

ØVING 8

Mye av poenget med oppgave 23 er å øke fortroligheten med orbitaler, som er bølgefunksjoner i tre dimensjoner. Fordi spørsmålene/oppdragene er spredd litt rundt omkring, markeres de med (a1), (a2) .., (b1), (b2) .., osv.

Oppgave 23 Vinkelfunksjoner, radialfunksjoner og orbitaler for hydrogenlignende system

For en partikkel som beveger seg i et kulesymmetrisk potensial $V(r)$ er det nødvendig (unntatt for den isotropiske harmoniske oscillatoren) og praktisk å operere med simultane egenfunksjoner til operatorene \widehat{H} og $\widehat{\mathbf{L}}^2$. Inkluderer vi også \widehat{L}_z i dette operatorsettet, får de simultane egenfunksjonene til de tre operatorene formen

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

der de sfæriske harmoniske oppfyller egenverdligningene

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{\mathbf{L}}^2 \\ \widehat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}; \quad l = 0, 1, \dots; \quad m = -l, \dots, l.$$

I formelen for ψ er n det såkalte **hovedkvantetallet**, som pr definisjon er

$$n = l + 1 + n_r,$$

der det såkalte **radialkvantetallet** n_r pr definisjon er antall noder (nullpunkter) i radialfunksjonen for $0 < r < \infty$.

a. I forrige øving stiftet vi så vidt bekjentskap med vinkelfunksjonene for $l = 1$,

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

(a1): Vis eksplisitt at disse er egentilstander til dreieimpulsoperatorene

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

og påvis at egenverdiene “stemmer med fasiten” oppgitt innledningsvis, som sier at egenverdiene skal være henholdsvis $\hbar^2 l(l+1)$ og $\hbar m$, der l er dreieimpulskvantetallet og m er det magnetiske kvantetallet. [Hint: Ved disse beregningene trenger du ikke å bry deg om normeringsfaktorene.] Disse vinkelfunksjonene er ortonormerte:

$$\int Y_{1m}^* Y_{1m'} d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{1m}^* Y_{1m'} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{1m}^* Y_{1m'} = \delta_{mm'}.$$

(a2): Kontrollér eksplisitt at Y_{11} er normert. **(a3):** Hvorfor kan vi uten videre slå fast at disse egenfunksjonene er ortogonale? [Hint: Husk at dreieimpulsoperatorene er hermiteske. Og hvordan var det med egenfunksjonene til en hermitesk operator?]

b. Før vi går nærmere inn på disse og andre vinkelfunksjoner, skal vi se litt på radialfunksjonene. La oss anta at partikkelen er et elektron som beveger seg i potensialet $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -Z\hbar^2/(m_e a_0 r) \equiv -\hbar^2/(m_e a r)$, slik at vi har et hydrogenlignende system (der $a = a_0/Z$ er den naturlige lengde-enheten). I Tillegg 5 lærer vi at radialfunksjonen

$$u(r) = rR(r)$$

for et gitt dreieimpulskvantetall l må oppfylle en radialligning på “endimensjonal” form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] u(r) = E u(r).$$

Det “effektive potensialet” (i hakeparentesen) spiller i denne ligningen rollen som potensial, og siden dette avhenger av l , finner vi et sett av radialfunksjoner og et sett med tilhørende energieigenverdier for hver verdi av l . Noen av løsningene $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$ er gitt i tabellen nedenfor.

Radialfunksjoner for hydrogenlignende atomer

| n | l | $n_r = n - l - 1$ | $R_{nl}(r)$ | |
|-----|-----|-------------------|--|----|
| 1 | 0 | 0 | $R_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$ | 1s |
| 2 | 0 | 1 | $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$ | 2s |
| | 1 | 0 | $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$ | 2p |
| 3 | 0 | 2 | $R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-r/3a}$ | 3s |
| | 1 | 1 | $R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-r/3a}$ | 3p |
| | 2 | 0 | $R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}$ | 3d |

Det viser seg at de tilhørende energieigenverdiene er gitt ved

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}, \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 m_e c^2.$$

Her framgår det at energieigenverdiene for en gitt l er strengt stigende med radialkvantetallet n_r . **(b1):** Hvordan vil du forklare dette med noen enkle ord? [Hint: Ta utgangspunkt i de erfaringene du har med sammenhengen mellom antall nullpunkter, krumning og energi i endimensjonale problemstillinger, og husk at ligningen for $u(r)$ er “endimensjonal”.]

