

Litiumatomens spektrum

Datorlaboration i Atom- och kärnfysik FAFF10
version 2010b av Sara Bargi och Jonas Cremon,
omarbetning av tidigare version

Före laborationens utförande ska du ha läst igenom avsnitt 1 till och med 3, samt gjort de förberedelseuppgifter som finns i dessa avsnitt.

1 Syfte

Färdighetsmål - Studenten ska utveckla sin förmåga att beskriva verkligheten med hjälp av matematiska modeller. Studenten får öva sig i att testa olika modeller och se deras styrkor och svagheter. Laborationen exemplifierar hur en bra modell inte bara kan reproducera experimentella data, utan även bredda förståelsen av dem, och göra förutsägelser om verkligheten.

Kunskapsmål - Studenten förväntas öka sin kunskap kring atomens uppbyggnad, vilket inkluderar Pauliprincipens följder och växelverkan mellan elektroner i ett flerelektronsystem. Laborationen syftar även till att öka förståelsen för begrepp som radiell vågfunktion och rörelsemängdsmoment i kvantmekaniken och atomfysiken.

2 Introduktion

Som student får man ofta lära sig en teori som sedan exemplifieras med laborationer, men i verkligheten är det oftast så att experimentella data kommer före teoretiska förklaringar. Så var det under atomfysikens uppkomst i slutet av 1800-talet. Tidiga mätningar på atomers energispektra gav upphov till enkla fenomenologiska modeller, varav exempelvis Rydbergs formel används fortfarande. Men sådana modeller har begränsningen att de bara återupprepar ett experimentellt resultat; de lär oss ingenting om de mekanismer som ligger bakom.

En kvantmekanisk behandling av ett atomfysikproblem har ofta den fördelen att den lär oss mer om naturen än att bara ge rätt siffror. Men även om kvantmekanikens principer är kända så kan beräkningarna bli mycket besvärliga. Därför är det naturligt att även här börja med en enkel modell, och sedan förbättra den efter hand.

I denna laboration studerar vi litium, som har tre elektroner och tre protoner, och de kvantmekaniska beräkningarna är inte triviala. Därför är en del av laborationen förberedelseuppgifter, som sedan används vid laborationstillfället. Dessa ges i avsnitt 3. Observera att avsnitt 3.1 - 3.2 i övrigt väsentligen är repetition av vad som gått igenom på föreläsningar och i litteraturen. Avsnitt 4 innehåller själva laborationsuppgifterna, i avsnitt 5 anges vad laborationsredogörelsen ska innehålla och i appendix A finns en beskrivning av den numeriska metod datorprogrammet använder sig av.

3 Förberedelser

Vi ska försöka förklara litiumatomens spektrum. Litium har tre protoner och följaktligen tre elektroner som kretsar kring kärnan. Detta kvantmekaniska mångkroppssystem har ingen analytisk lösning, och för att förstå det bättre börjar vi med att sammanfatta de enklare systemen väte och helium.

3.1 Schrödingerekvationen vid sfärisk symmetri

En kvantmekanisk behandling utgår från Schrödingerekvationen

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Den har formen av en egenvärdesekvation för Hamiltonoperatoren H , med egenfunktioner (vågfunktioner) Ψ , och egenenergi E . Om vi känner spektret av egenenergi så kan vi använda dessa för att till exempel räkna ut vilka våglängder av ljus en viss atom absorberar. Vågfunktionerna Ψ kan ge oss förklaringar till vissa egenskaper hos atomen.

Egenfunktionerna till en Hermitesk operator, som till exempel H , har dessutom egenskapen att de utgör en fullständig bas i Hilbertrummet. I tre dimensioner karakteriseras varje sådan basfunktion av tre kvanttal som vi kallar n, l, m .

Vi ska nu studera Schrödingerekvationen för sfäriskt symmetriskt system och förenkla denna till en ekvation som beror av bara en variabel, radien r , istället för tre, r, θ, φ . Motsvarande resonemang finns i Ohlén, kapitel 7, och Foot, kapitel 2. Att systemet är sfäriskt symmetriskt betyder att potentialen är vinkeloberoende dvs. $V(\mathbf{r}) = V(r)$.

