

ØVING 7

Oppgave 20 3-dimensjonal isotrop harmonisk oscillator

Vi har tidligere studert egenfunksjonen (orbitalen) for grunntilstanden i hydrogenlignende atomer, og skal senere sette oss grundig inn i de eksiterte tilstandene.

Som en liten forberedelse skal vi i denne oppgaven se på orbitaler for en partikkel med masse m som beveger seg i det isotrope harmoniske oscillatorpotensialet $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$. I forelesningene har vi sett hvordan en vha energieigenfunksjoner for den endimensjonale oscillatoren,

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= C_0 e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{1}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } +) \\ \psi_1(x) &= C_1 x e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{3}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } -) \\ \psi_2(x) &= C_2 \left(4x^2 - \frac{2\hbar}{m\omega}\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} & (E = \frac{5}{2}\hbar\omega, \text{ paritet } +), \text{ etc}\end{aligned}$$

kan konstruere energieigenfunksjoner for den tredimensjonale isotrope oscillatoren på produktform. Grunntilstanden er entydig gitt ved

$$\psi_{000} \equiv (000) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^3 e^{-m\omega r^2/2\hbar}.$$

For første eksiterte nivå, med $n_x + n_y + n_z \equiv N = 1$, har vi tre uavhengige og ortonormerte tilstander:

$$\begin{aligned}\psi_{100} &\equiv (100) = \psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 x e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{010} &\equiv (010) = \psi_0(x)\psi_1(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 y e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{001} &\equiv (001) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_1(z) = C_0^2 C_1 z e^{-m\omega r^2/2\hbar},\end{aligned}$$

osv, som diskutert i Tillegg 5. I denne oppgaven bruker vi (ved siden av kartesiske koordinater) også kulekoordinater r, θ, ϕ , definert ved

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\ y &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z &= r \cos \theta.\end{aligned}$$

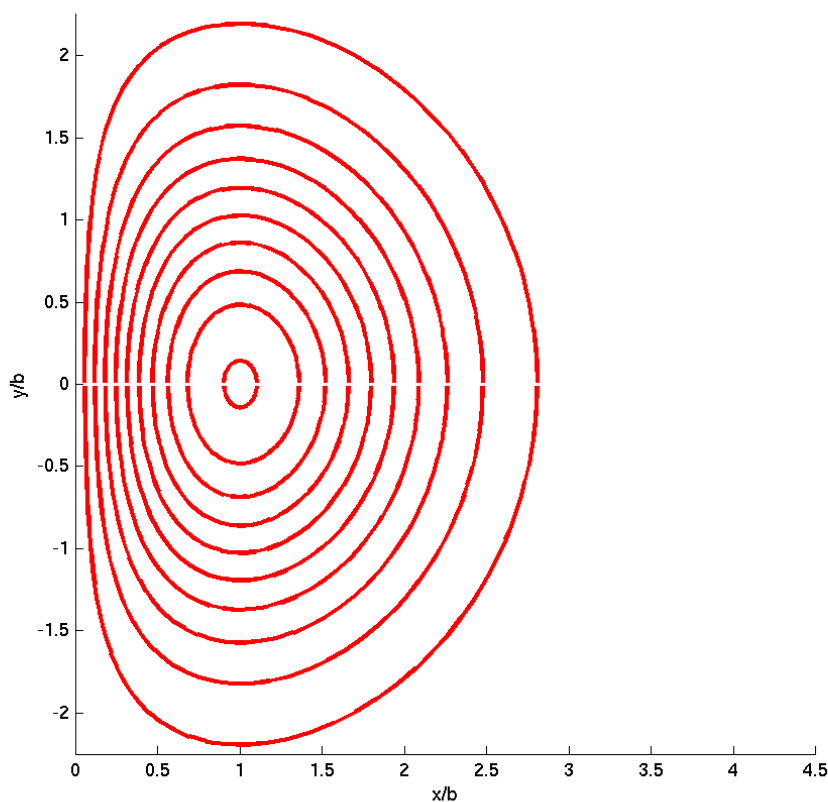
(Her er $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Se side 5 i Tillegg 5.)

a. Funksjonen (orbitalen) ψ_{001} er rotsjonssymmetrisk mhp en akse og antisymmetrisk mhp et plan. Hvilken akse og hvilket plan? [Hint: Avhenger funksjonen av asimutvinkelen ϕ ?] Hvorfor kan vi kalle xy -planet et **nodeplan** for denne orbitalen?

