VII. ALKALİ ATOMLAR ve TEK ELEKTRONLU ATOMLARIN SCHRÖDİNGER DENKLEMİ

VII.1. Alkali Hamiltoniyeni ve pertürbasyon teorisi

Alkali Atom: tek elektron (valans elektronu) çekirdeğin Coulomb alanında ve çekirdeğe yakın yörüngelerdeki diğer elektronların alanında hareket eder.

Büyük r değerleri için, bu dış elektron için klasik $V_A(r)$ potansiyeli

$$V_A(r) \approx -e^2/r$$

biçimindedir; çünkü iç yörüngelerdeki $Z-1$ elektron, çekirdeğin Ze yükünü perdeler, öyleki etkin yük $+e$ olur.

Çok küçük r değerleri için,

$$V_A(r) \approx -Ze^2/r$$

olur. Bu nedenle $V_A(r)$,

$$V_A(r) = -\frac{e^2}{r} + V(r)$$

olarak yazılır; burada $V(r)$ negatif ve sadece çekirdeğin komşuluğunda sıfırdan farklıdır.

BS K

Dış elektronun klasik Hamilton fonksiyonu,

$$h = h_{hyd} + V(r)$$

olur; burada $V(r)$ küçük bir pertürbasyon'dur. $V(r)$ için tam ifadeyi bilmiyoruz, çünkü bu korun bilinmeyen yük dağılımına bağlıdır. $V_A(r)$ küresel olarak simetrik ise seriyle açılabilir.

$$V_A(r) = -C_0 \frac{e^2}{r} - C_1 \frac{e^2}{r^2} - C_2 \frac{e^2}{r^3} - \dots$$

$C_0 e$: korun yükü

$C_1 e$: $e\,\vec{d}\cdot\vec{x}/r$ korun dipol katkısı

$C_2 e$: $e\,q_{ij}\,x_i x_j/r^2$ korun kuadrapol katkısı.

Alkali atomlar için korun uzantısı, dış elektronun mesafesine göre küçüktür, öyleki C_1 küçüktür ve kuadrapol mom. lerin katkıları ihmal edilebilir.

Q.M. sel sist. için Hamilton op.'ü

$$H = K + V \qquad K = \frac{\vec{P}^2}{2} - \frac{\alpha}{Q} \quad \underline{\underline{Hyd.}}$$

$$V = V(Q) = -\frac{C_1 a}{Q^2} - \frac{C_2 a}{Q^3} - \dots$$

Problem: H'nin spektrumunu ve bunun fiziksel durumlardaki beklenen değerini bulma problemidir. Bunu tam olarak yapmak olanaksızdır. Bunun yanı sıra $V(Q)$'nun tam biçimini de bilmiyoruz. H'nin spektrumu K'nınkinden pek fazla fark etmez, yani V, K'nın spektrumunda küçük bir değişikliğe neden olur.

BS K

Atkali spektrumun belirlenmesi pertürbasyon teorisinin problemidir ki bu da bir sonraki bölümde tartışılacaktır. Bu çeşit bir problemde en önemli faktör uygun bazın seçimi'dir.

İşe K'nın özdurumları ile başlanabilir, yani K'yı içeren bir CSCO seçilir. Eğer CSCO'nun diğer elemanları V ile sıra değiştirmez ise, o zaman bu özdeğere uygulanan V sadece K'nın özdeğerini değiştirmekle kalmayacak, diğer gözlenebilirlerin özdeğerlerini de değiştirecek'tir. Böylece V sadece K'nın değil diğer CSCO'nun elemanlarının spektrumunu da pertürbe edecektir. Bu nedenle, V ile mümkün olan fazla sayıda elemanları sıra değiştiren CSCO seçilmelidir.

Alkali atomlar için $[Q, L_k] = 0$ olduğundan dolayı

$$[V, L_k] = 0$$

'dır. Sonuç olarak, H ve K'nın L^2 ve L_z ile birlikte köşegenleşebileceği ideal bir durum vardır. Hidrojen atomunun $|nlm\rangle$ bazı uygundur.

$$A_i = (-2K)^{-1/2} \left[\frac{1}{2} \epsilon_{ikl} \{ P_l, L_k \} + Q_i Q^{-1} \right]$$

tanımı ile

$$C_1 |nlm\rangle = (\vec{A}^2 + \vec{L}^2) |nlm\rangle = (n^2 - 1) |nlm\rangle$$

vardır. Ancak, Hidrojen atomunun aksine,

$$[H, A_i] = [V, A_i] \neq 0$$

$$[H, C_1] = [V, C_1] \neq 0 \quad \text{'dır.}$$

BS K

Böylece H ve C_1 (sonuç olarak H ve K) birlikte köşegenleştirilemezler, yani H'nin ve hem de C_1'in özdurumları olan $\mathcal{R}$ de vektör yoktur.

$$H\text{'nin} \begin{cases} \text{özdurumlarını} & |\lambda \ell m\rangle \\ \text{özdeğerlerini} & E_\lambda \end{cases} \quad \text{ile gösterelim.}$$

$$H|\lambda \ell m\rangle = E_\lambda |\lambda \ell m\rangle$$

H, $\vec{L}^2$ ve L_3 ile ~~birlikte~~ ($[V, L_k]=0$ olduğundan) birlikte köşegenleştirilebilir.