For $l = 1$ er løsningen med lavest energi

$$u_{21} = rR_{21} = C r^2 e^{-r/2a}.$$

(b2): Kontrollér ved innsetting at dette er en løsning av radialligningen ovenfor, og vis ved dette at energieigenverdien er E_2 . **(b3):** Bestem konstanten C slik at orbitalene

$$\psi_{21m} = R_{21}(r)Y_{1m}, \quad m = 0, \pm 1,$$

blir normerte, og sammenlign med tabellen. [Hint: $\int_0^\infty x^n e^{-\beta x} dx = n!/\beta^{n+1}$. Husk å integrere over hele rommet.]

Anta at en radialfunksjon $R(r)$ har ett eller flere nullpunkter (for $0 < r < \infty$). I en orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ gir hvert slikt nullpunkt i R opphav til en kuleformet nodeflate.

(b4): Hvor mange slike kuleformede nodeflater har vi i en orbital med $R = R_{53}$? Enn med $R = R_{21}$? Enn med $R = R_{54}$? [Hint: Husk at $n = l + 1 + n_r$.] **(b5):** Hva er den største l -verdien, og hva er det største radialekvantetallet, vi kan ha for et gitt hovedkvantetall n ?

c. Tilbake til vinkelfunksjonene (før vi går løs på orbitaler for alvor). Tabellen viser et utvalg inklusive de som ble nevnt innledningsvis. **(c1):** Beskriv med ord hvordan funksjonene for $m = 0$, Y_{l0} , avhenger av asimut-vinkelen ϕ . **(c2):** Hvilken symmetri svarer dette til? **(c3):** Samme spørsmål for funksjonene $|Y_{lm}|$ (og dermed $|\psi_{nlm}|$ og sannsynlighetstetthetene) for $m \neq 0$.

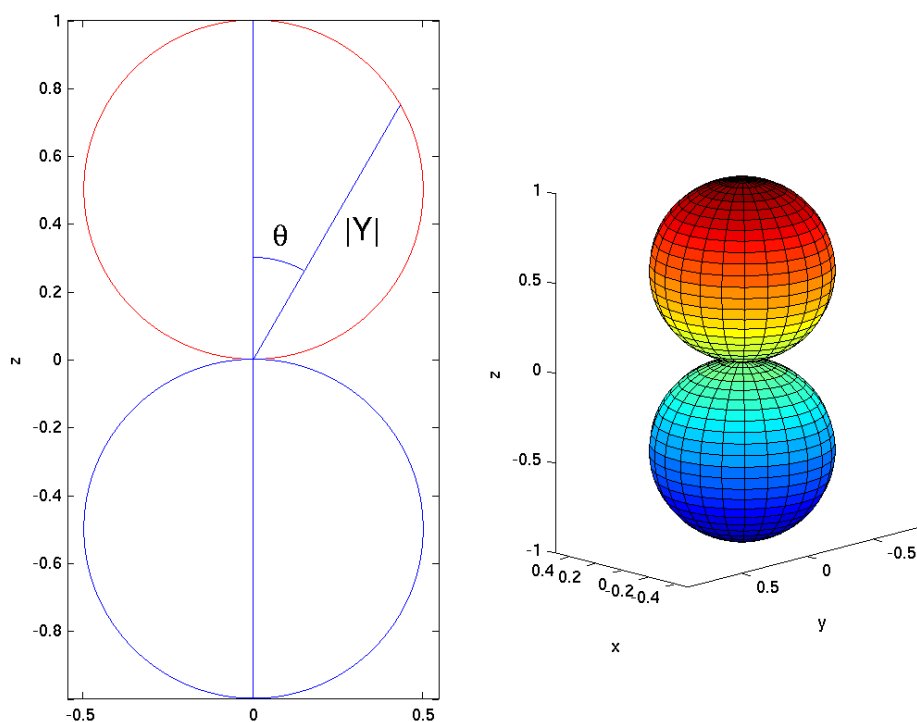
| | l | m | $Y_{lm}(\theta, \phi)$ |
|-----|-----|---------|---|
| s | 0 | 0 | $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| p | 1 | 0 | $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ |
| | | ± 1 | $Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$ |
| d | 2 | 0 | $Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ |
| | | ± 1 | $Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$ |
| | | ± 2 | $Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| f | 3 | 0 | $Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ |
| | | ± 1 | $Y_{3,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$ |
| | | ± 2 | $Y_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$ |
| | | ± 3 | $Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$ |

