

Küresel simetrik potansiyelin radyal denklemi

3B'da küresel koordinatlarda SD

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (22-1)$$

olup, $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$ başlangıcı ve açılal fonksiyonu işe dahil edersek denklem

$$Y(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | l, m \rangle, \quad (22-2)$$

olur ve $\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$ 'yi radyal denklemi Y_{lm} ile böldükten sonra

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r). \quad (22-3)$$

elde ederiz.

Burada, radyal dalga fonksiyonu $R(r)$ ve özenerji E 'ye n, l gibi iki alt indis ilave ettik zira dalga fonksiyonu için yazılmış SD 3B'lu dalga fonksiyonu $\psi(\mathbf{r})$ nin toplam açılal momentumu l 'ye bağlıdır.

Not. Açılal momentumun z -bileşeni L_z ve buna karşı gelen manyetik kuantum sayısı m , radyal denklemde gözükmez.

l 'ye bağımlı bir etkin potansiyel tanımlayabiliriz ki

$$V_{\text{etk},l} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (22-4)$$

burada ilave terim açılal momentumu

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1). \quad (22-5)$$

olan bir parçacık için merkezci engel terimidir.

Radyal denklem, daha tanıdık bir şekle yeni bir fonksiyon tanıtmak suretiyle getirilebilir.

$$\begin{aligned} u(r) &= rR(r) \\ R(r) &= \frac{u(r)}{r} \end{aligned} \quad (22-6)$$

bu takdirde,

$$R' = \frac{u'r - u}{r^2} = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \quad (22-7)$$

$$\frac{2}{r} R' = \frac{2u'}{r^2} - \frac{2u}{r^3} \quad (22-8)$$

$$R'' = \frac{u''r - u'}{r^2} - \frac{u'r^2 - u2r}{r^4} = \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3} \quad (22-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) = R'' + \frac{2}{r} R' = \frac{u''}{r} \quad (22-10)$$

ve radyal denklem

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \frac{u(r)}{r} = E \frac{u(r)}{r} \quad (22-11)$$

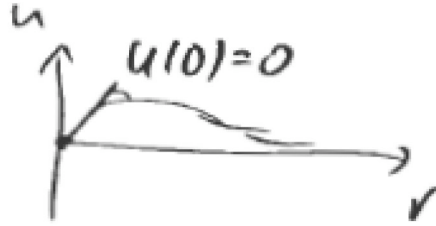
olur, veyahut

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \frac{u_{nl}(r)}{r} = E_{nl} \frac{u_{nl}(r)}{r} \quad (22-12)$$

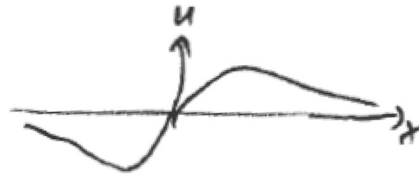
Bu denklem $u(r) = rR(r)$ içindir, ve 1B'lu SD'nin etkin potansiyeldeki benzer şekline sahiptir.

$$V_{\text{etk},l}(x) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (22-13)$$

ancak burada sınır şartları az şekilde farklıdır. Böylece, $u(r)$ tüm uzayda antisimetrik bir çözüm gibi görünür.



Şekil I: $u(r) = rR(r)$, etkin potansiyel $V_{\text{etk},l}(r)$, içinde 1B'lu SD ile aynı şekildedir ancak çok az farklı sınır şartlarına sahiptir.



Şekil II: $u(r)$ uzayın tamamında antisimetrik bir çözüm gibidir.

Sonuçlar şudur, yani antisimetrik bir bağlı durum 1B'da daima mevcut olamayacağından, bağlı bir durum 3B'ta daima mevcut olamaz (1B'un aksine, potansiyel kuyuda daima simetrik bir bağlı durum oluşur). 3B dalga fonksiyonları $u(r)$ 'ler, etkin potansiyel altında 1B'lu antisimetrik dalga fonksiyonları gibidir.

$$V_l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (22-14)$$

Hidrojen Atomu

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r} \rightarrow \text{(ve radyal denklemdir)} \quad (22-15)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) u(r) = 0 \quad (22-16)$$

