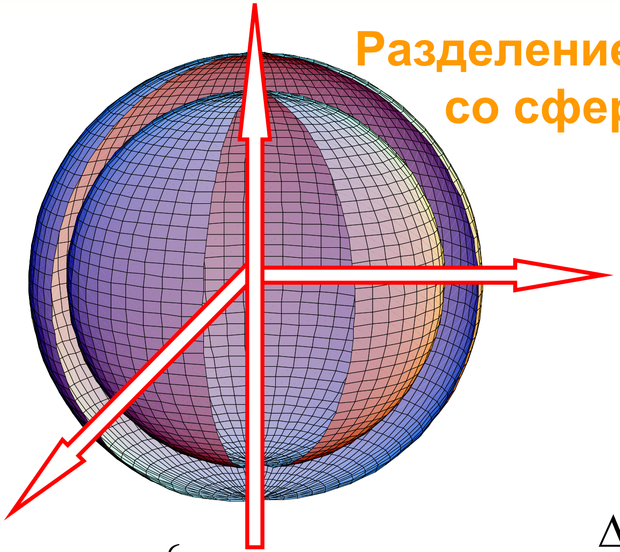
Сферическая симметрия



$$V(r)=\begin{cases}U, & R_1<x<R_2\\ 0 & \end{cases}$$

Разделение переменных в системах со сферической симметрией

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi(\vec r)+V(r)\varphi(\vec r)=E\cdot\varphi(\vec r)$$

Исключаем угловые переменные

$$\Delta=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\varphi(\vec r)=\tilde\varphi(r)Y_{lm}(\vec r/r)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2\cdot\partial}{r\cdot\partial r}\right)\tilde\varphi(r)+V(r)\tilde\varphi(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\tilde\varphi(r)=E\cdot\tilde\varphi(r)$$

$$\psi(r)=r\cdot\tilde\varphi(r)$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r)+V(\vec r)\cdot\psi(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\psi(r)=E\cdot\psi(r)$$

Сферическая симметрия

Сферические гармоники

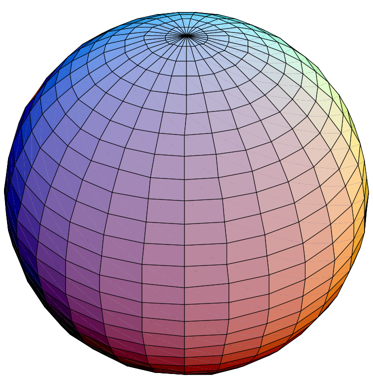
$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\varphi(\vec{r}) = \tilde{\varphi}(r)Y_{lm}(\vec{r}/r)$$

Сферические функции $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$

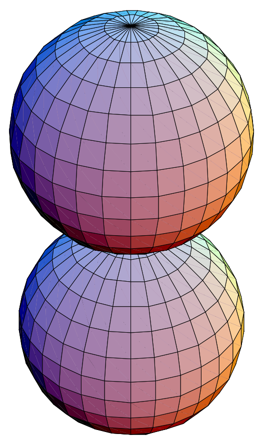
Полином Лежандра

l=0,m=0



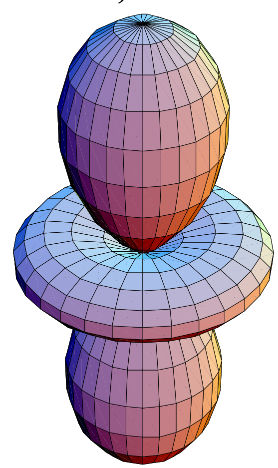
$$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

l=1,m=0



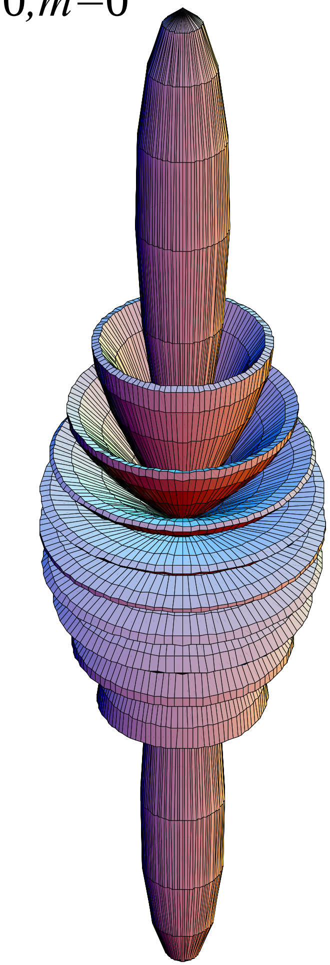
$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

l=2,m=0



$$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

l=10,m=0



Сферическая симметрия

Сферические гармоники

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\varphi(\vec{r}) = \tilde{\varphi}(r)Y_{lm}(\vec{r}/r)$$

Сферические функции $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$

Оператор пространственной инверсии $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \phi + \pi$

$$\hat{P}Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

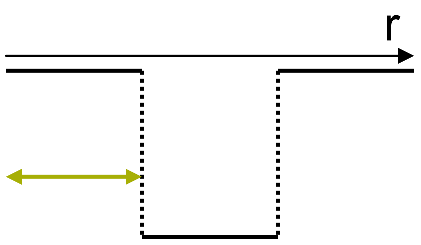
Сферические функции ортогональны и образуют полный набор

$$\int Y_{lm}(\vartheta,\varphi)Y_{l'm'}(\vartheta,\varphi)^* d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$$\sum_m Y_{lm}(\vartheta_1,\varphi_1)^* Y_{l'm'}(\vartheta_2,\varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi}P_l\left(\cos\theta\right)$$

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi)Y_{l'm'}(\vartheta,\varphi) = \sum_{LM} C_{lml'm'}^{LM}Y_{LM}(\vartheta,\varphi)$$

