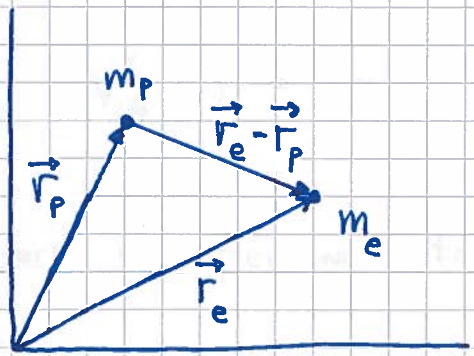
Coulombpotensialet [PCH 5.7; DJG 4.2; IØ 5.5]

Hydrogenatomet (evt. ett elektron og kjerne med ladning $Z\cdot e$):



$$M = m_p + m_e \qquad (\approx m_p)$$

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \qquad (\approx m_e)$$

$$\vec{R}_{CM} = \frac{1}{M}(m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e) \qquad (\approx \vec{r}_p)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$$

$$\Rightarrow \vec{r}_e = \vec{R}_{CM} + \frac{m_p}{M}\vec{r} \quad ; \quad \vec{r}_p = \vec{R}_{CM} - \frac{m_e}{M}\vec{r}$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{2} m_e \dot{\vec{r}}_e^{\,2} + \frac{1}{2} m_p \dot{\vec{r}}_p^{\,2} = \ldots = \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_{CM}^{\,2} + \frac{1}{2}\mu \dot{\vec{r}}^{\,2}$$

$$= \vec{P}^2/2M + \vec{p}^{\,2}/2\mu$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \qquad [V(r) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r]$$

$\Rightarrow$ Produktløsninger $\Phi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \cdot \psi(\vec{r})$ er egenfunksjoner til $\hat{H}$, og bevegelsen til CM separeres fra relativbevegelsen:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{CM}^2 \Phi_{CM} = E_{CM}\Phi_{CM} \qquad \text{(fri partikkel)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi,$$

dvs partikkel med masse μ i potensialet $V(r) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$.

I H-atomet er $\mu = 0.9995\, m_e \qquad (m_p/m_e \approx 1836)$

(98)

Fra før: $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \frac{u(r)}{r}\cdot Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + V_{eff}^{\ell}(r)\,u = E u$$

$$V_{eff}^{\ell}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$

Vi ser først på grensene store og små r.

Store r:

$V_{eff}^{\ell} \to 0$ når $r\to\infty$. Da må bundne tilstander ha $E<0$, og

$$u'' \approx -\frac{2\mu E}{\hbar^2}u = \varkappa^2 u \quad ; \quad \varkappa = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$$

$$\Rightarrow u(r) \sim e^{-\varkappa r} \quad \Rightarrow R(r) \sim \frac{1}{r}e^{-\varkappa r}$$

Små r:

Når $r\to 0$, vil sentrifugalleddet dominere over coulombleddet (og E) hvis $\ell>0$:

$$u'' \approx \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u$$

$$\Rightarrow u(r) \sim r^{\ell+1} \qquad (u\sim r^{-\ell} \text{ gir ikke normerbar } \Psi)$$

$$\Rightarrow R(r) \sim r^{\ell}$$

Men også for $\ell=0$ fungerer $u(r)\sim r^{\ell+1}\sim r$ for små r.
Da blir $u(r) = c_0 r\exp(-\varkappa r)$, som ved innsetting viser seg å gå bra.

Vi dividerer ligningen for u med 4E og innfører dimensjonsløse størrelser

$$\rho = \sqrt{-8\mu E/\hbar^2}\, r \quad ; \quad \lambda = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$$

og får ligningen

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

Store ρ :

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{1}{4}u \approx 0$$

$$\Rightarrow u(\rho) \sim e^{-\rho/2} \qquad (= e^{-\varkappa r}, \text{ som vi visste allerede})$$

Vi prøver derfor

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$$

som gir

$$v'' - v' + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right\} v = 0$$

Siden $u(r) \sim r^{\ell+1}$ for små r, må $v(\rho) \sim \rho^{\ell+1}$ for små ρ.

Vi prøver derfor en potensrekke som starter med $\rho^{\ell+1}$:

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k\, \rho^{\ell+1+k}$$

Innsetting av v, v' og v'' gir rekursjonsformelen

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{\ell + k - \lambda}{k(2\ell + 1 + k)} \quad ; \quad k = 1, 2, 3, \ldots$$

For store k $(k \gg \ell, \lambda)$ blir $\frac{c_k}{c_{k-1}} \approx \frac{1}{k}$, som betyr at

$$v(\rho) \sim e^{\rho} \qquad \left(= 1 + \rho + \frac{1}{2!}\rho^2 + \ldots \quad \Rightarrow \frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{(k-1)!}{k!} = \frac{1}{k}\right)$$

slik at

$$u(\rho) \sim e^{-\rho/2} \cdot e^{\rho} = e^{\rho/2}, \quad \text{divergent når } \rho \to \infty$$