Hamiltonoperatoren ges av

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + V(r), \quad (2)$$

där den första termen är bidraget från kinetisk energi, och den andra är bidraget från potentiell energi. För att undvika ihopblandning med kvanttalet m så använder vi M för att beteckna massa. För att kunna utnyttja symmetrin skriver vi om ∇^2 i sfäriska koordinater:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (3)$$

Om man har gott om tid kan man visa att vinkeldelen av denna operator, alltså uttrycket inom parentes, överensstämmer med operatoren för rörelsemängdsmomentets storlek, \mathbf{L}^2 , så när som på en konstant.

Förberedelseuppgift: Vad innebär storheten rörelsemängdsmoment? Hur är det definierat i klassisk mekanik?

Vi kan alltså skriva om vår Hamiltonoperator som

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2Mr^2} \mathbf{L}^2 + V(r). \quad (4)$$

Vad har vi vunnit med detta? Poängen är att vi känner egenfunktionerna till operatoren \mathbf{L}^2 ; de är de så kallade klotytfunktionerna Y_l^m och sambandet är

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m. \quad (5)$$

Förberedelseuppgift: Hur ser motsvarande relation ut för rörelsemängdens projektion på z -axeln, L_z , ut? Varför använder vi i kvantmekaniken storheterna \mathbf{L}^2 och L_z istället för det fullständiga $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$?

De första klotytfunktionerna finns explicit angivna på formelbladet, i Ohlén på insidan av pärmen, samt i Foot kapitel 2.1.

Hamiltonoperatoren Ekv. (4) kommuterar med både \mathbf{L}^2 och L_z . Att de kommuterar betyder att vi kan hitta gemensamma egenfunktioner till dessa tre operatorer och vi kan skriva lösningen Ψ till Schrödingerekvationen som en produkt:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (6)$$

Vi ansätter nu denna lösning i Ekv. (1) och utnyttjar sambandet Ekv. (5). Vi finner

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) + V(r) R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7)$$

$$= ER(r) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Vi ser att Y_l^m , som vi ju redan känner, försvinner ur ekvationen. Vi noterar även att det står $1/r$ framför den första termen i ekvationen. Om vi förlänger med r ser vi att funktionen $R(r)$ alltid förekommer som en produkt med variabeln r ; vi gör därför substitutionen

$$rR(r) = u(r) \quad (8)$$

och löser för denna funktion $u(r)$ istället. Vi har nu kommit fram till ekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r) \right) u = Eu. \quad (9)$$

Detta är alltså en ekvation för funktionen $u(r)$ som bestämmer hur den radiella delen av vågfunktionen ser ut. Vi ser att den är misstänkt lik Schrödingerekvationen i en dimension om vi ser hela uttrycket inom parentes som en "effektiv" potential,

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r), \quad (10)$$

där kvanttalet för rörelsemängdsmomentets storlek, l , ingår explicit. Vi kan se det som att för tillstånd med rörelsemängdsmoment större än noll så tillkommer en centrifugalterm till potentialen.

För en given sfäriskt symmetrisk potential $V(r)$ får vi alltså de fullständiga lösningarna till Schrödingerekvationen Ψ_{nlm} genom att lösa Ekv. (9) för alla värden på l och sedan koppla på de redan kända lösningarna till vinkeldelen så att

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{u_{nl}(r)}{r}Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (11)$$

3.2 Helium

Atomkärnan är som bekant mycket tyngre än elektronerna som kretsar kring den. Vi kan därför med god approximation anta att den är stilla i förhållande till elektronerna, och därmed kan vi stryka termen för atomkärnans rörelseenergi i Hamiltonoperatoren. Detta gör att vi kan lösa Schrödingerekvationen för väteatomen analytiskt. (Om du inte kommer ihåg hur egenfunktioner och egenenergieser ut för väteatomen så rekommenderas du repetera detta exempelvis i Ohlén kapitel 8). Vågfunktionen beror bara av en lägesvektor, nämligen lägesvektorn för elektronens position i förhållande till den stillaliggande vätekärnan. Men väteatomen är ett undantag - så fort vi har flera elektroner blir det mer komplicerat.

Vill vi studera elektronbanorna i helium måste vi ta hänsyn till båda elektronerna och deras lägeskoordinater \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 . Hamiltonoperatoren har följande utseende

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e_0^2}{r_1} - \frac{2e_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (12)$$

Det är den sista termen, växelverkan mellan elektronerna, som gör att vi inte kan lösa Schrödingerekvationen analytiskt (utan den hade vi kunnat använda variabelseparation). För att hitta en bra approximation till grundtillståndets energi och vågfunktion kan vi istället använda variationsmetoden. Då får vi resonera oss fram till en rimlig testvågfunktion.