Сферическая симметрия



Сферическая потенциальная яма конечной глубины

✓Сколько дискретных уровней с l в яме?
✓Как изменяется число уровней с l при удалении ямы от начала координат (центра симметрии)?
✓Всегда ли есть дискретный уровень с l?

$$V(r) = \begin{cases} U, & R_1 < x < R_2 \\ 0 \end{cases}$$

После исключения угловых переменных:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\cdot\partial}{r\cdot\partial r}\right)\tilde{\varphi}(r) + V(r)\tilde{\varphi}(r) + \frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\tilde{\varphi}(r) = E\cdot\tilde{\varphi}(r)$$

$$\psi(r) = r\cdot\tilde{\varphi}(r)$$

$$\psi(0) = 0\cdot\tilde{\varphi}(0) = 0$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r) + V(\vec{r})\cdot\psi(r) + \frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\psi(r) = E\cdot\psi(r)$$

s-состояние

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r) + V(\vec{r})\cdot\psi(r) = E\cdot\psi(r)$$

Уравнение совпадает с одномерным случаем. Совпадает ли спектр?

Сферическая симметрия

Граничные условия для сферически симметричной системы

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2\cdot\partial}{r\cdot\partial r}\right)\tilde{\varphi}(r)+V(r)\tilde{\varphi}(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\tilde{\varphi}(r)=E\cdot\tilde{\varphi}(r)$$

$\hat{p}_r=-i\hbar\frac{\partial}{\partial r}r$ - вид оператора импульса в сферической системе координат

Условие эрмитовости оператора импульса:

$$0=\langle\tilde{\varphi}(r)|\hat{p}_r|\tilde{\varphi}(r)\rangle-\langle\tilde{\varphi}(r)|\hat{p}_r|\tilde{\varphi}(r)\rangle^*=\int_0^\infty(\tilde{\varphi}^*(r)\hat{p}_r\tilde{\varphi}(r)-\tilde{\varphi}(r)\hat{p}_r\tilde{\varphi}^*(r))r^2dr=$$

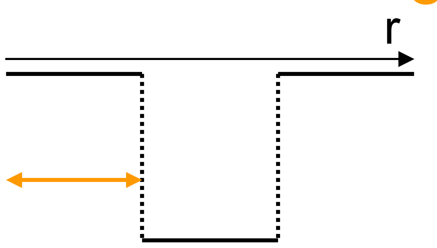
$$-i\hbar\int_0^\infty(\tilde{\varphi}^*(r)\frac{\partial}{\partial r}\tilde{\varphi}(r)+\tilde{\varphi}(r)\frac{\partial}{\partial r}\tilde{\varphi}^*(r)+\frac{2}{r}\tilde{\varphi}^*(r)\tilde{\varphi}(r))r^2dr=$$

$$-i\hbar\int_0^\infty r^2\frac{\partial}{\partial r}|\tilde{\varphi}(r)|^2dr-i\hbar\int_0^\infty 2r|\tilde{\varphi}(r)|dr=-i\hbar r^2|\tilde{\varphi}(r)|^2\Big|_0^\infty$$

$$\boxed{\psi(r)=r\cdot\tilde{\varphi}(r)\qquad\psi(0)=0}$$

Сферическая симметрия

Общие свойства решений уравнения Шредингера



$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r)+V(\vec{r})\cdot\psi(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\psi(r)=E\cdot\psi(r)$$

$$V(r)=\begin{cases}U, & R_1<x<R_2\\ 0\end{cases}$$

$$\psi(r)=r^s(1+a_1r+\cdots)$$
$$s(s-1)-l(l+1)=0$$
$$s=l+1,\quad s=-l$$

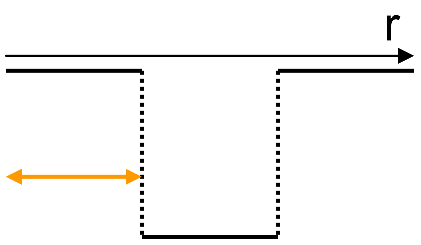
Регулярное и нерегулярное в начале координат решение

Решения при r→∞

$$\psi(r)\sim e^{\pm\sqrt{2E}r}\qquad \psi(r)\sim\cos\sqrt{2E}r,\quad \sin\sqrt{2E}r$$

Если *E*<0 то регулярное решение экспоненциально растет на бесконечности кроме некоторых значений *E*, если *E*>0 то осциллирует

Сферическая симметрия



Сферическая потенциальная яма конечной глубины

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r)+V(\vec{r})\cdot\psi(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\psi(r)=E\cdot\psi(r)$$

$$V(r)=\begin{cases}U, & R_1<x<R_2\\ 0\end{cases}$$

Два линейно независимых решения

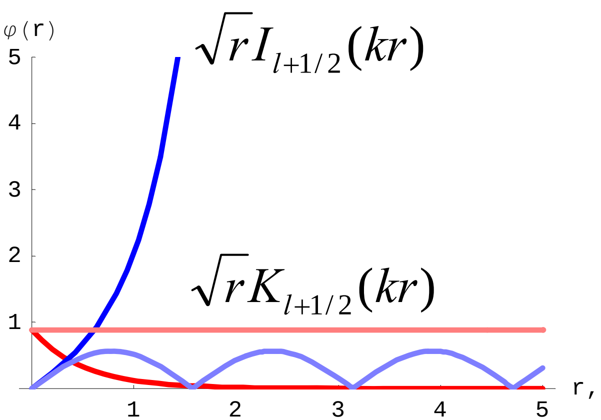
$$\sqrt{r}I_{l+1/2}(kr) \qquad\qquad \sqrt{r}K_{l+1/2}(kr)$$

