

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)\,Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

gdzie $l = 0,1,2,\ldots$, a $m = -l, -(l-1),\ldots,-1,0,1,\ldots,l-1,l$.

Ponieważ stała separacji $C = l(l+1)$, równanie radialne zapisujemy jako

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)}_{=V_{\mathrm{eff}}(r)}\Big]R(r) = E\,R(r)$$

Tak jak w przypadku klasycznego zagadnienia Keplera pojawił się potencjał efektywny $V_{\mathrm{eff}}(r)$, będący sumą rzeczywistego potencjału $V(r)$ i potencjału odśrodkowego $\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$. Ten ostatni ma w mechanice klasycznej zupełnie analogiczna postać tzn. $L^2/(2mr^2)$.

Wprowadzając funkcję $\chi(r) \equiv rR(r)$, mamy

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\frac{\chi(r)}{r} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\chi(r)}{\partial r}r - \chi(r)\right) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2\chi(r)}{\partial r^2}$$

i równanie radialne staje się jednowymiarowym równaniem Schrödingera

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\mathrm{eff}}(r)\right)\chi(r) = E\,\chi(r)\ .$$