θ -avhengigheten til vinkelfunksjonene $|Y(\theta, \phi)|$ kan illustreres vha polardiagrammer. Polar-diagrammet til venstre i figuren nedenfor (øvert på neste side) viser θ -avhengigheten til én av funksjonene $|Y_{lm}|$, bortsett fra en faktor. **(c4):** Hvilken funksjon, og hvilken faktor? [Hint: Som du skjønner, peker z -aksen oppover i denne figuren, og det samme gjelder for alle figurene på neste side. I forelesningene har vi sett at vinkelfunksjonene $Y_{lm}(\theta, \phi)$ er proporsjonale med $\sin^{|m|} \theta$ og med et polynom i $\cos \theta$ av grad $l - |m|$. Dette innebærer at Y som funksjon av θ har $l - |m|$ nullpunkter i intervallet $0 < \theta < \pi$. Akkurat dette får du bruk for flere ganger i denne oppgaven.]¹

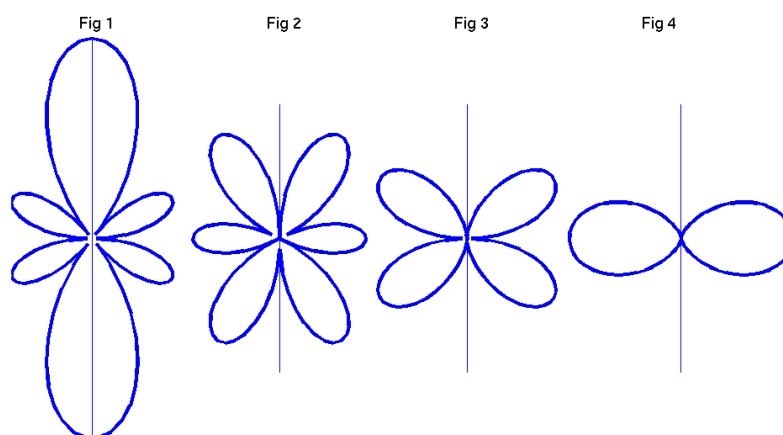
(c5): Hva er fortegnene til den nevnte funksjonen Y_{lm} for positive og for negative z ? (Figuren til høyre viser et slags tredimensjonalt "polardiagram" for denne funksjonen, som fås ved å rotere polardiagrammet til venstre en runde rundt z -aksen. (Jf spørsmålene ovenfor om ϕ -avhengigheten.)

Som du kanskje skjønner (ved å tegne en rettvinklet trekant med hypotenus lik 1 og én katet lik $\cos \theta$), er kurvene i figuren til venstre sirkler. **(c6):** Hvordan ser polardiagrammene for vinkelfunksjonene $Y_{1,\pm 1}$ ut? (Tegn en skisse.)

¹I og med at polarvinkelen θ går fra 0 til π , består polardiagrammet egentlig bare av høyre halvpart av figuren til venstre. Det er ganske vanlig å ta med "speilbildet" på venstre side for å minne om rotasjons-symmetrien i figuren til høyre.



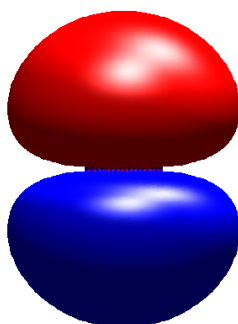
d. Figurene 1–4 nedenfor viser polardiagrammene for fire forskjellige $|Y_{lm}|$ med samme l . **(d1):** Hva er m i fig 1? **(d2):** Hva er da l ? [Husk at Y_{lm} er proporsjonal med $\sin^{|m|} \theta$ og med et polynom i $\cos \theta$ av grad $l - |m|$. Antallet nullpunkter for $0 < \theta < \pi$ er lik denne graden, altså lik $l - |m|$.] **(d3):** Hva er m -verdiene i figurene 2-4?