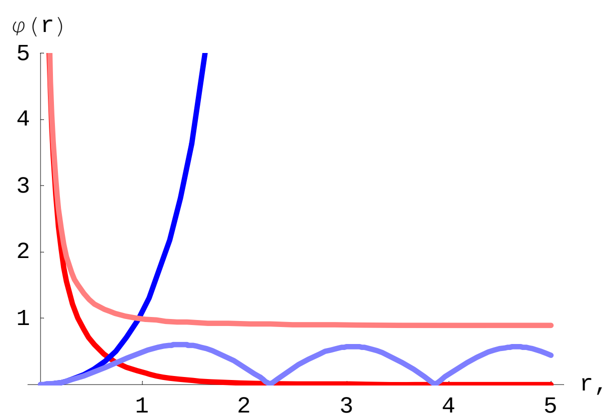
модифицированная функция Бесселя первого и второго рода (Инфельда и МакДональда)

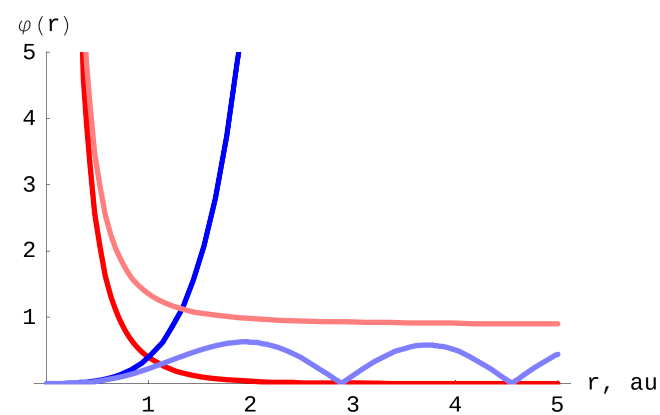
l=0

l=1

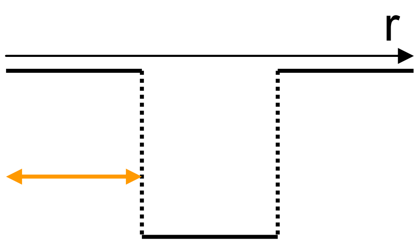
l=2







Сферическая симметрия



Сферическая потенциальная яма конечной глубины

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi(r)+V(\vec{r})\cdot\psi(r)+\frac{l(l+1)}{2\cdot r^2}\psi(r)=E\cdot\psi(r)$$

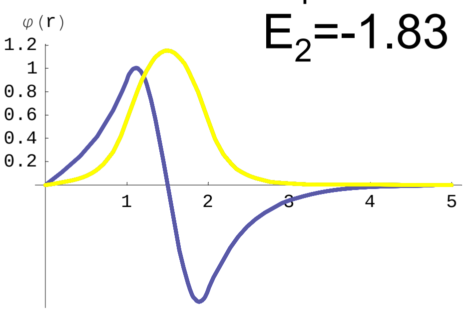
$$V(r)=\begin{cases} U, & R_1<x<R_2 \\ 0 \end{cases}$$