Sannsynlighetstettheten for orbitalen ψ_{001} er maksimal i to punkter. Hvorfor må disse punktene ligge på z -aksen? [Hint: Det er minst to måter å tenke på: (i) Hvis vi bruker kulekoordinater og holder r fast, for hvilke vinkler er da sannsynlighetstettheten ψ_{001}^2 maksimal? (ii) Hvis vi bruker kartesiske koordinater og holder z fast, for hvilke x og y er da ψ_{001}^2 maksimal?] Hvor på z -aksen ligger de to punktene? [Hint: Deriver sannsynlighetstettheten på z -aksen.]

I hvilken forstand kan vi si at de to andre orbitalene for $N = 1$ har *samme form* som ψ_{001} ?

b.



Figuren viser halvparten av et snitt i xy -planet av en av de tre orbitalene for $N = 1$. Mer presist er det slik at bølgefunksjonen (og dermed også sannsynlighetstettheten) er konstant langs hver av kurvene. For den ytterste kurven er verdien av ψ 9% av maksimalverdien. Så øker verdien i skritt på 10%, slik at den innerste kurven angir hvor verdien av ψ er 99% av maksimalverdien. Hvilken orbital dreier det seg om? Forklar med ord hvordan det tilsvarende bildet ser ut for $x < 0$. Hva er fortegnet på ψ for $x < 0$?

Prøv å se for deg at hele dette bildet (både for positive og negative x) roteres rundt x -aksen (den horisontale symmetriaksen gjennom punktet $x = y = z = 0$, som ikke er tegnet inn i figuren ovenfor). Hver av kurvene genererer da en flate, som vi godt kan kalle en “lik-sannsynlighets-flate”, analogt med at hver av kurvene kalles en “lik-sannsynlighets-kurve”. De ytterste flatene gir da brukbare tredimensjonale bilder av denne orbitalen (med mesteparten av sannsynligheten på “innsiden”). Også *denne* orbitalen har en nodeflate. Hvilken flate er dette? Maksimum for denne orbitalen opptrer for $x/b = 1$, der b er “lengde-enheten” som er brukt i figuren. Hva er b uttrykt ved de aktuelle parametrene i denne problemstillingen?

c. Kontrollér at pariteten til de tre tilstandene ψ_{100} , ψ_{010} og ψ_{001} er den samme som for de tre vinkelfunksjonene Y_{1m} ($m = 0, \pm 1$):

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

[Hint: En funksjon som er symmetrisk mhp origo har *like* paritet. En antisymmetrisk funksjon har *odde* paritet. Paritetsoperatoren (rom-inversjon) svarer til at $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \phi + \pi$. I Tillegg 5 vises det ellers at pariteten til de sfæriske harmoniske Y_{lm} er $(-1)^l$.]

d. Ifølge Tillegg 5 skal det gå an å finne simultane egenfunksjoner til Hamilton-operatoren \widehat{H} (for den isotrope oscillatoren) og dreieimpulsoperatorene

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad \text{og} \quad \widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi},$$

på formen $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Vis at de tre funksjonene ψ_{001} og $\mp(\psi_{100} \pm i\psi_{010})/\sqrt{2}$ alle kan skrives på formen $R(r)Y_{1m}(\theta, \phi)$, med $m = 0, \pm 1$, og med samme radialfunksjon $R(r)$. [Moral: Radialfunksjonen er den samme for de $2l + 1$ verdiene av kvantetallet m . Mer moral: Energieigenfunksjonene for et degenerert nivå er ikke unike; vi står fritt til å linerkombinere dem.]

e. Hvor mange energieigenfunksjoner har vi for *andre* eksiterte nivå, $N = n_x + n_y + n_z = 2$? Hva er pariteten til *disse* energieigenfunksjonene?