Dersom vinkelfunksjonen Y i en orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ er lik null for en vinkel $\theta = \theta_0$ (der $0 < \theta < \pi$), vil dette gi opphav til en nodeflate i orbitalen. **(d4):** Beskriv med enkle ord hva slags nodeflater de fire vinkelfunksjonene ovenfor gir opphav til.

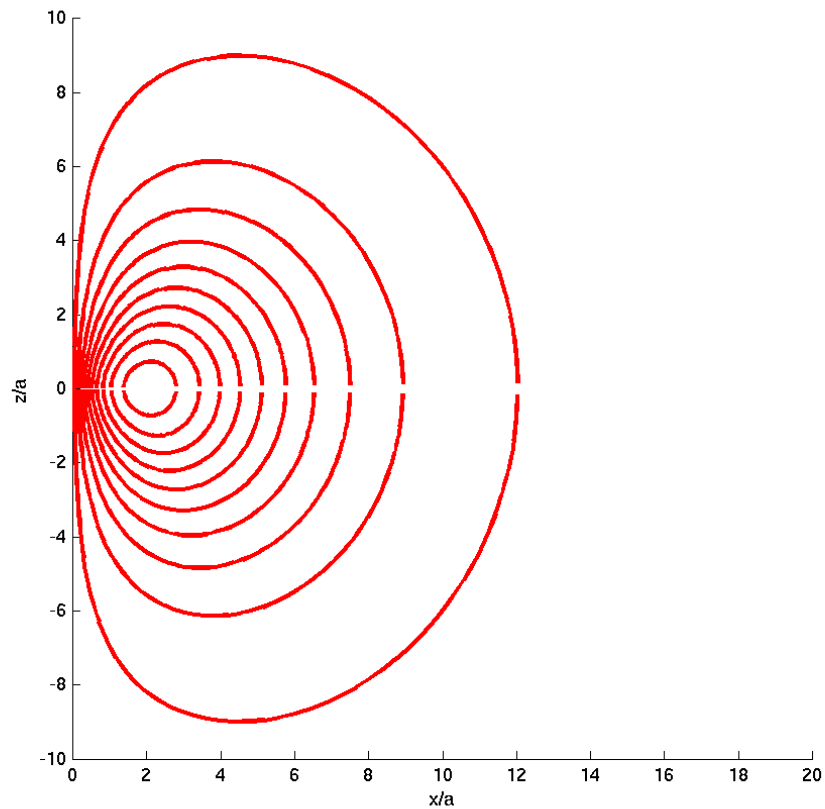
e. La oss nå ta for oss orbitalen $\psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi)$, som er produktet av vinkelfunksjonen Y_{10} som vi har sett på og radialfunksjonen $R_{21}(r) \propto re^{-r/2a}$. Den siste er maksimal for $r = 2a$ og har ingen noder, så vi kan lett se den for oss. Da er det en større utfordring å se for seg hvordan produktet ψ av disse to funksjonene varierer som funksjon av r og θ (ϕ -avhengigheten er i dette tilfellet enkel, må vi si). Holder vi r fast (dvs tar oss en tur på en kuleflate med radius r), så forteller vinkelfunksjonen hvordan ψ varierer. Holder vi *vinklene* fast, og spaserer utover langs en rett linje fra origo, så er det R som funksjon av r , multiplisert med verdien av Y , som gjelder. Figuren viser et "bilde" av denne orbitalen, som egentlig er en "lik-sannsynlighets-flate". Velger vi en mindre verdi for sannsynligheten, blir flaten større og endrer også litt form.