Boyutsuz bir konum koordinatı ρ 'yu $\rho^2 = \frac{8m|E|}{\hbar^2} r^2$ ile tanıtalım, ve $E < 0$ için tanımlarsak,

$$\frac{Ze^2}{r16\pi\epsilon|E|} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{\hbar^2}{8m}} = \frac{Ze^2}{16\pi\epsilon\hbar r} \sqrt{\frac{8m}{|E|}} \sqrt{\frac{\hbar^2}{8m|E|}} \quad (22-17)$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \frac{1}{\rho} \quad (22-18)$$

$$=: \frac{\lambda}{\rho} \quad (22-19)$$

Denklem şöyle yazılabilir ki

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u = 0 \quad (22-20)$$

boyutsuz parametreler $\rho = \frac{8m|E|}{\hbar^2} r^2$, $\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E|}} = Z\alpha \sqrt{\frac{mc^2}{2|E|}}$, burada $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\hbar c} \approx \frac{1}{137.0...}$ ise

boyutsuz ince yapı sabitidir. Bu denklemi çözmek için, HO'da olduğu gibi ilerlersek: doğru asimtotik davranışı dışarı attıktan sonra, bir Taylor-açınım çözümünü yazabiliriz.

Çok büyük ρ için

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u = \frac{1}{4} u \quad (22-21)$$

$$u(\rho) \propto e^{-\frac{1}{2}\rho} \quad (22-22)$$

Çok küçük ρ için

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad (22-23)$$

$$u(\rho) \propto \rho^{l+1} \quad (22-24)$$

elde edilir.

Sonuç olarak, **şu şekilde bir çözümü** deneyebiliriz.

$$\boxed{u(\rho) = s(\rho) \rho^{l+1} e^{-\frac{1}{2}\rho}} \quad (22-25)$$

$$u'(\rho) = (s'(\rho)\rho^{l+1} + s(\rho)(l+1)\rho^l - \frac{1}{2}s\rho^{l+1})e^{-\frac{1}{2}\rho} \quad (22-26)$$

$$u''(\rho) = [s''\rho^{l+1} + 2(l+1)s'\rho^l + s(l+1)l\rho^{l-1} \quad (22-27)$$

$$- \frac{1}{2}(s'\rho^{l+1} + (l+1)s\rho^l) \quad (22-28)$$

$$- \frac{1}{2}(s'\rho^{l+1} + (l+1)s\rho^l - \frac{1}{2}s\rho^{l+1})]e^{-\frac{1}{2}\rho} \quad (22-29)$$

$$= \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}} \left[s'' + 2(l+1)\frac{s'}{\rho} + \frac{(l+1)l}{\rho^2}s - s' - \frac{l+1}{\rho}s + \frac{1}{4}s \right] \quad (22-30)$$

$$\left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u = \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}} \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) s \quad (22-31)$$

Bunu (22-20)'e ithal edersek

$$s'' + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) s' + \left(\frac{(l+1)l}{\rho^2} - \frac{l+1}{\rho} + \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) s = 0 \quad (22-32)$$

$$s'' + \left[\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right] s' + \frac{\lambda - l - 1}{\rho} s = 0 \quad (22-33)$$

Bu dif. denklemi çözmek için, $\rho = 0$ civarında bir Taylor açılımı yazalım:

$$s(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (22-34)$$

$$s'' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) \rho^{k-2} \quad (22-35)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2)(k+1) \rho^k \quad (22-36)$$

$$\left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) s' = \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^{k-1} \quad (22-37)$$

$$= (2l+2) \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2) \rho^k - \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) \rho^k \quad (22-38)$$

$$\frac{\lambda - l - 1}{\rho} s = (\lambda - l - 1) \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \rho^k \quad (22-39)$$

ki bu (22-33)'e ithal edilirse,

$$\sum_k \rho_k \left\{ (k+2)(k+1)a_{k+2} + 2(l+1)(k+2)a_{k+2} + (\lambda - l - 1 - k - 1)a_{k+1} \right\} = 0 \quad (22-40)$$

Bu terim terim yok olmak zorundadır, böylece bir tekrarlama bağıntısı elde ederiz.

