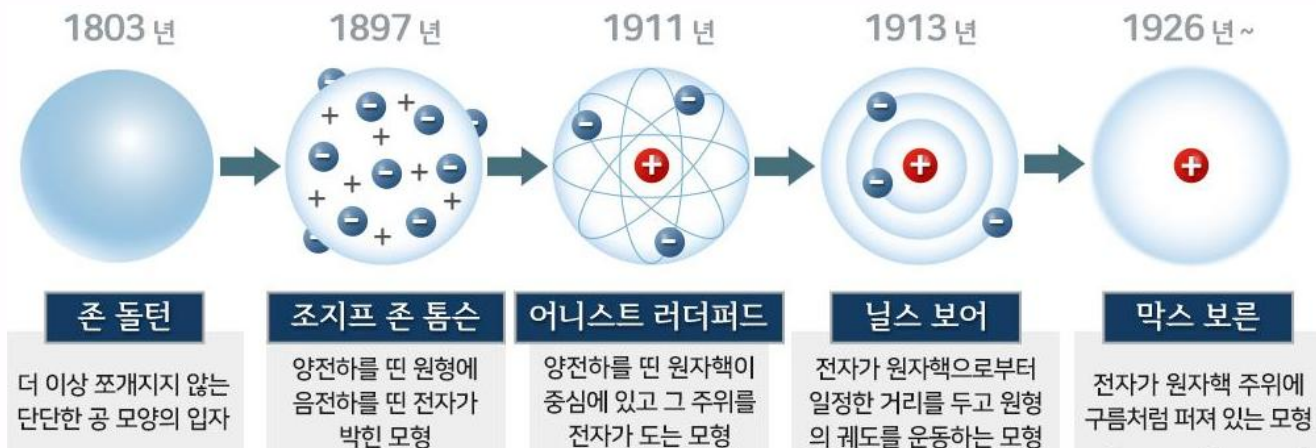


8장 삼차원에서의 양자 역학



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

비상대론적 양자역학의 슈뢰딩거 방정식

3차원의 구면좌표계에서 라플라시안 Laplacian 연산자 Δ 를

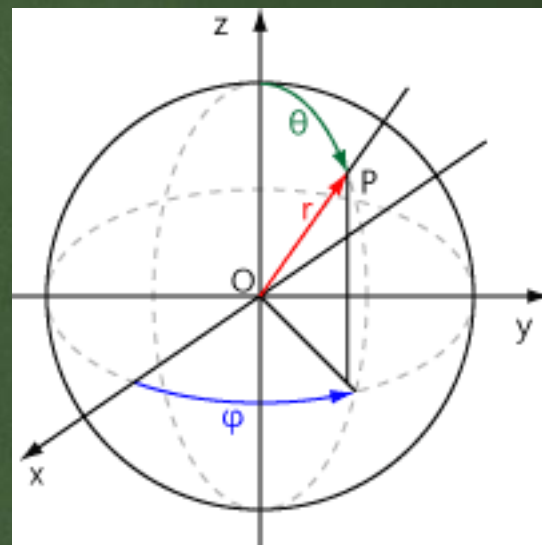
나타내보자.

구면좌표표기

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

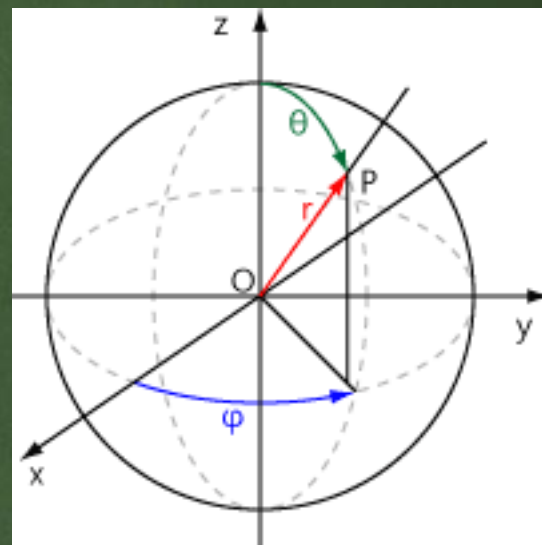
$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$



구면좌표계에서 벡터의 표현

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ r d\theta \\ r \sin \theta d\phi \end{pmatrix}$$