Også tilstandene med $N = 2$ kan lineærkombineres til tilstander på formen $R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ (der $R(r)$ atskiller seg fra funksjonen $R(r)$ i punkt **d**). Påvis at lineærkombinasjonen $[(200) + (020) + (002)]/\sqrt{3}$ er en egenfunksjon til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik null, dvs en såkalt *s*-tilstand (med $l = 0$). [Hint: Vis at denne lineærkombinasjonen bare avhenger av r .]

f. Hvor mange uavhengige lineærkombinasjoner kan vi danne av egenfunksjonene for $N = 2$? Hvilke andre l -kvantetall (enn $l = 0$) kan en da vente å finne for $N = 2$? [Hint: Antall m -kvantetall for en gitt l er $2l + 1$.]

Oppgave 21 Litt mer om den hydrogenlignende grunntilstanden

Vi må bli enda litt bedre kjent med grunntilstanden for det hydrogenlignende systemet [et elektron i Coulomb-potensialet $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -Z\hbar^2/(m_e a_0 r)$] som vi så på i oppgave 16. Her hadde den normerte grunntilstanden formen

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(r)e^{-iEt/\hbar}, \quad \psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}.$$

Vi har sett at $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$ for denne tilstanden, og fra Ehrenfests teorem, $\langle \mathbf{p} \rangle_\Psi = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle_\Psi$, følger det da at $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$. (Husk at forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle$ er tidsuavhengig for *alle* stasjonære bundne tilstander, så $\langle \mathbf{p} \rangle$ er lik null for alle slike.)

Dette betyr likevel ikke at elektronet er i ro. Ut fra sannsynlighetsfordelingen $|\psi(r)|^2$ kan vi anslå usikkerheten Δx til å være av størrelsesorden a . Fra uskarphetsrelasjonen følger det da at $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle$ er nødt til å være ganske betydelig (og tilsvarende for Δp_y og Δp_z). Denne "kvantevillskapen" kan vi beregne nøyaktig:

a. Bruk relasjonen $\int (\widehat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \widehat{F}\Psi_2 d\tau$ for en hermiteske operator \widehat{F} og sjekk at følgende regnestykke er korrekt:

$$\int \Psi^* (\widehat{p}_x^2 + \widehat{p}_y^2 + \widehat{p}_z^2) \Psi d^3r = \int [(\widehat{p}_x \Psi)^* (\widehat{p}_x \Psi) + (\widehat{p}_y \Psi)^* (\widehat{p}_y \Psi) + (\widehat{p}_z \Psi)^* (\widehat{p}_z \Psi)] d^3r$$

$$\begin{aligned}
&= \int (\hat{\mathbf{p}}\Psi)^* \cdot (\hat{\mathbf{p}}\Psi) d^3r \\
&= \int |\hat{\mathbf{p}}\Psi|^2 d^3r.
\end{aligned}$$

Sjekk at dette gir de generelle formlene

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle_{\Psi} = \hbar^2 \int |\nabla\Psi|^2 d^3r \quad \text{og} \quad \langle K \rangle_{\Psi} = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla\Psi|^2 d^3r.$$

Her kan du legge merke til at forventningsverdien av den kinetiske energien bestemmes av gradienten til Ψ ; jo mer variasjon i bølgefunksjonen, desto større er $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$ og $\langle K \rangle$ (et viktig poeng; ikke glem dette).

b. For den aktuelle kulesymmetriske tilstanden $\psi(r)$ finner du (vha gradientoperatoren i kulekoordinater) at $\nabla\psi = \hat{\mathbf{e}}_r \partial\psi/\partial r$ er proporsjonal med ψ . Dermed blir integralet for $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$ essensielt normeringsintegralet. Bruk dette til å vise at

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle_a = \hbar^2/a^2.$$

I oppgave 16 fant vi at “radien” for grunntilstandsorbitalen er

$$a = \frac{a_0}{Z}; \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Fra disse resultatene kan vi beregne en “rms”-hastighet for elektronet; $v_{rms} \equiv \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}/m_e$. Vis at denne hastigheten er lik $Z\alpha c$, der $\alpha \equiv e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$ er finstrukturkonstanten, og c er lyshastigheten. Dette skulle gi et begrep om elektronets bevegelse i grunntilstanden.

c. Bruk resultatet ovenfor til å vise at forventningsverdien av den kinetiske energien er

$$\langle K \rangle_a = -E = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = Z^2 \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot Z^2,$$

der E er grunntilstandsenergien som vi fant i oppgave 16. Beregn også forventningsverdien av $1/r$ uttrykt ved a ,¹ og vis at forventningsverdien av den potensielle energien kommer ut som $\langle V \rangle_a = 2E$.