$$(k+2)(k+2l+3)a_{k+2} = (k+l+2-\lambda)a_{k+1} \quad (22-41)$$

veya

$$\boxed{\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2(l+1))} \rightarrow \begin{array}{c} \text{açınım} \\ \text{katsayıları} \\ \text{için tekrarlama} \\ \text{bağıntısı} \end{array}} \quad (22-42)$$

Seri bir yerde sona ermezse, büyük k değeri için, $a_k \propto \frac{1}{k} a_{k-1}$ veya $a_k \propto \frac{1}{k!}$ olup, bu $s(\rho) \propto e^{+\rho}$ büyümesi ortaya çıkar ki bu $u(\rho) = s(\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$ için kabul edilemez. Sonuç olarak L için seriyi sona erdirmek isteriz ki bu da $\lambda = k+l+1$ olmasını öngörür. Bu özellikli bir tamsayıya $n_r = k$ diyelim. Asal kuantum sayısını tanımlamak gelenek haline gelmiştir ki

$$n = n_r + l + 1 \quad (22-43)$$

olarak yazılır ve burada $n_r \geq 0$, böylece $n \geq 0$, böylece $n \geq l+1$, n tamsayıdır ve

$$\lambda_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E_n|}} \quad (22-44)$$

$$= Z\alpha \sqrt{\frac{mc^2}{2|E_n|}} \quad (22-45)$$

$$= n \quad (22-46)$$

Sonuç olarak, hidrojen atomunun özenerjileri şunlardır.

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2}mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}} \rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Hidrojenimsi} \\ \text{atomların özenerjileri} \end{array} \right) \quad (22-47)$$

Bu Bohr formülüyle elde edilen enerji özspektrumu ile aynıdır.

Not. Önemli farklılıklar vardır:

- $n = n_r + l + 1$ asal kuantum sayısı, gerçekten radyal kuantum sayısı n_r ve toplam açısal momentum kuantum sayısı l 'nin toplamıdır.
- Elektronun tam radyal ve açısal dağılımını elde ettik ki bu bir yörüngenin klasik kavramını genelleştirir.

İlk birkaç radyal fonksiyonlar

$$\rho_n^2 = \frac{8m|E_n|}{\hbar^2} r^2 \quad (22-48)$$

$$= \frac{8m}{\hbar^2} \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} r^2 \quad (22-49)$$

$$= \frac{(2mcZ\alpha)^2}{\hbar n^2} r^2 \quad (22-50)$$

$$= \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^2 r^2 \frac{1}{n^2} \quad (22-51)$$

$$= \frac{2Zr}{na_0} \quad (22-52)$$

Bohr yarıçapı ise

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mc\alpha} \quad (22-53)$$

Sonuç olarak, $e^{-\frac{1}{2}\rho} = e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

$$1. \quad n_r = l = 0, \quad n = m = \lambda, \quad a_1 = 0$$

$$u(r) = C\rho e^{-\frac{1}{2}\rho} = C_1 \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (22-54)$$

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = C_2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (22-55)$$

Not. r ve $r+dr$ arasında elektronu bulma olasılığı, $r^2 |R(r)|^2 dr = |u(r)|^2 dr$ ile verilir.

$$2. \quad (a) \quad n_r = 1, \quad l = 0, \quad n = 2 = \lambda$$

$$\frac{a_1}{a_0} = -\frac{1}{1 \cdot 2} = -\frac{1}{2} \quad (22-56)$$

$$u_{20}(r) = C\rho e^{-\frac{1}{2}\rho} \left(1 - \frac{1}{2}\rho\right) = C' \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (22-57)$$

$$R_{20}(r) = C'' \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (22-58)$$

$$(b) \quad n_r = 0, \quad l = 1, \quad n = 2 = \lambda$$

$$\frac{a_1}{a_0} = 0 \quad \rightarrow \quad a_1 = 0 \quad (22-59)$$

$$u_{21}(r) = C\rho^2 e^{-\frac{1}{2}\rho} = C' \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (22-60)$$

$$R_{21}(r) = C'' \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad (22-61)$$

$R_{20} = R_{n=2,l=0}$ ve $R_{21} = R_{n=2,l=1}$ ile aynı özenerjiye sahip olan farklı durumlardır. Aynı enerjili farklı öz durumların (veya genelde kuantum sayısı) vukubulmasına dejenerelik (yarılma) denilir.