$n = 2, l = 1, m = 0$

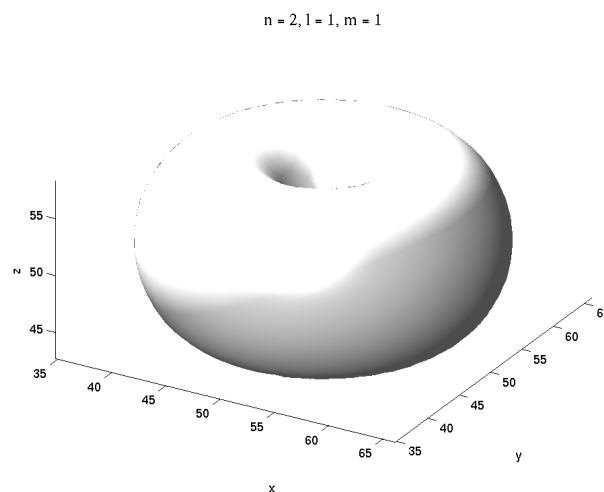


Selve bølgefunksjonen er positiv (og konstant) på øvre flate, og like stor og negativ på nedre flate. **(e1):** Hvordan harmonerer dette med pariteten til Y_{10} ? **(e2):** Hvilket nodeplan har denne orbitalen? I figuren kan det se ut som om det er kontakt mellom de to flatene. **(e3):** Er dette tilfelle? Denne orbitalen kalles gjerne $2p_z$ -orbitalen (2 for hovedkvantetallet, p fordi $l = 1$ og z fordi $Y_{10} \propto \cos \theta = z/r$).

f. Orbitalene $\psi_{21,\pm 1} = R_{21}Y_{1,\pm 1}$ kan vi tilsvarende kalle $2p_{\pm}$ -orbitalene. Figuren nedenfor viser halvparten av et snitt i xz -planet av de sistnevnte orbitalene. Mer presist er $|\psi_{21,\pm 1}| = R_{21}(r)|Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi)|$ konstant langs hver kurve. En slik kurve kan derfor kalles en "lik-sannsynlighets-*kurve*" (jf forrige øving).



Ved å rotere disse kurvene en runde rundt z -aksen fås “lik-sannsynlighets-flater”, som hver får en slags smultring-form.



Figuren viser en slik “lik-sannsynlighets-flate” for smultring-orbitalene. **(f1)**: Har vi noen nodeflate her?

I mange problemstillinger *trenger* vi ikke orbitaler som er egenfunksjoner til \hat{L}_z . Spesielt i kjemien foretrekker en ofte å jobbe med real- og imaginærdelene av ψ_{nlm} (som hver for seg

er fullgode energiegenfunksjoner). Disse reelle egenfunksjonene får da en ϕ -avhengighet gitt av hhvis

$$\Re(e^{im\phi}) = \cos m\phi \quad \text{og} \quad \Im(e^{-im\phi}) = \sin m\phi$$

(som *ikke* er egenfunksjoner til \hat{L}_z). Eksempler er p -orbitalene

$$\psi_{2p_x} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad (= -\sqrt{2} \Re(\psi_{211}))$$

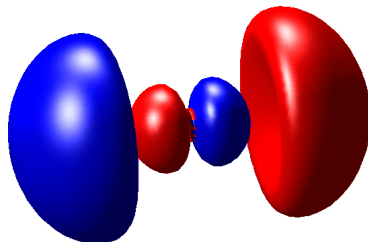
og

$$\psi_{2p_y} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad (= -\sqrt{2} \Im(\psi_{211})).$$

(f2): Beskriv med ord og enkle skisser hvordan $2p_x$ - og $2p_y$ -orbitalene ser ut og er orientert, sammenlignet med $2p_z$ -orbitalen

$$\psi_{2p_z} = \psi_{210} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}.$$

g.

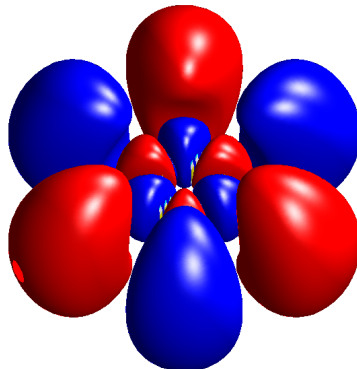


Figuren viser en np_x -orbital

$$\psi_{np_x} = R_{n1}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r},$$

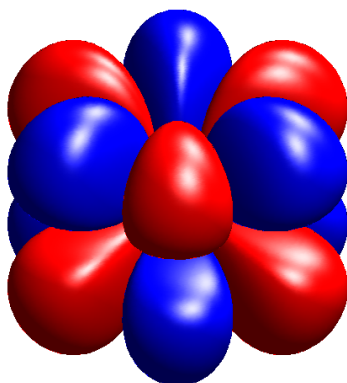
hvor altså $l = 1$ og vinkeldelen er den samme som for $2p_x$ -orbitalen. Denne orbitalen har følgelig et nodeplan i yz -planet. I tillegg har den en nodeflate som ikke er plan. **(g1):** Hva er formen på denne flaten, og hva er hovedkvantetallet n ? [Hint: Husk at $n = l + 1 + n_r$, og finn n_r fra figuren.]

