3D vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba

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

Slobodna čestica

$\boxed{V = 0}$

$\boxed{\Psi(x,y,z,t) = Ne^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}}$ ravni valovi

$$\hbar\omega = E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Kocka

$$\boxed{V(x) = \begin{cases} 0 & \text{unutar kocke brida L} \\ \infty & \text{izvan kocke} \end{cases}}$$

separacija varijabli: $\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$

kvantizacija energije unutar kocke:

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\ , \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots\ .}$$

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\frac{n_x\pi x}{L}\sin\frac{n_y\pi y}{L}\sin\frac{n_z\pi z}{L}}$$

Sferno simetrični potencijal

$\boxed{V = V(r)}$

separacija varijabli: $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \cos\varphi \\ y &= r \sin\vartheta \sin\varphi \\ z &= r \cos\vartheta \end{aligned}$$

Kutni dio rješenja: kugline funkcije

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

zadovoljavaju jednadžbu

$$\boxed{\nabla^2_{\vartheta,\varphi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = -l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi)}$$

gdje je

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

te

$$\boxed{\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \ldots \\ m &= -l, \ldots, 0, \ldots, l-1, l \end{aligned}}\,.$$

Svojstva kuglinih funkcija[1]:

- relacija ortonormiranosti

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

- $Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m (Y_l^m(\vartheta, \varphi))^*$
- nekoliko prvih kuglinih funkcija su:

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_1^1 &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\vartheta e^{i\varphi} \\ Y_1^0 &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\vartheta \\ \ldots\ . \end{aligned}$$

[1] Vidi Liboff Tabela 9.1.

- pridruženi Legendreovi polinomi P_l^m računaju se pomoću relacije

$$P_l^m(x) = \sqrt{(1-x^2)^m}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x)$$

- rekurzivna relacija za Legendreove polinome

$$(2n+1)xP_n(x) = (n+1)P_{n+1}(x) + nP_{n-1}(x) \ .$$

- neki Legendreovi polinomi:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 \\ P_1 &= x \\ \ldots \ . \end{aligned}$$

Radijalni dio rješenja zadovoljava

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left(V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right)R = ER}$$

Moment impulsa

Operator momenta impulsa[2]

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}}$$

zadovoljava komutacijske relacije

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y \ . \end{aligned}$$

Kako pojedine komponente ovog operatora ne komutiraju ne postoje svojstvena stanja od $\hat{\boldsymbol{L}}$, ali je moguće konstruirati stanja koja su svojstvena stanja jedne od komponenata (npr. $\hat{L}_z$) i od kvadrata ovog operatora $\hat{L}^2$. Takva stanja označavamo, u Diracovoj notaciji, s $|l,m\rangle$ i za njih vrijedi

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{L}^2|l,m\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|l,m\rangle \ , \\ \hat{L}_z|l,m\rangle &= \hbar m|l,m\rangle \end{aligned}}$$

gdje je[3] $l = 0, , 1, \ \ldots$, a $m = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l$. Svojstvene funkcije ovog orbitalnog momenta impulsa su kugline funkcije, i.e.,

$$\boxed{|l,m\rangle = Y_l^m(\vartheta,\varphi)}.$$

[2]Osim izraza *moment impulsa*, koriste se i izrazi *impuls vrtnje*, *kutna količina gibanja* te, najčešće, pogrešan izraz *angularni moment*.

[3]Općenito kvantni broj l može poprimiti cjelobrojne ili polucjelobrojne vrijednosti $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ \ldots$, Polucjelobrojne vrijednosti može imati samo intrinsični moment impulsa čestica (tzv. *spin*) dok je orbitalni moment impulsa ograničen na isključivo cjelobrojne vrijednosti $l = 0, 1, 2, \ldots$.

Komponente operatora impulsa su dane sa

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \cot\vartheta\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\hat{L}_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \cot\vartheta\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}
\end{aligned}$$

a kvadrat sa

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\nabla^2_{\vartheta,\varphi} \ .$$

Za kruti rotator

$$E = \frac{\hat{L}^2}{2I} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

gdje je $I = m\,r^2$ moment inercije.

Vodikov atom

Valne funkcije čestice u centralno-simetričnom Coulombovom potencijalu

$$\boxed{V(r) = -k_C\frac{Ze^2}{r}\ ,}\ ,\ k_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\text{(SI)}, k_C = 1\text{(CGS)}$$

su

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

gdje su $Y_l^m(\vartheta,\varphi)$ kugline funkcije, a radijalni dio $R_{nl}(r)$ je dan preko pridruženih Laguerreovih polinoma $L_p^q(\rho)$ kao

$$\boxed{R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\left(\frac{\rho}{r}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^l e^{-\rho/2}L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho)\ ,\ \ \rho = \frac{2Z}{a_0 n}r\ .}$$

Ovdje je Z je naboj jezgre ($Z = 1$ za vodik), a a_0 je Bohrov radijus[4] koji dan s

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{k_C\mu e^2} = 0.53\cdot 10^{-10}m\ .$$

μ je reducirana masa koja je u ovom slučaju izražena preko masa elektrona i protona:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e\ .$$

Kvantni broj n poprima cjelobrojne vrijednosti $\boxed{n = 1, 2, \ldots}$, kvantni broj l poprima vrijednosti $\boxed{l = 0, 1, \ldots, n-1}$, a kvantni broj m vrijednosti $\boxed{m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l}$. Energijski nivoi su

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2e^2}{2n^2a_0} = -k_C^2\frac{Z^2e^4\mu}{2n^2\hbar^2}}\ .$$

[4] Vidi formule za Bohrov model atoma.

Pridruženi Laguerrovi polinomi zadovoljavaju[5]:

- ortonormiranost

$$\int_0^\infty d\rho\, e^{-\rho}\rho^q\, L_p^q(\rho)\, L_{p'}^q(\rho) = \frac{[(p+q)!]^3}{p!}\delta_{pp'}$$

- rekurzivne relacije

$$\rho L_p^q(\rho) = (2p+q+1)L_p^q(\rho) - \frac{p+1}{p+q+1}L_{p+1}^q(\rho) - (p+q)^2 L_{p-1}^q(\rho)$$

- ...[6]

Izabrane relacije

- nekoliko prvih radijalnih valnih funkcija[7]

$$\begin{aligned}
R_{10}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-Zr/a_0} \\
R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} e^{-Zr/2a_0} \\
&\ldots\ .
\end{aligned}$$

- $$\frac{k+1}{n^2}\langle r^k\rangle - (2k+1)\frac{a_0}{Z}\langle r^{k-1}\rangle + \frac{k}{4}[4l(l+1) - k^2 + 1]\frac{a_0^2}{Z^2}\langle r^{k-2}\rangle = 0\ , \quad k > -2l-1$$

$$\langle r\rangle = \frac{a_0}{2Z}[3n^2 - l(l+1)]$$

$$\langle\frac{1}{r}\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$$

$$\langle\frac{1}{r^2}\rangle = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3 a_0^2}$$

[5] Kao što je objašnjeno u Liboffu (Tab. 10.3) postoji više konvencija za označavanje i normalizaciju ovih polinome te treba pripaziti koja se koristi. Vidi i sašetak *laguerre.pdf* koji navodi važnost Rodriguesove formula u definiranju konvencija, kao i povezanost s konvencijiom koja se koristi u *Mathematici*.

[6] Vidi Liboff Tabela 10.3.

[7] Vidi Liboff Tabela 10.5.