Влияние центробежного потенциала

R_1=1 au, R_2=R_1+1 au, U_0=-10 au

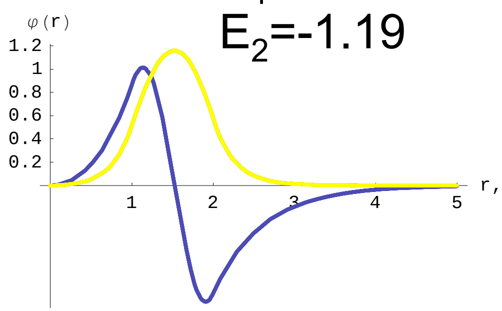
l=0

E_1=-7.70
E_2=-1.83



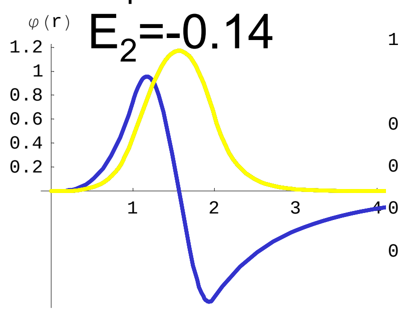
l=1

E_1=-7.21
E_2=-1.19



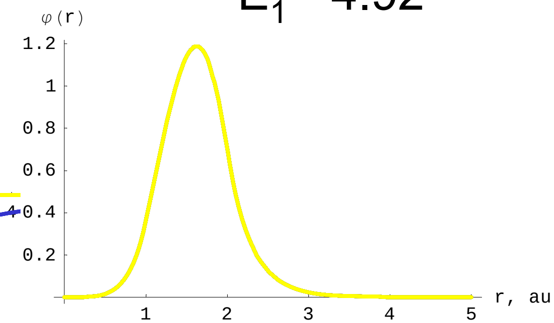
l=2

E_1=-6.26
E_2=-0.14

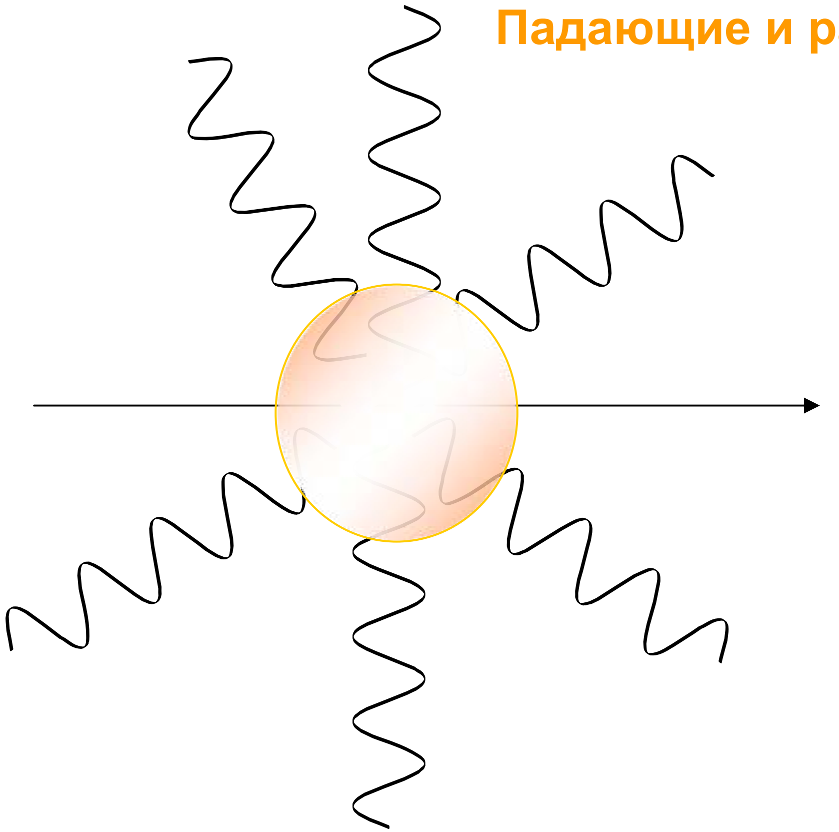


l=3

E_1=-4.92



Сферическая симметрия



Падающие и расходящиеся сферические волны

Радиальная функция свободной частицы в сферически симметричном потенциале

$$\psi_{kl}(r) = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}} J_{l+1/2}(kr) = 2(-1)^l \frac{r^l}{k^l}\left(\frac{d}{rdr}\right)^l \frac{\sin kr}{kr}$$

Асимптотическое поведение на больших расстояниях

$$\psi_{kl}(r) \to \frac{2}{r}\sin(kr - \frac{l\pi}{2})$$

Решения, обладающие определенным направлением движения, падающая и расходящаяся волны

$$\psi_{kl}^{\pm}(r) = \frac{1}{\sqrt{k}}(-1)^l \frac{r^l}{k^l}\left(\frac{d}{rdr}\right)^l \frac{e^{\pm ikr}}{kr}$$

$$\psi_{kl}(r) \to \frac{2}{r}\exp(\pm i(kr - \frac{l\pi}{2}))$$

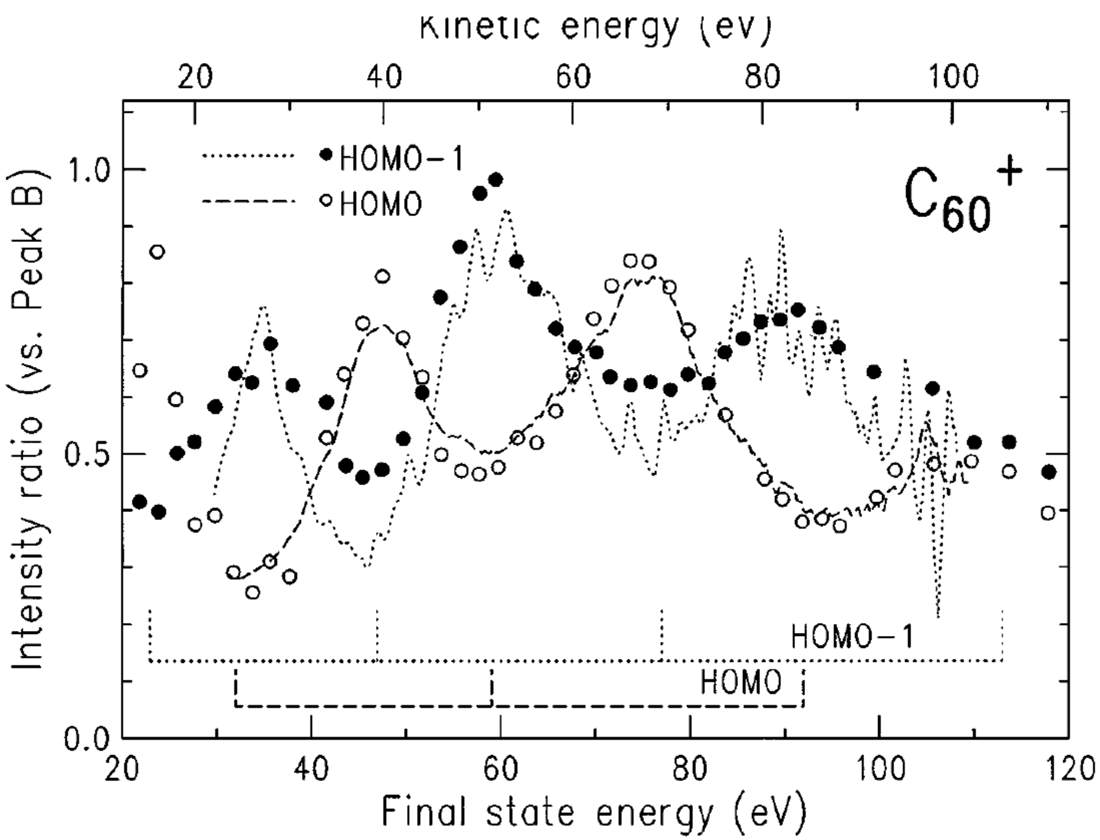
Разложение плоской волны по сферическим

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sqrt{\frac{2}{\pi r}} \sum_{l=0} (2l+1) i^l J_{l+1/2}(kr) P_l(\cos\theta)$$