<u>Soru</u>: Fiziksel durumlar nedir? yani alkali atomun içinde hazırlandığı durumlar nedir?

III. temel postülasına göre, sistem üzerinde bir enerji ölçümü yapılır ise, alkali atomlar bir enerji özdurumunda olmalıdır, yani istatiksel op.

$$\begin{cases} W_H = \Lambda_\lambda & \text{sadece enerji ölçülürse} \\ W_H^{(\ell)} = \Lambda_{\lambda \ell} & \text{'' '' ve açısal mom. ölçülürse} \\ W_H^{(\ell m)} = \Lambda_{\lambda \ell m} & \text{'' '' , '' ve z bileşeni ''.} \end{cases}$$

olmalıdır

E_λ özdeğeri olan H'nin özvektörler uzayındaki projektör.

$|\lambda \ell m\rangle$ ile gerilen uzayda izdüşürürler.

$m=-\ell,\dots,+\ell$.

BS K

Eğer Alkali atomun durumu bir enerji ölçümü ile hazırlanamaz fakat C_1 ya da K gözlenebilirinin ölçümü ile hazırlanırsa, III. temel varsayımına göre, bu fiziksel sist. C_1'in bir özdurumunda olmalıdır, yani ist. operatör;

$W_K = \Lambda_n$: özdeğeri n^2-1 olan C_1'in özvektörleri uzayında projektör.

$W_K^{(l)} = \Lambda_{nl}$

$W_K^{(lm)} = \Lambda_{nlm}$

Temel varsayım II.'ye göre, $W_K^{(lm)}$ durumu için enerji op.'nın ölçümü için öngörülen değer,

$$\langle H \rangle_{W_K^{(lm)}} = Tr\left(W_K^{(lm)} H\right) = Tr\left(\Lambda_{nlm} H\right)$$

$$= Tr\left(\Lambda_{nlm} K\right) + Tr\left(\Lambda_{nlm} V(Q)\right)$$

$$= \langle nlm | K | nlm \rangle + \langle nlm | V(Q) | nlm \rangle$$

$$= -\frac{a^2}{2n^2} + \epsilon(n,l) \equiv E(n,l)$$

$W_H^{(lm)}$ durumunda

$$\langle H \rangle_{W_H^{(lm)}} = Tr\left(W_H^{(lm)} H\right) = Tr\left(\Lambda_{\lambda l m} H\right)$$

$$= \langle \lambda l m | H | \lambda l m \rangle = E_{\lambda l}$$

$\epsilon(n,l)$, V'nin matris elemanı'dır ve $|nlm\rangle$ bilindiğinden $V(Q)$ bilinirse hesaplanabilir. $\epsilon(n,l)$, m'ye bağlı değildir çünkü $[V, L_n] = 0$'dır.

BS K

Bu yüzden, Λ_{nl} durumunda beklenen değer için

$$\langle H \rangle_{W_K^{(l)}} = \frac{Tr(W_K^{(l)} H)}{Tr(W_K^{(l)})} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} \langle nlm | H | nlm \rangle = E(n,l)$$

$E(n,l)$'nin aksine, $E_{\lambda l}$ H'nin spektrumunun bir elemanıdır. H'nin spektrumunu ve $|\lambda l m\rangle$ durumlarını belirlemek gerekir.

K'nın spektrumu ve $|nlm\rangle$ durumları Hidrojen'den bilinir ve geriye $E(n,l)$ matris elemanını hesaplamak kalır.

VII.2. $Q^{-\nu}$ op.'nün matris elemanının hesabı:

Herhangi tam ν için $Q^{-\nu}$ op.'nün matris elemanını hesaplayacağız. Önce $Q^{-\nu}$, $\vec{L}^2$ ve $K = \frac{\vec{P}^2}{2} - \frac{a}{Q}$ op.'leri arasındaki bazı bağıntıları türeteceğiz.