Om vi bara hade haft en elektron så hade vi haft ett väteliknande system, till vilket vi känner egenfunktionerna. Se exempelvis formelsamlingen. Grundtillståndet ges då av

$$\Psi_{100}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (13)$$

Hur förändras detta om vi lägger till en elektron till? Elektroner är ju identiska partiklar och Pauliprincipen gäller, det vill säga de två elektronerna kan inte ha samma uppsättning kvanttal. Men eftersom det förutom kvanttalen n, l, m finns ett fjärde kvanttal, spinn, så kan elektronerna fortfarande ha samma rumsvågfunktion (det vill säga samma kvanttal n, l, m) om de har olika spinn. Därför utgår vi från Ekv. (13) och som variabel parameter använder vi Z , som då blir

“effektiv laddning” Z_{eff} . Vår testvågfunktion blir

$$\Psi_{\text{test}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{a_0}\right)^3 4e^{-Z_{\text{eff}}(r_1+r_2)/a_0} \cdot \frac{1}{4\pi}. \quad (14)$$

Notera att testvågfunktionen beror av både r_1 och r_2 , alltså av vardera elektronens avstånd till kärnan.¹ Om vi minimerar väntevärdet av energin i denna vågfunktion så får vi ett värde på $Z_{\text{eff}} \approx 1.69$. Vi får då att bindingsenergin är -77.5 eV, att jämföra med det experimentellt uppmätta -79.0 eV. Ekvation (14) tycks alltså vara en god approximation av elektronernas vågfunktion i grundtillståndet i helium.

Förberedelseuppgift: Varför är $Z_{\text{eff}} < 2$?

3.3 Litium

Litium har tre elektroner. Hamiltonoperatoren är

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{3e_0^2}{r_1} - \frac{3e_0^2}{r_2} - \frac{3e_0^2}{r_3} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|}, \quad (15)$$

om vi som vanligt struntar i kärnans rörelseenergi. Detta är ett komplicerat trepartikelproblem som vi inte kan lösa analytiskt, så vi får göra vissa antaganden. Om vi utgår från att de två inre elektronerna är bundna i 1s-orbitaler precis som i helium, så kan vi istället lösa en ekvation för enbart valenselektronen. Vi tänker oss då att valenselektronen enbart växelverkar med den potential $V(r)$ som de inre elektronerna ger upphov till, samt med kärnan. Detta illustreras i Fig. 1. Denna approximation ger en förenklad Hamiltonoperator för valenselektronen:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{3e_0^2}{r} + V(r). \quad (16)$$

För att bestämma $V(r)$ noterar vi att de inre elektronerna tillsammans med kärnan bildar Li^+ , som vi kan behandla på samma sätt som helium. Det enda som skiljer är kärnladdningen, och vi kommer alltså få samma typ av vågfunktion, Ekv. (14), men en annan effektiv laddning, nämligen $Z_{\text{eff}} = 2.69$. Vidare tänker vi oss att de två inre elektronerna har en utsmetad laddningsfördelning $\rho(r)$ i enlighet med deras sannolikhetstäthet $|\Psi_{100}(r)|^2$, och den sammanlagda laddningstätheten för de två elektronerna blir

$$\rho(r) = -2e \cdot |\Psi_{100}(r)|^2. \quad (17)$$

¹Vi har inte skrivit upp spinnvågfunktionen eftersom Hamiltonoperatoren är oberoende av spinnet. Ψ_{test} är symmetrisk i variablerna r_1 och r_2 , vilket den ska vara - totala vågfunktionen måste vara antisymmetrisk för fermioner, men man kan visa att för grundtillståndet är spinnvågfunktionen antisymmetrisk och rumsvågfunktionen alltså symmetrisk.

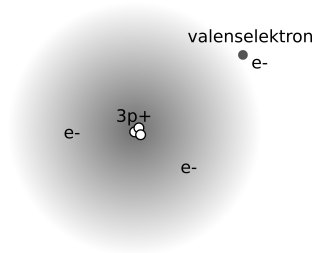


Figure 1: Illustration av en litiumatom enligt vår förenklade modell.

För att utifrån en laddningsfördelning ρ räkna ut den elektrostatiska potentialen U kan vi använda Poissons ekvation :

$$\nabla^2 U(r) = -\rho(r)/\epsilon_0. \quad (18)$$

För att från den elektrostatiska potentialen få reda på bidraget till elektronens potentiella energi så måste vi sedan multiplicera med elektronladdningen, $V(r) = -eU(r)$, när vi sätter in i Schrödingerekvationen.