Эндоэдральное соединение

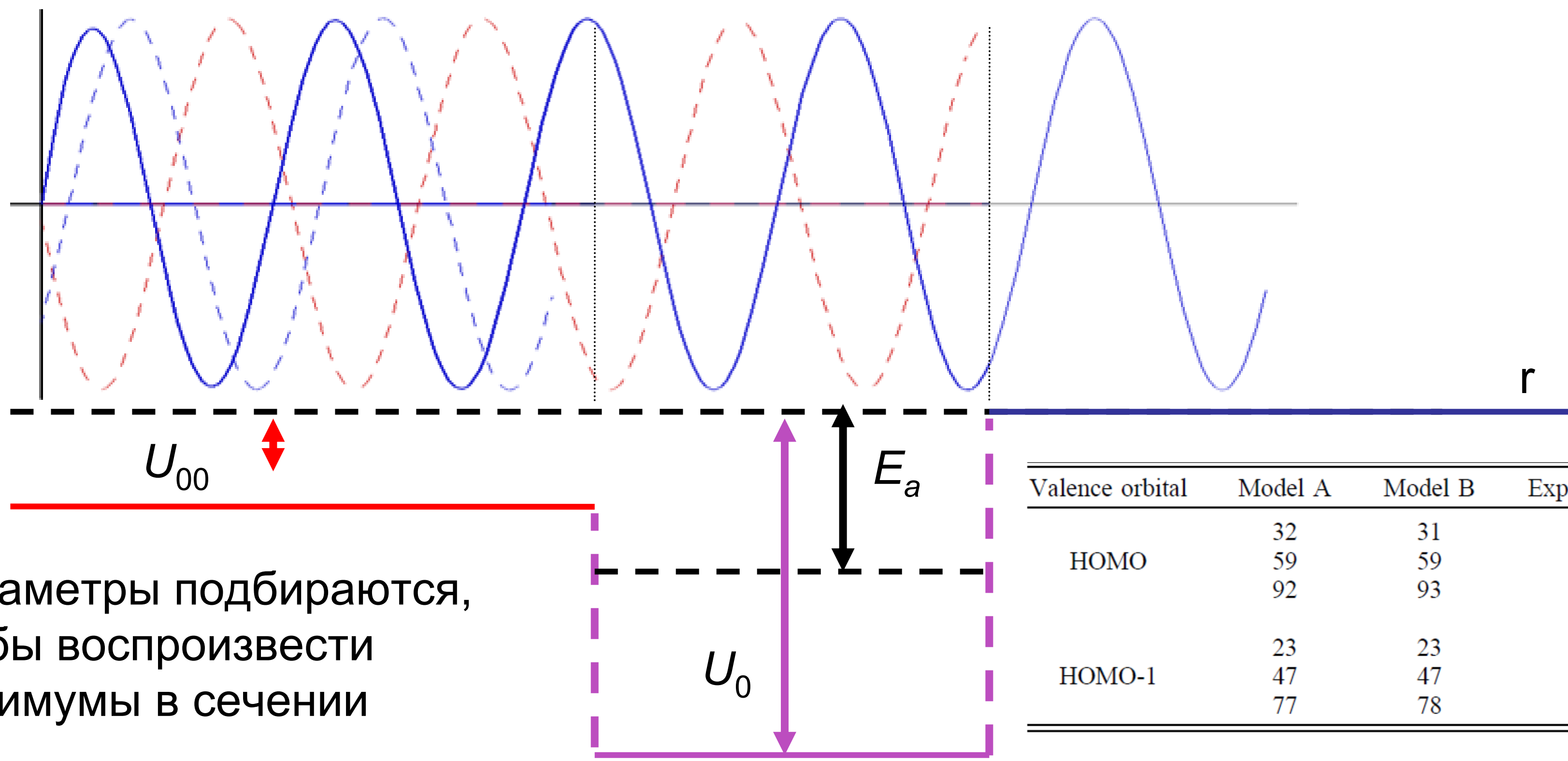
Наблюдение конфаймент-резонансов

Y.B. Xu, M.Q. Tan, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3538 (1996).
«Oscillations in the Photoionization Cross Section of C_{60}»



Эндоэдральное соединение

Природа конфайнмент-резонансов



Параметры подбираются, чтобы воспроизвести минимумы в сечении

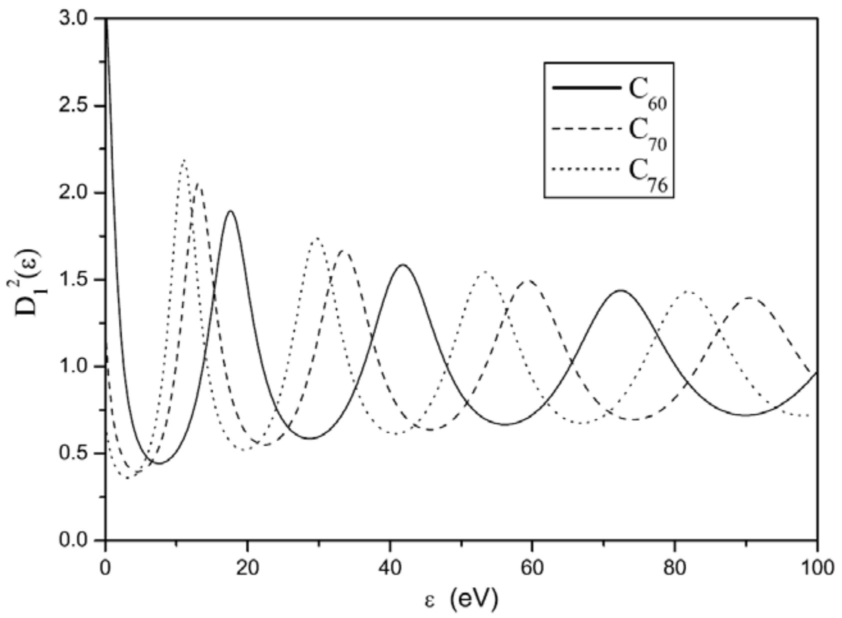
Valence orbital	Model A	Model B	Experiment [3]
HOMO	32 59 92	31 59 93	34 58 93
HOMO-1	23 47 77	23 47 78	23 46 76