$$P_r \equiv \frac{1}{2}\left\{ \frac{Q_i}{Q}, P_i \right\} = \frac{Q_i}{Q} P_i - \frac{i}{Q} \quad (*)$$

op.'ünü ele alalım. $[P_i, Q_i] = -i\hbar I$

$$P_i Q_i - Q_i P_i = -i\hbar I$$

I. $\Rightarrow (**)\; [Q, P_r] = iI$

$$(*) = \frac{1}{2}\left[\frac{Q_i}{Q} P_i + P_i \frac{Q_i}{Q} \right] = \frac{1}{2}\left[\frac{Q_i}{Q} P_i + (P_i Q_i)\frac{1}{Q} + \left(P_i \frac{1}{Q}\right) Q_i \right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[2\frac{Q_i}{Q} P_i - \frac{i\hbar}{Q} + \left(Q_i (i\hbar) \frac{\partial}{\partial Q_i} (Q_i Q_i)^{-1/2} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[2\frac{Q_i}{Q} P_i - \frac{i\hbar}{Q} - i\hbar\, Q_i \frac{Q_i}{Q^3} \right] = \frac{Q_i}{Q} P_i - \frac{i}{Q}$$

(**): $[\,Q\,,\,P_r\,]$

$$= \left[\,Q\,,\tfrac{1}{2}\left\{\frac{Q_i}{Q}\,,P_i\right\}\right] = \frac{1}{2}\left[\,Q\,,\left(\frac{Q_i}{Q}P_i + P_i\frac{Q_i}{Q}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\,Q\,,\frac{Q_i}{Q}P_i\right] + \frac{1}{2}\left[\,Q\,,P_i\frac{Q_i}{Q}\right]$$

$$= \cancel{\frac{1}{2}\left[\,Q\,,\frac{Q_i}{Q}\right]P_i} + \frac{1}{2}\frac{Q_i}{Q}\underline{[\,Q\,,P_i\,]}$$

$$+ \frac{1}{2}\underline{[\,Q\,,P_i\,]}\frac{Q_i}{Q} + \cancel{\frac{1}{2}P_i\left[\,Q\,,\frac{Q_i}{Q}\right]}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\frac{Q_i}{Q}\,,\underbrace{[\,Q\,,P_i\,]}_{=\,iQ_i/Q\ (*)}\right\} - \cancel{\frac{1}{2}\left\{P_i\,,\left[\frac{Q_i}{Q}\,,Q\right]\right\}}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\frac{Q_i}{Q}\,,\frac{iQ_i}{Q}\right\} = iI$$

(*) $$[\,Q^2, P_i\,] = [\,Q_jQ_j\,,P_i\,] = Q_j\underbrace{[\,Q_j\,,P_i\,]}_{iI\delta_{ij}} + \underbrace{[\,Q_j\,,P_i\,]}_{iI\delta_{ij}}Q_j$$

$$= 2iQ_i$$

aynı zamanda $$= Q\,[\,Q\,,P_i\,] + [\,Q\,,P_i\,]\,Q$$

$$= \{\,Q\,,[\,Q\,,P_i\,]\,\} = 2iQ_i \text{ olur.} \quad \left(= 2Q[Q,P_i]\right.$$

$$[\,Q^2,[\,Q\,,P_i\,]\,] = Q^2[\,Q\,,P_i\,] - [\,Q\,,P_i\,]\,Q^2$$

$$\pm\, Q\,[\,Q\,,P_i\,]\,Q$$

$$= [\,Q\,,Q\,[\,Q\,,P_i\,]\,] + [\,Q\,,[\,Q\,,P_i\,]\,Q\,]$$

$$= [\,Q\,,\{\,Q\,,[\,Q\,,P_i\,]\,\}\,] = [\,Q\,,2iQ_i\,] = 0$$

$\Rightarrow$ $[\,Q\,,[\,Q\,,P_i\,]\,] = 0$ olur. $\Rightarrow$

BS K $\quad 2Q\,[\,Q\,,P_i\,] = 2iQ_i \Rightarrow [\,Q\,,P_i\,] = Q_i/Q$].

$\vec L$, $L_i = \epsilon_{ijk} Q_j P_k$ ve P_r 'nin tanımının bir sonucu olarak,

$$\vec P^2 = P_r^2 + \frac{1}{Q^2}\vec L^2 \quad (*)$$

[

$$\vec L^2 = L_i L_i = \epsilon_{ijk} Q_j P_k \, \epsilon_{imn} Q_m P_n$$

$$= \epsilon_{jki}\,\epsilon_{mni}\, Q_j P_k Q_m P_n$$

$$= (\delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km})\, Q_j P_k Q_m P_n$$