Förberedelseuppgift: Beräkna den elektrostatiska potentialen $U(r)$ som valenselektronen i litium känner av från de två inre elektronerna. Detta innebär en hel del analytiskt räknande. Den radiella delen av Laplaceoperatorn i sfäriska koordinater kan skrivas på olika ekvivalenta sätt, förslagsvis blir den slutliga ekvationen som ska lösas

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rU(r)) = \frac{2e}{\epsilon_0} \frac{Z_{\text{eff}}^3}{\pi a_0^3} \exp(-2Z_{\text{eff}}r/a_0)$$

Varför kan vi här strunta i de vinkel-beroende delarna av Laplaceoperatorn? Ekvationen ovan kan, efter någon liten omskrivning, lösas genom direkt integrering. Kom ihåg att få med integrationskonstanterna, dessa måste bestämmas med hjälp av randvillkor. Vilka randvillkor borde gälla för potentialen? Rita upp den slutliga energi-potentialen $V(r) = -eU(r)$ exempelvis i Matlab och ta med en utskrift eller handritad skiss till laborationen. Ställ upp Schrödingerekvationen för valenselektronen i litium.

4 Laboration

Fråga 1 Studera det experimentellt uppmätta spektrum med övergångsenergi för väte som delas ut vid laborationen (många fler övergångar är möjliga men vi nöjer oss med att undersöka de som märkts ut i diagrammet). Sätt ut kvanttalen n, l, m vid aktuell energinivå och ange degenerationsgraden. Stämmer spektrum överens med vad du förväntar dig utifrån dina tidigare kunskaper – försök räkna fram *övergångsenergierna* med hjälp av Rydbergs formel och se om de stämmer överens.

Fråga 2 Fortsätt med det experimentellt uppmätta spektret för litium, som utdelas vid laborationen. Sätt ut kvanttalen n, l, m och bestäm degenerationsgraden som du gjorde för väte. Kommentera skillnader och likheter mellan vätes och litiums spektra. För de energier som presenteras i spektret är det bara valens-elektronen som exciteras. Det är lätt att göra fel på kvanttalen här – tänk efter hur många elektroner det finns i litium, och var de får lov att finnas enligt Pauli-principen.

Vi ska nu försöka förklara varför litiums spektrum ser ut som det gör, och vi börjar med det allra enklaste vi kan göra.

Fråga 3 Som första approximation struntar vi helt i växelverkan mellan elektronerna och använder Rydbergs formel med $Z = 3$, eftersom litium har tre protoner i kärnan. Rydbergs formel ges av

$$E_n^{\text{bin}} = RhcZ^2 \frac{1}{n^2},$$

där R är Rydbergskonstanten som efter masskorrektions är $R = 1.09729 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ för litium. ($hc = 1.98645 \cdot 10^{-25} \text{ Jm}$, $1 \text{ eV} = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) Vilka *övergångsenergi*er ger detta för valenselektronen? Jämför med det experimentella spektret och se om det stämmer bra eller dåligt.

Fråga 4 Som en försöksmodell, sätt nu istället $Z = 1$, och gör om uppgift 3. Stämmer det nu bättre eller sämre överens med det experimentella spektret nu? För vilka nivåer stämmer det bättre/sämre? Vad är förklaringen till detta? Redovisa din jämförelse i tabellform.

Fråga 5: En kort fråga om vågfunktioner och kvanttal: Vilket samband finns mellan det radiella kvantalet N , och kvanttalen n och l ? Vilken egenskap hos vågfunktionen beskrivs av N ? Se kapitel 8 (Väteatomen) i *Kvantvärldens fenomen*, sida 167. Den här kunskapen är viktig för att kunna tolka resultaten från datorprogrammet som ni ska använda.