Oppgave 22 Begynnelsestilstand $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ (nå med $Z = 1$)

For $Z = 1$ er “radien” og grunntilstanden for atomet ovenfor

$$a = a_0 \quad \text{og} \quad \psi_{a_0} = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0).$$

Grunntilstanden er pr definisjon tilstanden med lavest mulig energi. Hvorfor kan ikke elektronet avgi noe av denne energien og “falle enda nærmere inn mot den tiltrekkende plusladningen i origo”? (Jf satellitten som avgir noe energi pga friksjon mot luftmolekyler,

¹Det er et poeng å finne disse størrelsene uttrykt ved a . I neste oppgave skal vi nemlig bruke samme bølgefunksjon ψ_a som her, men da kommer vi til å tenke oss a som en parameter som kan varieres.

og dermed kommer nærmere jorda, med stadig lavere energi. Husk også at dette var det fundamentale spørsmålet som både Bohr og Schrödinger måtte stille seg.)

Det mest “autoritative” svaret ligger selvsagt i egenverdiligningen $\hat{H}\psi = E\psi$. (Vi skal senere se at denne ikke tillater lavere energieigenverdier enn den vi fant i oppgave 16. Så den aktuelle tilstanden *er* virkelig grunntilstanden.) Men det er også instruktivt å prøve andre innfallsvinkler:

Det er fullt mulig å tvinge (“skvise”) dette systemet inn i en (begynnelses-)tilstand beskrevet ved en bølgefunksjon som er lokalisert nærmere origo, ved et gitt tidspunkt. En slik bølgefunksjon beskriver ikke en energiegentilstand, men vi kan selvsagt fortsatt beregne forventningsverdier i denne begynnelsestilstanden, både av potensiell og kinetisk energi, og dermed av den totale energien $E = K + V$. Den *potensielle* energien blir da lavere (mer negativ) enn for egentilstanden $\psi_{a_0}(r)$. Anta f.eks at vi for $t = 0$ “skviser” systemet inn i en tilstand som svarer til den normerte bølgefunksjonen $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$, der a nå betraktes som en fritt valgbar parameter, som godt kan være mindre enn a_0 . ($a < a_0$ betyr at tilstanden ψ_a er “skviset” i forhold til grunntilstanden ψ_{a_0} ; velger vi derimot $a > a_0$, kan vi si at tilstanden er “strukket” i forhold til grunntilstanden.)

a. Fra resultatene i forrige oppgave finner vi (med $Z = 1$) at

$$\langle V \rangle_a = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{2a_0}{a} \approx -27.2 \text{ eV} \cdot \frac{a_0}{a}.$$

Her ser vi at $\langle V \rangle_a$ ganske riktig blir lavere (mer negativ) jo mindre a vi velger (dvs jo hardere vi “skviser” tilstanden ved $t = 0$). Så det går alltid an å preparere en tilstand der elektronet befinner seg nærmere plussladningen i origo, med lavere *potensiell* energi enn for grunntilstanden.

Hovedpoenget med denne oppgaven er å få fram at en slik skviset begynnelsestilstand ($\psi_a(r)$ med $a < a_0$) medfører økt kvantevillskap! Vårt mål for kvantevillskapen er forventningsverdien av den kinetiske energien. Vis fra resultatene i forrige oppgave at

$$\langle K \rangle_a = \langle K \rangle_{a_0} \cdot \frac{a_0^2}{a^2} \approx 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{a_0^2}{a^2}.$$

Hva blir da tallverdiene for $\langle V \rangle_a$, $\langle K \rangle_a$ og $\langle E \rangle_a$ om du velger en begynnelsestilstand med halvparten så stor utstrekning som grunntilstanden, dvs $a = a_0/2$? Hva blir $\langle E \rangle_a$ om du “*strekker*” begynnelsestilstanden, ved å velge $a = 2a_0$?

b. Deriver uttrykket for $\langle E \rangle_a = \langle K + V \rangle_a$ med hensyn på a og påvis at $\langle E \rangle_a$ faktisk har et minimum for $a = a_0$. Er du nå med på at det på et vis er kvantevillskapen som hindrer dette atomet (og andre atomer, og molekyler) i å kollapse, ved at elektronene “*detter*” inn mot kjernene?