$[Q_j, P_j] = i\,\delta_{ij}$

$$= \delta_{jm}\delta_{kn}\, Q_j\, (Q_m P_k - i\,\delta_{mk})\, P_n$$

$$- \delta_{jn}\delta_{km}\, Q_j P_k\, (P_n Q_m + i\,\delta_{mn})$$

$$= Q_j Q_j P_k P_k - i\, Q_j P_j$$

$-i\,\delta_{jn} Q_j \sum_{km} \delta_{km}^2 P_k$

$$- \delta_{jn}\delta_{km}\,[\, Q_j P_n (Q_m P_k - i\,\delta_{km}) + i\,\delta_{mn} Q_j P_k \,]$$

$$= Q^2 P^2 - i\, Q_j P_j - Q_j P_j Q_k P_k + i\, Q_j P_j - i\, Q_j P_j$$

$$= Q^2 P^2 - (\vec Q\cdot\vec P)^2 + i\, \vec Q\cdot\vec P$$

$\delta_{km}^2 = 3$

$\left(\sum_{km}^{3} \delta_{km}\delta_{km} = 3 \right)$

$$(\vec Q\cdot\vec P)^2 - i\,\vec Q\cdot\vec P = [\vec Q\cdot\vec P - i]\, \vec Q\cdot\vec P$$

$$= [Q_i P_i - i]\, Q_j P_j$$

$$P_r = \frac{Q_i}{Q} P_i - \frac{i}{Q} \Rightarrow Q_i P_i - i = Q P_r \quad)$$

$$= Q P_r (Q P_r + i) = Q P_r Q P_r + i Q P_r$$

$$= Q (Q P_r - i) P_r + i Q P_r = Q^2 P_r^2$$

$$\vec L^2 = Q^2 P^2 - Q^2 P_r^2 \quad (*)$$

Dolayısı ile enerji operatörü,

$$K = \frac{P_r^2}{2} + \frac{\vec{L}^2}{2Q^2} - \frac{\alpha}{Q}$$

radyal hareketin K.E. op.'ü.

P_r : $Q = (Q_i Q_i)^{1/2}$ yarıçap op.'ne eşlenik radyal mom. op.'ü.

$$[Q^{-\nu}, P_r] = -i\nu Q^{-(\nu+1)}$$

[

$$[I, P_r] = 0 = [Q Q^{-1}, P_r] = Q[Q^{-1}, P_r] + \underbrace{[Q, P_r]}_{iI} Q^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad Q[Q^{-1}, P_r] + iQ^{-1} = 0$$

$$\Rightarrow \quad [Q^{-1}, P_r] = -iQ^{-2} \text{ olur.}$$

$\nu = 0, \pm 1$ için doğru. $\nu = n$ için de doğru olsun.

$$[Q^{-n-1}, P_r] = Q^{-1}[Q^{-n}, P_r] + [Q^{-1}, P_r]Q^{-n}$$

$$= Q^{-1}(-in)Q^{-(n+1)} - iQ^{-n-2}$$

$$= -i(n+1)Q^{-(n+2)}$$

$\nu = -n$ için de doğruluğu kabul edilerek ve aynı şey bulunur.

Doğru. ✓].

BS K

Bunların sonucu olarak,

(I) $[K, Q^{-(\nu-1)}] = \frac{1}{2}(\nu-1)\left(2Q^{-\nu} i P_r - \nu Q^{-(\nu+1)}\right)$

(II) $[K, Q] = -iP_r$ bunun özel bir sonucu.

(III) $[K, iP_r] = \vec{L}^2 Q^{-3} - a Q^{-2}$

(*) $$[K,[K,Q^{-(\nu-1)}]] = (\nu-1)\Big[-\nu(\nu+1)Q^{-(\nu+2)} iP_r - \nu Q^{-(\nu+1)} P_r^2 + \frac{1}{4}\nu(\nu+1)(\nu+2)Q^{-(\nu+3)} + \vec{L}^2 Q^{-(\nu+3)} - a Q^{-(\nu+2)}\Big]$$

(**) $$[Q^{-\nu}[Q,K],K] - \frac{1}{2}\nu[Q^{-(\nu+1)},K] + \nu[Q^{-(\nu+1)},K]$$

$$= \frac{1}{\nu-1}[[K, Q^{-(\nu-1)}],K] + \nu[Q^{-(\nu+1)},K]$$

(***) $$[Q^{-\nu}[Q,K],K] + \frac{1}{2}\nu[Q^{-(\nu+1)},K]$$

$$= 2\nu Q^{-(\nu+1)}K - (\nu+1)Q^{-(\nu+3)}\vec{L}^2 + (2\nu+1)aQ^{-(\nu+2)} + \frac{1}{4}\nu(\nu+1)(\nu+2)Q^{-(\nu+3)}$$

BS K

$Q^{-\nu}$'nün matris elemanı için indirgeme bağıntısı bu son ifadenin $|nlm\rangle$ vektörleri ile matris elemanları alınarak bulunur.