h. Ovenfor så vi litt av hva en radialfunksjon kan utrette. I orbitalen nedenfor (sett fra en vinkel på 30 grader med z -aksen) er hele tre av nodeflatene plane.



Disse plane nodeflatene skyldes (selvsagt) ikke radialfunksjonen, men en faktor $\cos 3\phi$ i vinkelfunksjonen, så vinkelfunksjonen må være av typen $\Re(Y_{l3})$. **(h1):** Hvor stort må da dreieimpulskvantetallet l minst være? Ved å studere θ -avhengigheten til denne orbitalen nærmere ser vi at den har et maksimum for $\theta = \pi/2$ (og som funksjon av θ ingen nullpunkter for $0 < \theta < \pi$). **(h2):** Hva må da l være? [Hint: Husk atter en gang at Y_{lm} går som $\sin^{|m|} \theta \cdot e^{im\phi}$ multiplisert med et polynom i $\cos \theta$ som har $l - |m|$ nullpunkter for $0 < \theta < \pi$, og se ellers tabellen med sfæriske harmoniske.] **(h3):** Hva er hovedkvantetallet n for denne orbitalen? De røde og blå flatene angir hvor bølgefunksjonen er hhvis positiv og negativ. **(h4):** Kan du lese ut pariteten til denne orbitalen fra figuren?

i. Figuren viser en orbital med $n = 5$ (sett fra en vinkel på 60 grader med z -aksen), og vi ser at den inneholder en faktor $\cos 3\phi$ (eventuelt $\sin 3\phi$). **(i1):** Hva må da l være? Stemmer svaret ditt med den pariteten du kan observere i figuren?



Oppgave 24 Ehrenfests teorem

Ehrenfests teorem sier at forventningsverdiene av posisjon og impuls for en partikkel med masse m som beveger seg i et potensial $V(\mathbf{r})$ oppfyller ligningene

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle \quad \text{og} \quad \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \langle -\partial V / \partial x \rangle,$$

samt tilsvarende ligninger for de to andre retningene.

a. Anta at partikkelen beveger seg i et tyngdefelt $V = mgz$. Finn ut hvordan forventningsverdien $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ av partikkelens posisjon beveger seg når vi ved $t = 0$ har

$$\langle \mathbf{r} \rangle_0 = z_0 \hat{\mathbf{e}}_z \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_0 = mv_0 \hat{\mathbf{e}}_z.$$

b. Anta så at partikkelen beveger seg i et isotropt harmonisk oscillator-potensial $V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Finn ut hvilke av observablene $E, L_x, L_y, L_z, x, y, z, p_x, p_y, p_z$ som er kvantemekaniske bevegelseskonstanter (i den forstand at de har tidsuavhengige forventningsverdier uansett hvilken begynnelsestilstand som velges). Oppgitt: Ligningen for tidsutvikling av forventningsverdier:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle + \langle \partial \hat{F} / \partial t \rangle.$$

c. Hva slags bane beskriver $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ for oscillatoren dersom

$$\langle \mathbf{r} \rangle_0 = x_0 \hat{\mathbf{e}}_x \quad \text{og} \quad \langle \mathbf{p} \rangle_0 = p_0 \hat{\mathbf{e}}_y.$$

Hvordan blir banen dersom $p_0 = m\omega x_0$? [Hint: Vis at $d^2 \langle z \rangle / dt^2 = -\omega^2 \langle z \rangle$ osv.]

d. I forrige punkt har du (forhåpentligvis) funnet at $\langle z \rangle_t$ og $\langle p_z \rangle_t$ er tidsuavhengige. Betyr dette at z og p_z er kvantemekaniske bevegelseskonstanter for dette systemet?