Nu försöker vi oss på den mer sofistikerade modellen, baserad på förberedelseuppgiften, och ser om vi kan få bättre överensstämmelse med det experimentella spektret. Hämta hem all programvara från kurshemsidan. Huvudprogram är `menu.m` som körs i MatLab. Programmet löser Ekv. (9) numeriskt med en iterativ metod där funktionens värde i punkten i räknas ut med hjälp av de två föregående punkterna $i - 1$ och $i - 2$ enligt

$$u_i = \left[2 - \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_{\text{eff}, i-1}) (\Delta r)^2 \right] u_{i-1} - u_{i-2}.$$

Metoden är närmare beskriven i Appendix A. Som du ser ingår explicit energin E , samt potentialen V_{eff} i detta uttryck. Därför måste du i programmet `menu.m` ange potential, en energi och l -kvanttal, och så räknar programmet ut vilken funktion $u(r)$ detta ger upphov till. I fönstret plottas sedan den radiella

vågfunktionen $R(r)$ enligt Ekv. (8). Alla energier ger inte normerbara vågfunktioner, det är bara när man lyckas ställa in exakt rätt energi som man får en rimlig vågfunktion. På grund av numerisk osäkerhet är det dock nästan omöjligt att ställa in exakt rätt, och man får ibland acceptera att vågfunktionen inte ser perfekt ut. När du hittat en energi som verkar ligga nära ett bundet tillstånd, kan du använda funktionen `auto` i programmet. Den räknar då ut en energinivå med högre noggrannhet.

Fråga 6 Använd nu Matlab-scriptet `menu.m`. För att bekanta er med programmet, välj väte-potential. Med instruktionerna i stycket ovan, hitta energierna och vågfunktionerna för väte. Räkna fram alla energinivåer med $n \leq 4$, och kontrollera att de stämmer överens med de energier som Rydbergs formel ger. Eftersom energierna i väte inte beror på l -kvanttalet, räcker det att hitta energier för $l = 0$.

Fråga 7 Ange nu litium-potential så att programmet istället löser Schrödingerekvationen för valens-elektronen i litium, där potentialen som ni räknade fram som förberedelseuppgift ingår. Kontrollera att potential som datorn använder stämmer med det analytiska uttrycket, i filen `userDefinedPotentialEnergy.m` och ändra i den. Ta fram ett spektrum för litium som visar alla energinivåer med $n \leq 4$, för de olika l som är möjliga. Med de framräknade energinivåerna, räkna ut *övergångsenergierna* och se efter hur de stämmer med de experimentellt uppmätta. Blev det bättre/sämre jämfört med resultaten från fråga 4? För vilka övergångar blev det bättre/sämre?

Vi ska nu titta närmare på vågfunktionerna för valens-elektronen hos litium.

Fråga 8 På vilket viktigt sätt skiljer sig s -vågfunktionerna (de med $l = 0$) från de övriga (de med $l > 0$)?

Fråga 9 Studera särskilt vågfunktionerna för tillstånden $2p$, $4p$ och $4f$. Var befinner sig elektronen i de olika tillstånden? Hur hänger detta samman med rörelsemängdsmomentet? Ta med bilder eller skisser i rapporten av dessa vågfunktioner.

Fråga 10 Baserat på hur vågfunktionerna ser ut för de aktuella nivåerna, kan du förklara varför beräkningen i Fråga 4 stämde så pass bra för vissa övergångsenergieer?

Fråga 11 Studera återigen din jämförelse från Fråga 7 mellan experimentellt uppmätt och beräknat övergångsspektrum. Med den utförliga datorberäkningen, så stämmer ändå vissa övergångsenergieer fortfarande inte särskilt bra med experimentet. Vilka nivåer gäller detta? Varför blir det sämre för just dessa? Vad i vår modell för litium-atomen är det som saknas?

Avslutningsvis ska vi använda våra nyvunna kunskaper om hur litiums spektrum ser ut, för att försöka göra förutsägelser om vilka atomer som är ädelgaser.

Fråga 12 Vad är karakteristiskt för en ädelgas jämfört med andra atomslag?

Fråga 13 Som du vet är neon med $Z = 10$ den näst lättaste ädelgasen. Utgå från ditt beräknade spektrum för litium och bestäm vilka tillstånd som är besatta i grundtillståndet för neon, och hur många elektroner det finns i varje tillstånd.

Fråga 14 Utgående från litiumatomens spektrum drar man lätt slutsatsen att "nästa" ädelgas efter neon bildas då 3s-, 3p- och 3d-tillstånden fyllts. Hur många elektroner skulle man då totalt få? Experimentellt visar det sig emellertid att istället argon med $Z = 18$ är en ädelgas. Vilka elektron-tillstånd är fyllda i grundtillståndet för argon? Varför är argon ändå en ädelgas?

Innan ni går är det bra om ni pratat igenom era resultat och svar med en handledare.