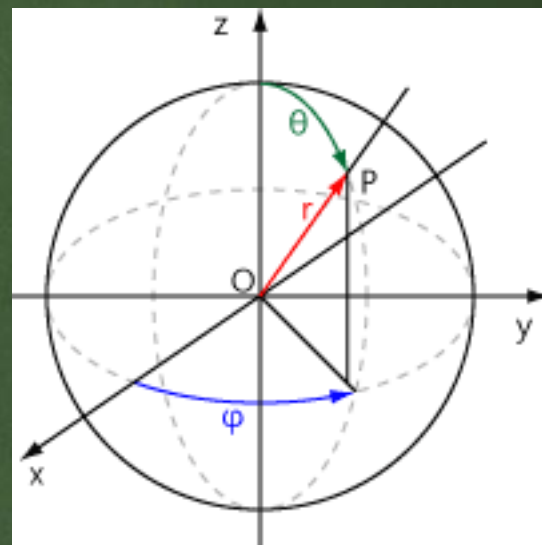


구면좌표계에서 벡터의 표현

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ r d\theta \\ r \sin \theta d\phi \end{pmatrix}$$

$$\equiv T$$

$$T^T T = I$$

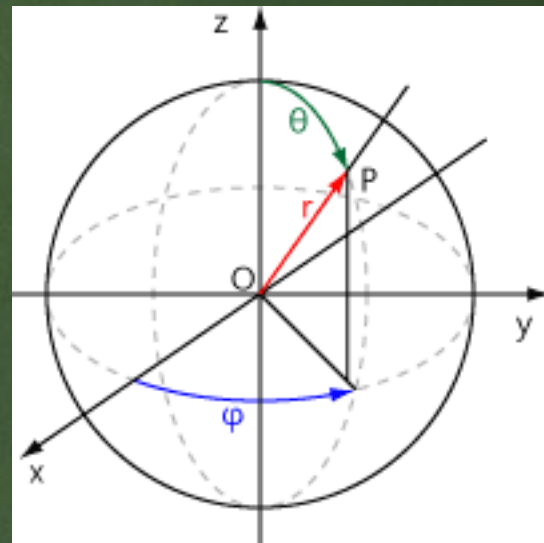


구면좌표계에서 벡터의 표현

$$\begin{pmatrix} \hat{i} \\ \hat{j} \\ \hat{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{r} \\ \hat{\theta} \\ \hat{\phi} \end{pmatrix}$$

$$\equiv T$$

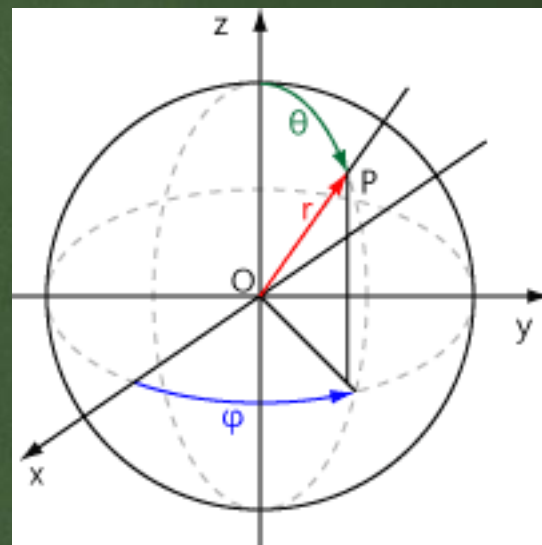
$$T^T T = I$$



구면좌표계에서 벡터의 표현

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ r \frac{\partial}{\partial \theta} \\ r \sin \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \equiv T$$

$$T^T T = I$$



12월 5일 연산자

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{\partial}{r \partial \theta} + \hat{\phi} \frac{\partial}{r \sin \theta \partial \phi}$$

12월 5일 연산자

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{\partial}{r \partial \theta} + \hat{\phi} \frac{\partial}{r \sin \theta \partial \phi}$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{\hat{r}}{r^2 \sin \theta} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\theta}}{r \sin \theta} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\phi}}{r} \right) = 0$$