$$K|nlm\rangle = -\frac{a^2}{2n^2}|nlm\rangle$$

$$\vec{L}^2|nlm\rangle = l(l+1)|nlm\rangle$$

$$L_3|nlm\rangle = m|nlm\rangle$$

Sol yan: 0

$$0 = -\nu\frac{a^2}{n^2}\langle nlm|Q^{-(\nu+1)}|nlm\rangle$$
$$+(2\nu+1)a\langle nlm|Q^{-(\nu+2)}|nlm\rangle$$
$$+\left[-(\nu+1)l(l+1)+\frac{1}{4}\nu(\nu+1)(\nu+2)\right]\langle nlm|Q^{-(\nu+3)}|nlm\rangle$$

$$\nu=-1 \;\checkmark \Rightarrow \langle nlm|Q^{-1}|nlm\rangle = a/n^2$$

$$\langle nlm|Q^{-2}|nlm\rangle = a^2/n^3\left(l+\frac{1}{2}\right).$$

(bu bağıntıdan elde edilemez. gelecek bölümde dalga fonk. ları kullanarak bulunacak.)

$$\langle nlm|Q^{-3}|nlm\rangle = \frac{a}{l(l+1)}\langle nlm|Q^{-2}|nlm\rangle$$
$$= a^3/\left[n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)\right]$$

$$a = mc\alpha$$

BS K

$Q \to Q/\hbar$ idi

Q ~~am~~ ölçülür ise $a \to a/\hbar$ olmalı.

$$a' = a/\hbar = \frac{m_e c \alpha}{\hbar} = \frac{1}{r_B} = \frac{1}{0.529 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}} \quad \text{Bohr yarıçapı.}$$

Enerji

$$E(n,\ell) = -\frac{\alpha^2}{2n^2} + \langle n\ell m | V(Q) | n\ell m \rangle$$

Sadece dipol terimi alınırsa, $\simeq \left(-c_1 a / Q^2\right)$

$$E(n,\ell) = -\frac{\alpha^2}{2n^2}\left(1 + \frac{2c_1 a}{n(\ell+\frac{1}{2})}\right)$$

$SO(4)$'ün $\mathcal{R}(n)$ temsil uzayları artık tek bir enerji değerine sahip değiller ($[H, A_i] \neq 0$ artık)

yani $V(Q)$ $SO(4)$ simetrisini kırar.

$$-\frac{a^2}{2n^2}\left(1 + \frac{2}{n}\sigma\right)$$

$$\frac{1}{n^{*2}} = \frac{1}{n^2}\left(1 + \frac{2}{n}\sigma\right) \quad \frac{n+2\sigma}{n} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^{*2}}$$

BS K

VII. 3. Hidrojen Atomu ve Alkali Atomların Schrödinger Denklemi ve Dalga Fonksiyonları:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{x}) = \langle x_1, x_2, x_3 \,|\, n\ell m\rangle = \langle \vec{x} \,|\, n\ell m\rangle$$

$|\psi(\vec{x})|^2$: $\vec{x}$ konumunda $|n\ell m\rangle$ durumunda elektronu gözlemenin olasılık yoğunluğu. Böyle bir konum ölçümü yapılamaz.

$$H\,|n\ell m\rangle = E\,|n\ell m\rangle$$

$|\vec{x}\rangle = |x_1, x_2, x_3\rangle$ genelleştirilmiş özvektör.

$$\langle \vec{x}| \left(\frac{P_r^2}{2} + \frac{\vec{L}^2}{2Q^2} + V_A(Q) \right) |n\ell m\rangle = E \,\langle \vec{x} | n\ell m\rangle$$

Hidrojen için : $V_A(Q) = -a/Q$.

Q_i'nin $|\vec{x}\rangle$ genelleştirilmiş özvektörleri bazında, konum op.'u Q_i, x_i ile çarpma gibi etkir:

$$\langle \vec{x} | Q_i | \psi\rangle = x_i \langle \vec{x} | \psi\rangle$$

mom. op.'u P_i, x_i'ye göre türev gibi etkir:

$$\langle \vec{x} | P_i | \psi\rangle = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \vec{x} | \psi\rangle$$

Kartezyen koordinatlar yerine $\rightarrow \begin{cases} x_1 = r\sin\theta\cos\phi \\ x_2 = r\sin\theta\sin\phi \\ x_3 = r\cos\theta \end{cases}$ kutupsal koord. lar alınır ise,

$$\langle \vec{x} | P_r | \psi\rangle = \frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \langle \vec{x} | \psi\rangle$$

$$\langle \vec{x} | P_r^2 | \psi\rangle = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \langle \vec{x} | \psi\rangle \right)$$

BS K

Q_i 'nin genelleştirilmiş özvektörler sayesinde $L_i = \epsilon_{ijk} Q_j P_k$ açısal mom. op.'ü;

$$\langle \vec{x} | L_i | \psi \rangle = \frac{1}{i} \epsilon_{ijk} Q_j \frac{\partial}{\partial x_k} \langle \vec{x} | \psi \rangle$$