5 Till laborationsrapporten

Laborationsredogörelsen ska innehålla:

- Introduktion och översikt över laborationen.
- Fullständig beräkning av potentialen valenselektronen känner av i litium, alltså din lösning av Ekv. (18). Var noggrann med motiveringar och förklaringar! Handskriven lösning godtas.
- Svar på de numrerade frågorna i avsnitt 4 med motiveringar, inklusive tabeller och diagram. Resultaten från relevanta uträkningar ska redovisas, t ex energier och övergångar ska redovisas tydligt i tabellform. Formulera dina svar så att de går att förstå utan att man först har läst frågan i handledningen.

Diagram och figurer ska (som alltid) numreras, och hänvisas till och förklaras i texten.

A Numerisk lösning av Schrödingerekvationen

För fullständighet ger vi här en kortfattad beskrivning av den numeriska metod som används av programmet menu.m.

Vi vill lösa den radiella Schrödingerekvationen i ett system med sfärisk symmetri, Ekv. (9). Omskrivet med effektiv potential får vi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)u = Eu. \quad (19)$$

För att lösa denna ekvation numeriskt approximerar vi derivatan av funktionen $u(r)$ med kvoten:

$$u'(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{u(r) - u(r - \Delta r)}{\Delta r}. \quad (20)$$

Derivatan är ett gränsvärde, vilket innebär att om vi väljer Δr tillräckligt litet ger kvoten i högerledet en bra approximation till derivatan i punkten r . Vad som är tillräckligt litet beror på hur $u(r)$ ser ut. En funktion som har snabba förändringar kräver att man väljer kortare intervall än en långsamt varierande funktion. Se gärna kapitel 3.1, "Introduktion till begreppet derivata" i A. Persson och L. Böiers, "Analys i en variabel".

Vi kan nu diskretisera vår funktion genom att skriva $u_i \equiv u(i \cdot \Delta r)$. Vi kan därmed direkt använda Ekv. (20) för att få ett diskretiserat uttryck för derivatan i punkt i :

$$u'_i(r) = \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta r}. \quad (21)$$

På motsvarande sätt kan vi diskretisera andraderivatan. Andraderivatan kring punkten $i - 1$ kan skrivas som:

$$u''_{i-1} = \frac{u_i - 2u_{i-1} + u_{i-2}}{(\Delta r)^2}. \quad (22)$$

Nu kan vi skriva Schrödingerekvationen på diskretiserad form:

$$\frac{u_i - 2u_{i-1} + u_{i-2}}{(\Delta r)^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V_{\text{eff},i-1} u_{i-1} = -\frac{2m}{\hbar} E u_{i-1}. \quad (23)$$

Kom ihåg att vi med denna approximation tar andraderivatan för u_{i-1} . Därför måste vi även ta alla andra funktioner som beror av r , nämligen $V_{\text{eff}}(r)$ och $u(r)$, i punkten $i - 1$. Vi kan nu lösa ekvationen med avseende på u_i :

$$u_i = \left[2 - \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_{\text{eff},i-1}) (\Delta r)^2 \right] u_{i-1} - u_{i-2}. \quad (24)$$

Genom att välja två funktionsvärden u_{i-1} och u_{i-2} att starta med kan man beräkna funktionsvärdet i nästa punkt, u_i , och sedan iterera sig fram till en funktion, representerad av ett antal funktionsvärden u_i , som är en möjlig lösning. I vårt fall är det lämpligt att börja med två värden för mycket små r , u_0 och u_1 , där vi vet från lösningen av väteatomen hur $u(r)$ beter sig asymptotiskt.

Om vi ansätter ett l -kvanttal och en energi kan vi alltså alltid hitta en motsvarande lösning till den radiella Schrödingerekvationen, men vi måste fortfarande ta reda på om denna lösning faktiskt representerar ett tillåtet kvanttillstånd med energin E . En fysikaliskt rimlig lösning för ett bundet tillstånd måste vara normerbar och därför gå mot noll långt bort från kärnan, $u(r) \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$. Om vågfunktionen inte går mot noll finns inget bundet tillstånd med energin E . Uppgiften är alltså att hitta de energier där vågfunktionen går mot noll i oändligheten; en uppgift som enklast löses genom systematisk sökning. Om lösningen går mot positiva oändligheten för en energi E_1 och negativa oändligheten för en energi E_2 , då vet vi att det finns (minst) en energi E , mellan E_1 och E_2 som svarar mot ett bundet tillstånd. Genom att systematiskt göra energiintervallet snävare kan vi alltså med större och större noggrannhet bestämma denna energi E .