12월 5일 연산자

$$\nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{\partial}{r \partial \theta} + \hat{\phi} \frac{\partial}{r \sin \theta \partial \phi}$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{\hat{r}}{r^2 \sin \theta} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\theta}}{r \sin \theta} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\phi}}{r} \right) = 0$$

$$\nabla \cdot \nabla = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

슈뢰딩거 방정식을 푸는 과정

0. 변수분리

separation of variables

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = R(r)Y(\theta, \phi)T(t)$$

변수별 방정식

각도 방정식

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} = -\ell(\ell + 1)Y(\theta, \phi)$$

반지름 방정식

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

반지름 방정식

반지름 방정식

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

$u(r) = rR(r)$ 로 변수 치환

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

구심력 항을 포함한 유효 퍼텐셜 effective potential

1. 일반해 찾기
general solution

$$\psi(x) = A\psi_1 + B\psi_2$$

2. 경계조건 부여

boundary conditions

$$\psi_n(x) = A\psi_{1n} + \cancel{B\psi_2}$$

각도 방정식의 해

ϕ - 방정식

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0$$

$$\Phi(\phi) = e^{\pm im\phi}$$

각도 방정식의 대칭성 때문에, m 은 정수가 되어야 한다.

각도 방정식의 해

θ -방정식

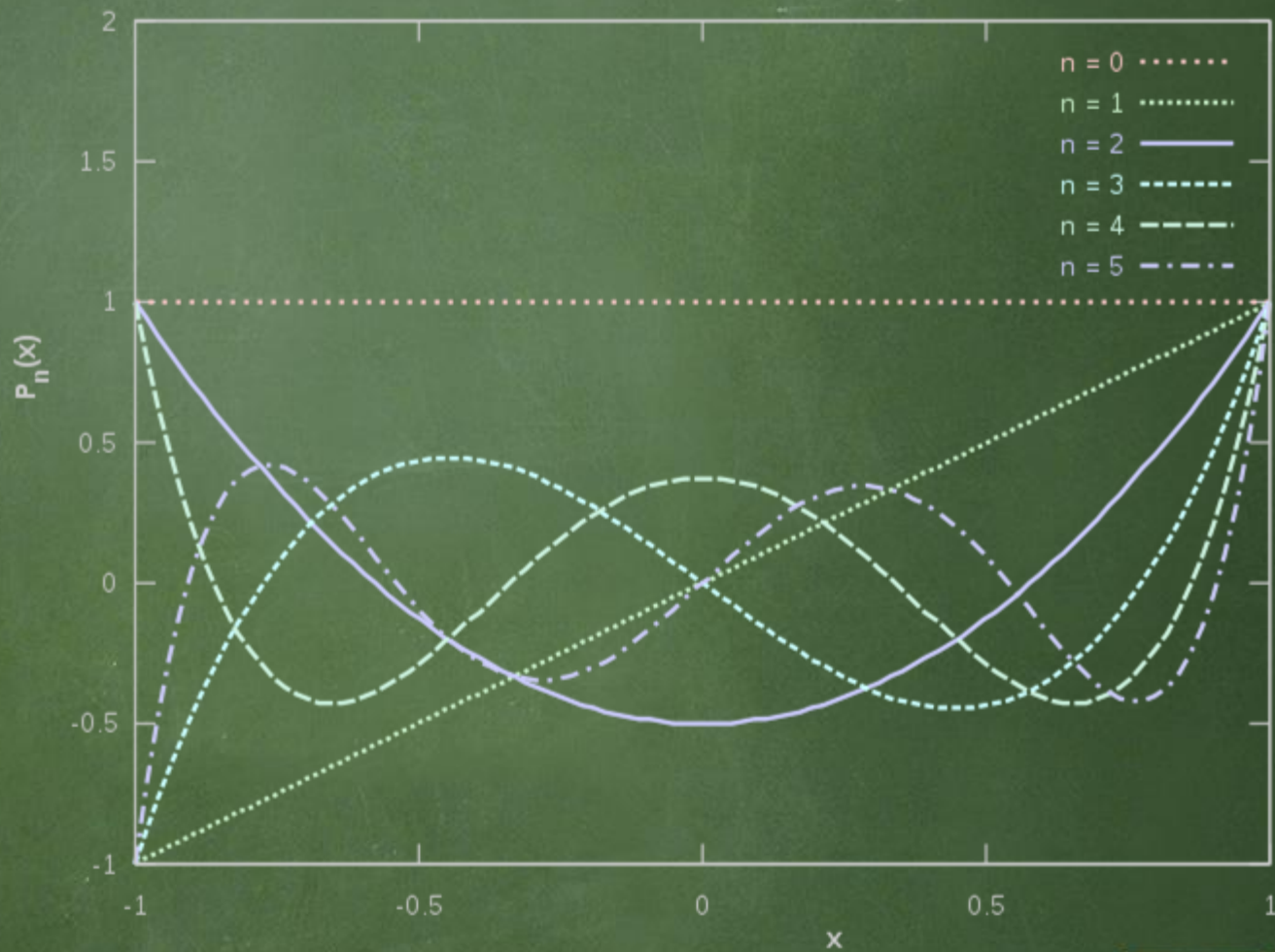
$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + (\ell(\ell + 1) \sin^2 \theta - m^2) \Theta(\theta) = 0$$