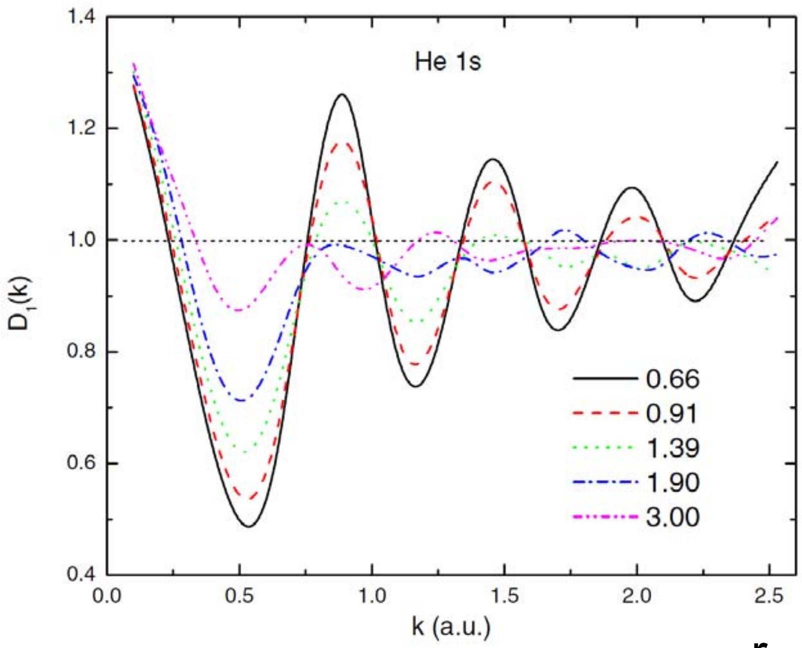
Y.B. Xu, M.Q. Tan, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3538 (1996). «Oscillations in the Photoionization Cross Section of C_{60}»

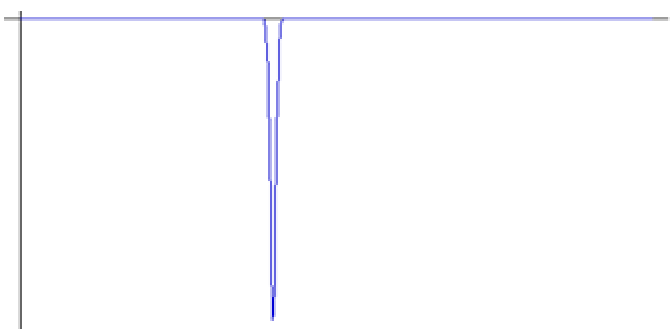
P.J. Benning, D.M. Poirier, N. Troullier, J.L. Martins, J.H. Weaver, R.E. Haufler, L.P. Chibante, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B* **44**, 1962 (1991).