$|\vec{x}\rangle$ kutupsal koord.'lar alınır ise,

$$\langle \vec{x} | L_1 | \psi \rangle = \frac{1}{i} \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \langle r\theta\phi | \psi \rangle$$

$$\langle \vec{x} | L_2 | \psi \rangle = \frac{1}{i} \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \langle r\theta\phi | \psi \rangle$$

$$\langle \vec{x} | L_3 | \psi \rangle = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \langle r\theta\phi | \psi \rangle$$

$$\langle \vec{x} | \vec{L}^2 | \psi \rangle = -\left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right) \langle r\theta\phi | \psi \rangle$$

$|\psi\rangle = |nlm\rangle$ için

$$\circledast \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \langle r\theta\phi | nlm \rangle = m \langle r\theta\phi | nlm \rangle$$

$$\circledast \quad -\left(\frac{1}{\sin^2\theta} \partial_\phi^2 + \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta \left(\sin\theta \, \partial_\theta \right) \right) \langle r\theta\phi | nlm \rangle = \ell(\ell+1) \langle r\theta\phi | nlm \rangle$$

$$\circledast \quad -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \partial_r \left(r^2 \partial_r \langle r\theta\phi | nlm \rangle \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \langle r\theta\phi | nlm \rangle$$

$$+ V(r) \langle r\theta\phi | nlm \rangle = E \langle r\theta\phi | nlm \rangle$$

<u>Açılım</u>:

$$|nlm\rangle = \int d^3\vec{x} \; |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} | nlm \rangle$$

$$= \int r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi \; |r\theta\phi\rangle \langle r\theta\phi | nlm \rangle$$

BSK kullanılır ise, $\langle n'\ell'm' | nlm \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$ ortogonallik koşulundan geçiş katsayıları için normalizasyon koşulu için,

$$\int r^2 dr\, d\Omega \, \langle n'\ell' m' | r\theta\phi\rangle \underbrace{\langle r\theta\phi | n\ell m\rangle}_{R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi)} = \delta_{nn'}\,\delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'}$$

$$\left[-\frac{1}{2r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_A(r)\right] R_{n\ell}(r) = E(n,\ell) R_{n\ell}(r)$$

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

Hidrojen atomu için $V_A(r) = -\alpha/r$ ve $E(n,\ell) = -\alpha^2/2n^2$

$R_{n\ell}$ ve $Y_{\ell m}$ için normalizasyon

$$\int r^2 dr\, \overline{R_{n'\ell}}(r)\, R_{n\ell}(r) = \delta_{nn'}$$

$$\int d\Omega\, \overline{Y_{\ell' m'}}(\theta,\phi)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \delta_{\ell\ell'}\,\delta_{mm'}$$

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell\,\ell!}\left[\frac{2\ell+1}{4\pi}\,\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}\right]^{1/2} e^{im\phi}\sin^{-m}\theta$$

$$\times \left(\frac{d}{d\cos\theta}\right)^{\ell-m} \sin^{2\ell}\theta$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, \Theta_{\ell m}(\theta)\, e^{im\phi}$$

BS K

$$\Theta_{00} = \sqrt{1/2} \; ; \; \Theta_{10} = \sqrt{3/2}\cos\theta \; ; \; \Theta_{1\pm1} = \mp\sqrt{3/4}\sin\theta$$

$Y_{\ell m}$ birim küre üzerinde tek değerli fonk. ların tam kümesi.

$$\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}(\theta,\phi)Y_{\ell m}(\theta',\phi') = \frac{\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi')}{\sin\theta}$$

Bağlanma kuralı:

$$Y_{\ell_1 m_1} Y_{\ell_2 m_2} = \sum_{\ell}\left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell+1)}\right]^{1/2}$$

$$\langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m\rangle\langle \ell_1 0 \ell_2 0 | \ell 0\rangle Y_{\ell m}$$

Legendre pol.

$$P_\ell(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\left(\frac{d}{d\xi}\right)^\ell (\xi^2-1)^\ell \qquad \ell = 0, 1, \ldots$$

Birleşik Legendre pol.

$$P_\ell^m(\xi) = (1-\xi^2)^{m/2}\left(\frac{d}{d\xi}\right)^m P_\ell(\xi) \qquad m = 0, 1, 2, \ldots, \ell.$$

Küresel Harmonikler

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \begin{cases} (-1)^m\left[\left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\right)\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}\right]^{1/2} e^{+im\phi} P_\ell^m & m \geq 0 \\ \left[\left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\right)\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}\right]^{1/2} e^{+im\phi} P_\ell^{-m} & m \leq 0 \end{cases}$$