$x = \cos \theta$ 로 변수 치환

$$(1 - x^2) \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left(\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{(1 - x^2)} \right) \Theta = 0$$

이 방정식은 연관 르장드르 방정식(associated Legendre equation)이 된다.

르장드르 다항식



반지름 방정식

반지름 방정식

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

$u(r) = rR(r)$ 로 변수 치환

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

구심력 항을 포함한 유효 퍼텐셜 effective potential

반지름 방향 등 방향성식

반지름 방향 등

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

한 번 더 $\rho \equiv \kappa r$ 로 변수 치환

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} \right) u(\rho)$$

속박 상태에서 $\kappa \equiv \sqrt{-2mE}/\hbar$ 및 $\rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa}$ 으로 정의할 수 있다.

반지름 방정식 방정식

$$\rho \rightarrow \infty \frac{1}{2} \text{ 때 } \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} \simeq u(\rho) \rightarrow u = Ae^{-\rho} + Be^{+\rho}$$

$$\rho \rightarrow 0 \frac{1}{2} \text{ 때 } \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} \simeq \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u(\rho) \rightarrow u = C\rho^{\ell+1} + D\rho^{-\ell}$$

$u(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} v(\rho)$ 와 같이 함수를 다시 정의해서 방정식을 써 볼 수 있다.

$$\rho v'' + 2(\ell + 1 - \rho)v' + (\rho_0 - 2(\ell + 1))v = 0$$

반지름 방향 등 방향성식

$$\rho v'' + 2(\ell + 1 - \rho)v' + (\rho_0 - 2(\ell + 1))v = 0$$

$$v = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad \rightarrow \quad c_{j+1} = \frac{2(j + \ell + 1) - \rho_0}{(j + 1)(j + 2\ell + 2)} c_j$$

$j \gg 1$ 인 경우 $v \sim e^{2\rho}$ 가 되므로 발산하게 된다.

따라서 유한한 차수의 다항식(연관 라게르 다항식 $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$)만 허용된다.

$$2(j_{\max} + \ell + 1) - \rho_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} j_{\max} + \ell + 1 &\equiv n \\ \rho_0 &= 2n \end{aligned}$$

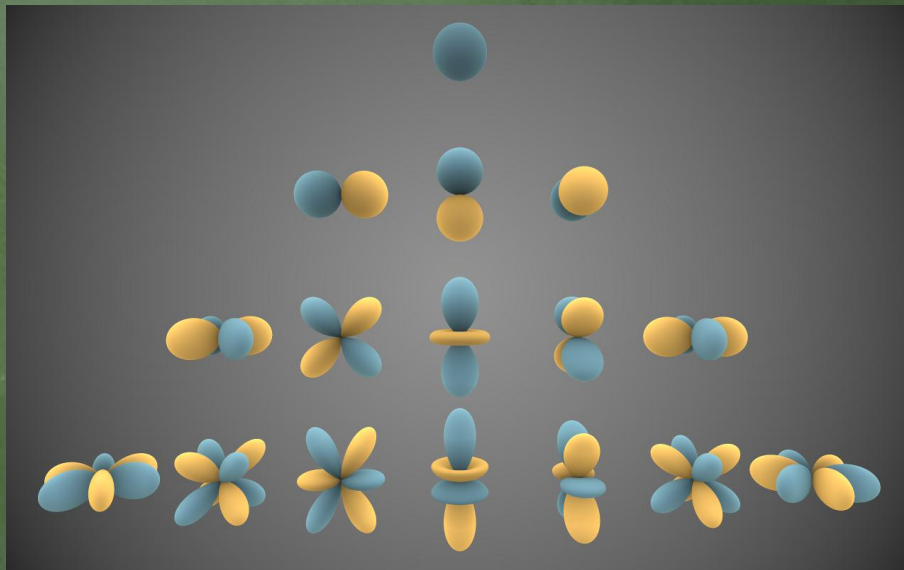
3. 규격화 조건

normalization

$$\psi_n(x) = A(n)\psi_{1n}$$

구면조화함수 spherical harmonics

$$Y_m^\ell(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!}} e^{im\phi} P_\ell^m(\cos \theta)$$