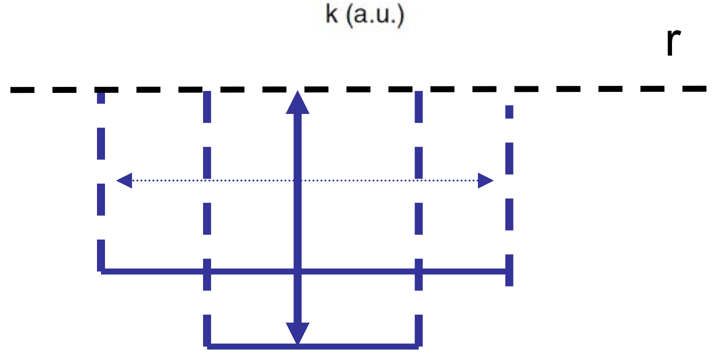
Эндоэдральное соединение

Зависимость сечения ионизации от формы потенциала



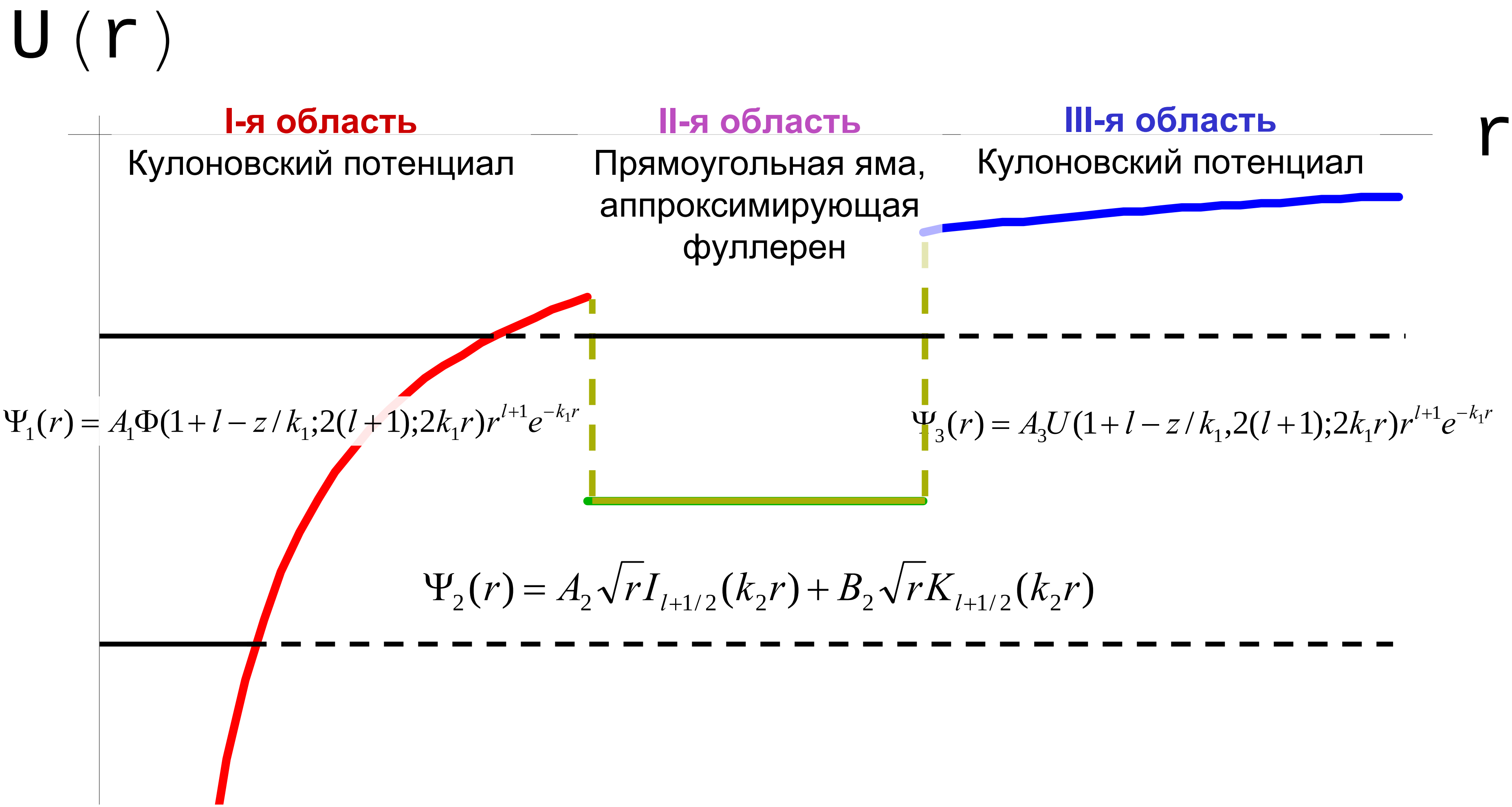






M.Ya. Amusia, E.Z. Liverts and V.B. Mandelzweig *Phys. Rem. A* **74**, 042712 (2006).
A.S. Baltenkov, U. Becker, S.T. Manson and A.Z. Msezane
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43** 115102 (2010).

Эндоэдральное соединение



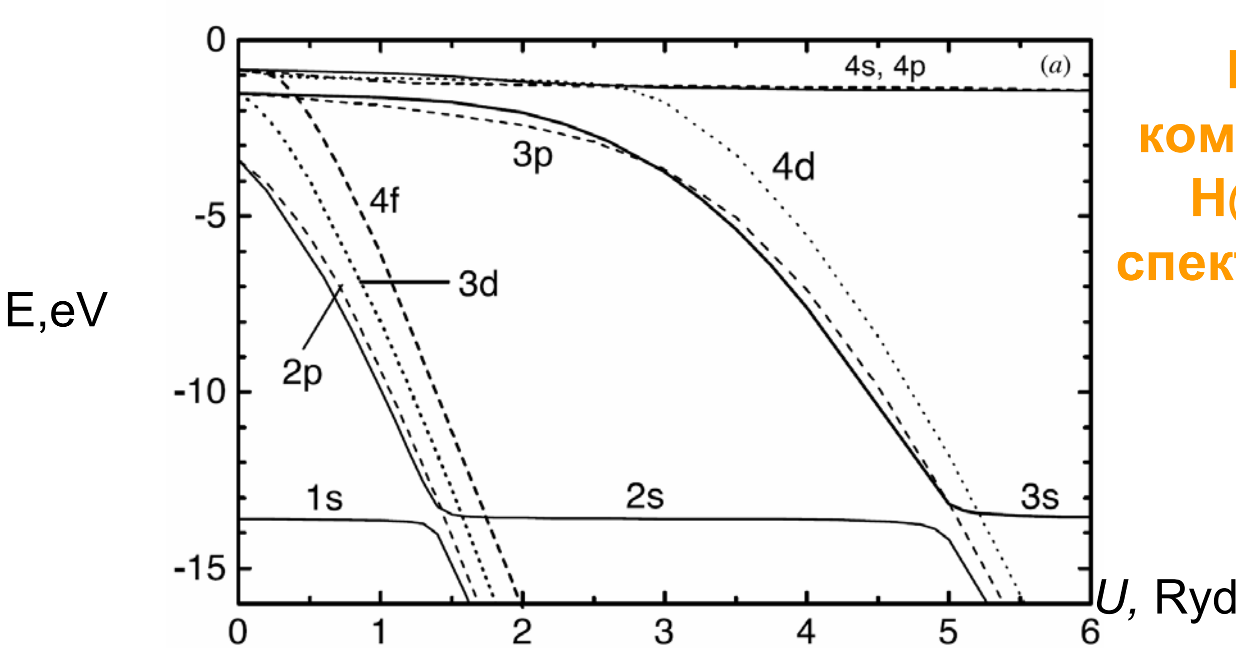
$\Phi = {}_1F_1,\ U = {}_2F_0$ - вырожденные гипергеометрические функции

$I_{l+1/2}, K_{l+1/2}$ - функции Инфельда и Макдональда

Эндоэдральное соединение

Спектр $H@C_{60}$ и $H@C_{36}$

уровень	H	Яма@C_{60}	H@C_{60}	Яма@C_{36}	H@C_{36}
1s	-0.5	-0.09697	-0.50014	-0.10323	-0.50187
2s	-0.125	-	-0.17762		-0.16617
2p	-0.125	-0.07122	-0.16312	-0.05084	-0.16416
3s	-0.05(5)	-	-0.05657		-0.06027
3p	-0.05(5)	--0.02580	-0.05757		-0.05752
3d	-0.05(5)	-			