BS K $\quad Y_{\ell m} = (-1)^m \overline{Y}_{\ell\,-m}$

Toplam teoremi,

$$\vec{n} \equiv (\theta, \phi) \quad \vec{n}' \equiv (\theta', \phi')$$

$$P_\ell(\vec{n}\cdot\vec{n}') = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}(\theta,\phi)\, \overline{Y}_{\ell m}(\theta',\phi')$$

$$V_A(r) = -a/r \Rightarrow E(n,\ell) = -a^2/2n^2$$

$$\Rightarrow R_{n\ell}(r) = \left(\frac{2a}{n}\right)^{3/2} \left[\frac{(n-\ell-1)!}{2n\,[(n+\ell)!]^3}\right]^{1/2} \left(\frac{2ar}{n}\right)^\ell$$

$$\times\, e^{-ar/n}\, L_{n+1}^{2\ell+1}\left(\frac{2ar}{n}\right)$$

$$L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) = \left(\frac{d}{d\rho}\right)^{2\ell+1} e^{\rho} \left(\frac{d}{d\rho}\right)^{n+1} \rho^{n+1} e^{-\rho}$$

$\langle \vec{x} | n\ell m\rangle$ bilinirse $V(Q)$'nun matris elemanları farklı bir şekilde de bulunur.

$$\begin{aligned}
\epsilon(n,\ell) &= \langle n\ell m | V(Q) | n\ell m\rangle \\
&= \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' \langle n\ell m | \vec{x}\rangle \langle \vec{x} | V(Q) | \vec{x}'\rangle \langle \vec{x}' | n\ell m\rangle \\
&= \int d^3\vec{x}\, |\langle n\ell m | \vec{x}\rangle|^2\, V(\vec{r})
\end{aligned}$$

$$= \left(\frac{2a}{n}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \int r^2 dr\, V(r) \left(\frac{2ar}{n}\right)^{2\ell} \left| L_{n+1}^{2\ell+1}\left(\frac{2ar}{n}\right)\right|^2 e^{-2ar/n}$$

BS K

1. $$[K, Q^{-(\nu-1)}] = \frac{1}{2}(\nu-1)\left(2Q^{-\nu}\, iP_r - \nu Q^{-(\nu+1)}\right)$$

<u>İspat:</u>

$$= \frac{1}{2}\left[P_r^2, Q^{-(\nu-1)}\right] + \frac{1}{2}\cancel{\left[\frac{\vec{L}^2}{Q^2}, Q^{-(\nu-1)}\right]}^{\,0} - a\cancel{\left[\frac{1}{Q}, Q^{-(\nu-1)}\right]}^{\,0}$$

$$= \frac{1}{2} P_r \left[P_r, Q^{-(\nu-1)}\right] + \frac{1}{2}\left[P_r, Q^{-(\nu-1)}\right] P_r$$

$$= \frac{1}{2}(\nu-1)\left(i\underbrace{P_r Q^{-\nu}}_{Q^{-\nu}P_r + i\nu Q^{-(\nu+1)}} + iQ^{-\nu}P_r\right)$$

$$= \frac{1}{2}(\nu-1)\left(2Q^{-\nu}\, iP_r - \nu Q^{-(\nu+1)}\right)$$ ✓

---

2. $$\nu = 0 \Rightarrow [K, Q] = -iP_r$$ ✓

---

3. $$[K, iP_r] = \vec{L}^2 Q^{-3} - a Q^{-2}$$ ✓

<u>İspat:</u>

$$= \frac{1}{2}\cancel{\left[P_r^2, iP_r\right]}^{\,0} + \frac{1}{2}\underbrace{\left[\frac{\vec{L}^2}{Q^2}, iP_r\right]} - a\underbrace{\left[Q^{-1}, iP_r\right]}_{i(-i)Q^{-2}}$$

$$= \frac{i}{2}\vec{L}^2\left[Q^{-2}, iP_r\right]$$

$$= \frac{i}{\cancel{2}}\vec{L}^2(-i\cancel{2})Q^{-3}$$

$$= \vec{L}^2 Q^{-3} - a Q^{-2}$$ ✓

BS K

4. $[K,[K,Q^{-(\nu-1)}]]$

$$= \left[K, \tfrac{1}{\cancel{2}}(\nu-1)\cancel{2}\,Q^{-\nu}\,iP_r\right] - \left[K, \tfrac{1}{2}(\nu-1)\nu\, Q^{-(\nu+1)}\right]$$

$$= i(\nu-1)\left[K, Q^{-\nu}P_r\right] - \tfrac{1}{2}(\nu-1)\nu\left[K, Q^{-(\nu+1)}\right]$$

$$= i(\nu-1)\overbrace{\left[\frac{P_r^2}{2}, Q^{-\nu}P_r\right]}^{i} + i(\nu-1)\overbrace{\left[\frac{\vec{L}^2}{2Q^2}, Q^{-\nu}P_r\right]}^{ii} - a i(\nu-1)\overbrace{\left[Q^{-1}, Q^{-\nu}P_r\right]}^{iii}$$