각운동량 연산자를 구면좌표계로 다시 나타내면, 다음과 같다.

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

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

따라서 구면좌표함수는 두 연산자의 고유상태가 된다.

$$L^2|\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1)|\ell, m\rangle$$

$$L_z|\ell, m\rangle = \hbar m|\ell, m\rangle$$

따라서 구면조화함수는 두 연산자의 고유상태가 된다.

수소원자의 파동함수

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

$a \equiv 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$: 보어 반지름 Bohr radius

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

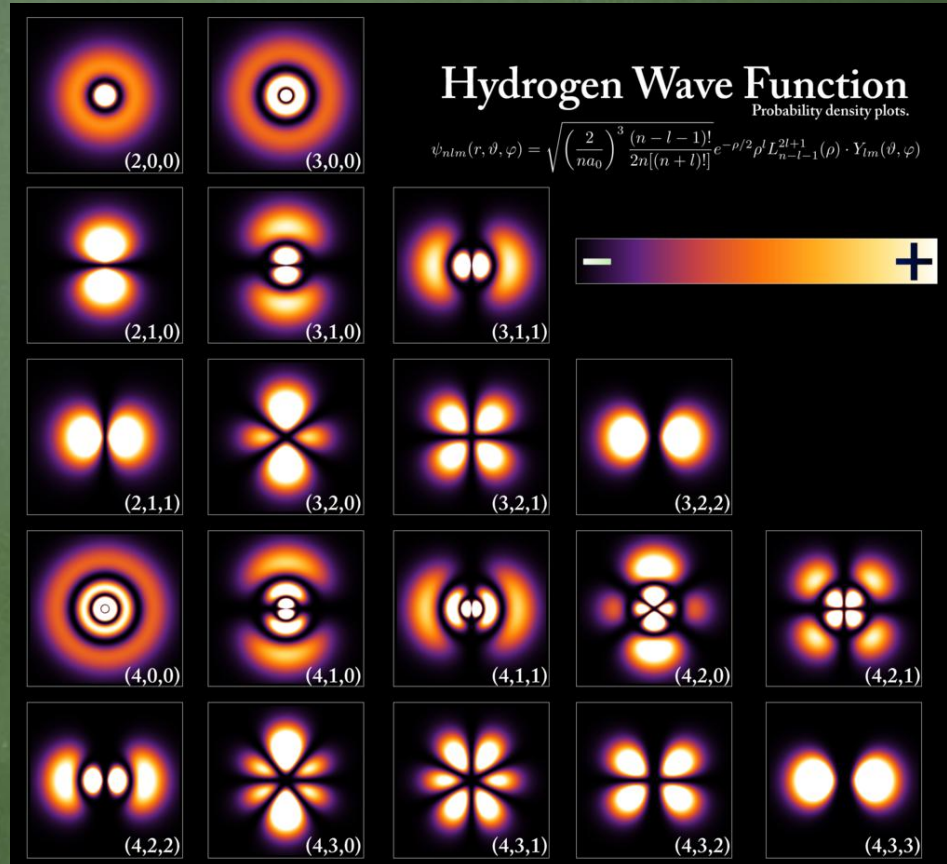
즉, n 개

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, +\ell$$

즉, 각 ℓ 에 대해 $2\ell+1$ 개

따라서, 각 n 에 대해 허용되는 (ℓ, m) 은 n^2 개

수소원자의 파동함수



에너지의 양자화

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 \rho_0} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 (2n)} \right)^2 \\ &= -\frac{mc^2 \alpha^2}{2n^2} = -\frac{E_1}{n^2} \end{aligned}$$

이 결과는 보어 모델에서 얻은 에너지의 결과와 같다.

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \quad : \text{미세구조상수}$$