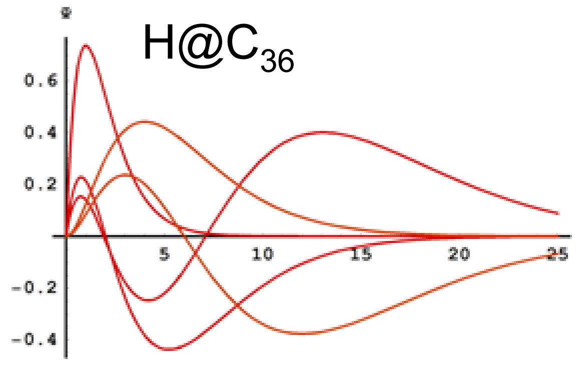


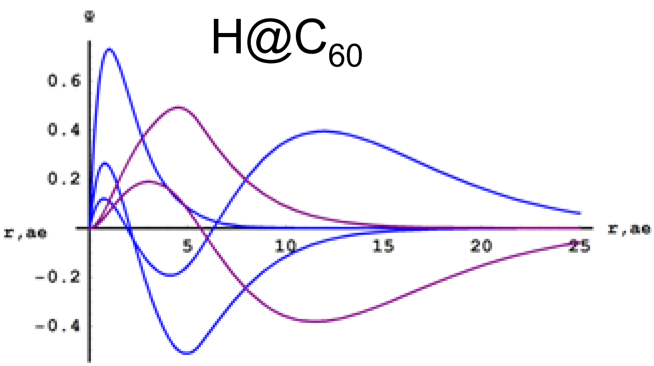
Почему для более компактного соединения $H@C_{36}$ спектр ближе к спектру свободного атома?

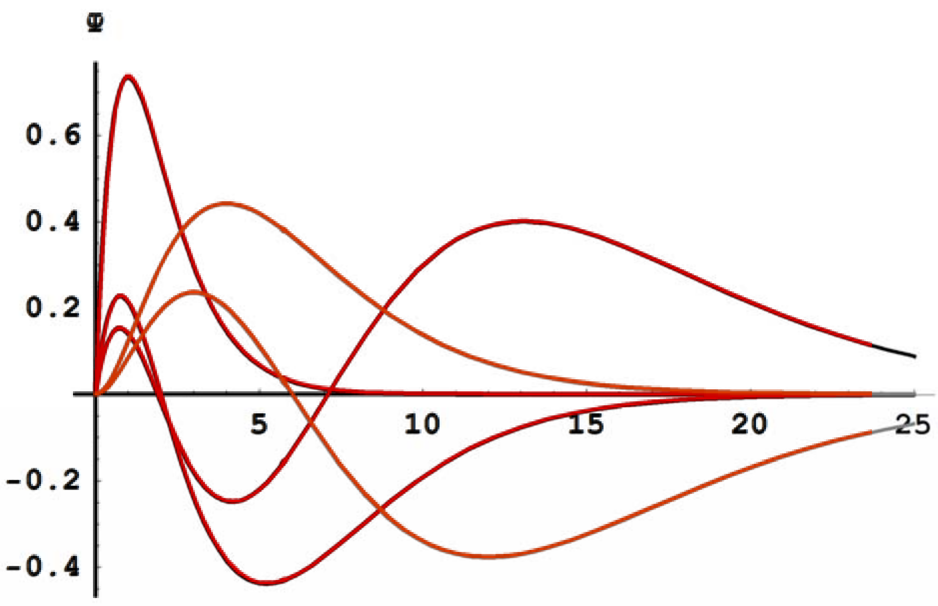
J.P. Connerade, V.K. Dolmatov, P.A. Lakshmi and S.T. Manson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32,** L239 (1999).

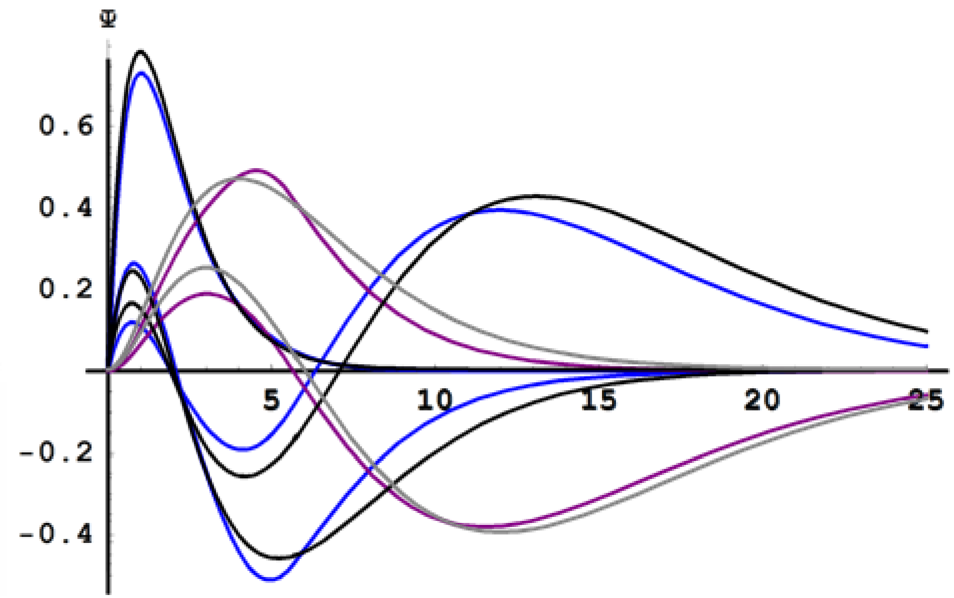
Эндоэдральное соединение

Спектр H@C_{60} и H@C_{36}









Система «чувствует» воздействие потенциала через плотность волновой функции

Эндоэдральное соединение

Спектр фотоионизации $H@C_{60}$ и $H@C_{36}$