$$- \tfrac{1}{2}\nu(\nu-1)\underbrace{\left[\frac{P_r^2}{2}, Q^{-(\nu+1)}\right]}_{iv} - \tfrac{1}{2}\nu(\nu-1)\cancel{\left[\frac{\vec{L}^2}{2Q^2}, Q^{-(\nu+1)}\right]}^{0} + \tfrac{1}{2}\nu(\nu-1)a\,\cancel{\left[Q^{-1}, Q^{-(\nu+1)}\right]}$$

$$i. = \left[P_r^2, Q^{-\nu}P_r\right] = \left[P_r^2, Q^{-\nu}\right]P_r + Q^{-\nu}\cancel{\left[P_r^2, P_r\right]}^{0}$$

$$= P_r\left[P_r, Q^{-\nu}\right]P_r + \left[P_r, Q^{-\nu}\right]P_r^2$$

$$= i\nu P_r Q^{-(\nu+1)}P_r + i\nu\, Q^{-(\nu+1)}P_r^2$$

$$ii. = \left[\frac{\vec{L}^2}{2Q^2}, Q^{-\nu}P_r\right] = \frac{\vec{L}^2}{2}\left[Q^{-2}, Q^{-\nu}P_r\right]$$

$$= \frac{\vec{L}^2}{2}\left\{\cancel{\left[Q^{-2}, Q^{-\nu}\right]}^{0}P_r + Q^{-\nu}\left[Q^{-2}, P_r\right]\right\}$$

$$= \frac{\vec{L}^2}{\cancel{2}}Q^{-\nu}(-\cancel{2}i)Q^{-(2+1)} = -i\vec{L}^2 Q^{-(\nu+3)}$$

$$iii. = \left[Q^{-1}, Q^{-\nu}P_r\right] = \cancel{\left[Q^{-1}, Q^{-\nu}\right]}^{0}P_r + Q^{-\nu}\left[Q^{-1}, P_r\right]$$

$$= Q^{-\nu}(-i)Q^{-2} = -i\,Q^{-(\nu+2)}$$

$$iv. = \left[P_r^2, Q^{-(\nu+1)}\right] = P_r\left[P_r, Q^{-(\nu+1)}\right] + \left[P_r, Q^{-(\nu+1)}\right]P_r$$

$$= i(\nu+1)P_r Q^{-(\nu+2)} + i(\nu+1)Q^{-(\nu+2)}P_r$$

BS K

$$[K,[K,Q^{-(\nu-1)}]] = -\nu(\nu-1)P_r Q^{-(\nu+1)} P_r - \nu(\nu-1) Q^{-(\nu+1)} P_r^2$$
$$+ (\nu-1)\vec{L}^2 Q^{-(\nu+3)} - a(\nu-1) Q^{-(\nu+2)}$$
$$+ \frac{i}{2}\nu(\nu-1)(\nu+1) P_r Q^{-(\nu+1)} P_r - \frac{i}{2}\nu(\nu-1)(\nu+1) Q^{-(\nu+1)} P_r^2$$

5. $[K, Q^{-(\nu+1)}] = \frac{1}{2}(\nu-1)\left(2Q^{-\nu} iP_r - \nu Q^{-(\nu+1)}\right)$ idi.

$$-iP_r = [K,Q]$$

$$\Rightarrow [K,[K,Q^{-(\nu+1)}]] = \cancel{\tfrac{1}{2}}(\nu-1)\cancel{2}i\,[K, Q^{-\nu}P_r]$$
$$- \frac{1}{2}\nu(\nu-1)\,[K, Q^{-(\nu+1)}]$$

$$\Rightarrow [K,[K,Q^{-(\nu+1)}]]\frac{1}{\nu-1} = -[K, Q^{-\nu}[K,Q]]$$
$$- \frac{1}{2}\nu\,[K, Q^{-(\nu+1)}]$$

$$[Q^{-\nu}[K,Q],K] - \frac{1}{2}\nu[K, Q^{-(\nu+1)}] \mp \nu[Q^{-(\nu+1)}, K]$$

$$= \frac{1}{\nu-1}[K,[K,Q^{-(\nu+1)}]]$$ biliyoruz.

$$[Q^{-\nu}[K,Q],K] + \frac{1}{2}\nu\,[Q^{-(\nu+1)},K]$$
$$= 2\nu Q^{-(\nu+1)}K - (\nu+1)Q^{-(\nu+3)}\vec{L}^2 + (2\nu+1)\,a\,Q^{-(\nu+2)} + \frac{1}{4}\nu(\nu+1)(\nu+1)Q^{-(\nu+3)}$$

BS K