$\Rightarrow$ Potensrekka for $v(\rho)$ må bryte av

$\Rightarrow$ Vi må ha λ = heltall minst lik $\ell + 1$

$$(c_k \sim \ell + k - \lambda = 0 \quad ; \quad k = 1, 2, 3, \ldots)$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = n = \ell + 1 + n_r \quad ; \quad n_r = 0, 1, 2, \ldots$$

Vi har $\ell = 0, 1, 2, \ldots$, slik at $n = 1, 2, 3, \ldots$

Og vi ser at for gitt n er $\ell < n$.

"Avbruddskravet" gir (nok en gang) <u>energikvantisering</u>:

$$\lambda = n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}\sqrt{\frac{\mu}{-2E_n}}$$

$$\Rightarrow \quad E_n = -\mu c^2 \cdot \frac{\alpha^2}{2n^2} \approx -\frac{13.6\,\text{eV}}{n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

med $\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c \approx 1/137$ (finstrukturkonstanten)

Hvis kjerne med Z protoner: $e \cdot e \to (Ze) \cdot e$, dvs $\alpha \to Z\alpha$

$$\Rightarrow \quad E_n = -\mu c^2 \cdot \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} \approx -\frac{13.6\,\text{eV} \cdot Z^2}{n^2}$$

Degenerasjon av energinivåene :

$n = \ell + 1 + n_r$

Gitt $n \Rightarrow \ell = 0, 1, \dots, n-1 \Rightarrow n$ mulige ℓ-verdier

Gitt $\ell \Rightarrow m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell \Rightarrow 2\ell+1$ mulige m-verdier

$$\Rightarrow g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) \qquad [n \text{ ledd}]$$

$$= \{1 + 2n-1\} + \{3 + 2n - 3\} + \dots \qquad [\tfrac{n}{2} \text{ ledd}]$$

$$= 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}}$$

Med isotrop $V(r)$ vil E generelt avhenge av både n_r og ℓ.

Coulombpotensialet, $V(r) \sim -\frac{1}{r}$, er <u>spesielt</u> :

E avhenger bare av <u>summen</u> av n_r og ℓ.

Radialfunksjonene :

Mest vanlig å "indeksere" $R(r)$ med <u>hovedkvantetallet</u> $n = \ell + 1 + n_r = 1, 2, 3, \dots$ og <u>dreieimpulskvantetallet</u> $\ell = 0, 1, \dots, n-1$. Dvs:

$$R_{n\ell}(r)$$

$$R = \frac{u}{r} = \frac{v}{r} e^{-\rho/2}$$

$$v = \sum_{k=0} c_k \rho^{l+1+k} = \rho^{l+1} \underbrace{\sum_{k=0} c_k \rho^k}_{= L(\rho)} \quad ; \quad c_k = c_{k-1} \cdot \frac{k-(n-l)}{k(2l+1+k)} \quad ; k = 1, 2,$$

$$\Rightarrow R \sim \rho^l \cdot e^{-\rho/2} \cdot L(\rho) \quad ; \quad L(\rho) = \text{polynom av grad } n-l-1 = n_r$$

[Såkalte Laguerre- og tilordnede Laguerre-polynomer; se f.eks. PCH 5.7.4]

$$\rho = \rho(n) = \sqrt{-8\mu E_n/\hbar^2}\, r \quad ; \quad E_n = -\mu c^2 \alpha^2 / 2n^2$$

$$\Rightarrow \rho(n)/2 = r/na \quad ; \quad a = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} \approx a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.529 \text{Å} = \text{Bohrradien}$$

n	l	n_r	R	"Navn"
1	0	0	$e^{-r/a}$	1s
2	0	1	$(1 - r/2a)\, e^{-r/2a}$	2s
2	1	0	$\frac{r}{a} e^{-r/2a}$	2p
3	0	2	$(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2)\, e^{-r/3a}$	3s
3	1	1	$(r/a - r^2/6a^2)\, e^{-r/3a}$	3p
3	2	0	$(r/a)^2 e^{-r/3a}$	3d

Normering:

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

$|\psi|^2 d^3r$ = sanns. for å finne partikkelen i $d^3r = r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$

$$\int |\psi|^2 d^3r = \underbrace{\int_0^\infty R^2 r^2 dr}_{\substack{=1 \text{ hvis} \\ R \text{ er normert}}} \cdot \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{=1 \text{ hvis } Y \text{ er normert}} = 1$$

$\Rightarrow \int_0^\infty u^2 dr = 1 \Rightarrow u^2 dr$ = sanns. for å finne part. mellom r og $r + dr$

$\Rightarrow dP/dr = u^2 =$ <u>radialtettheten</u>

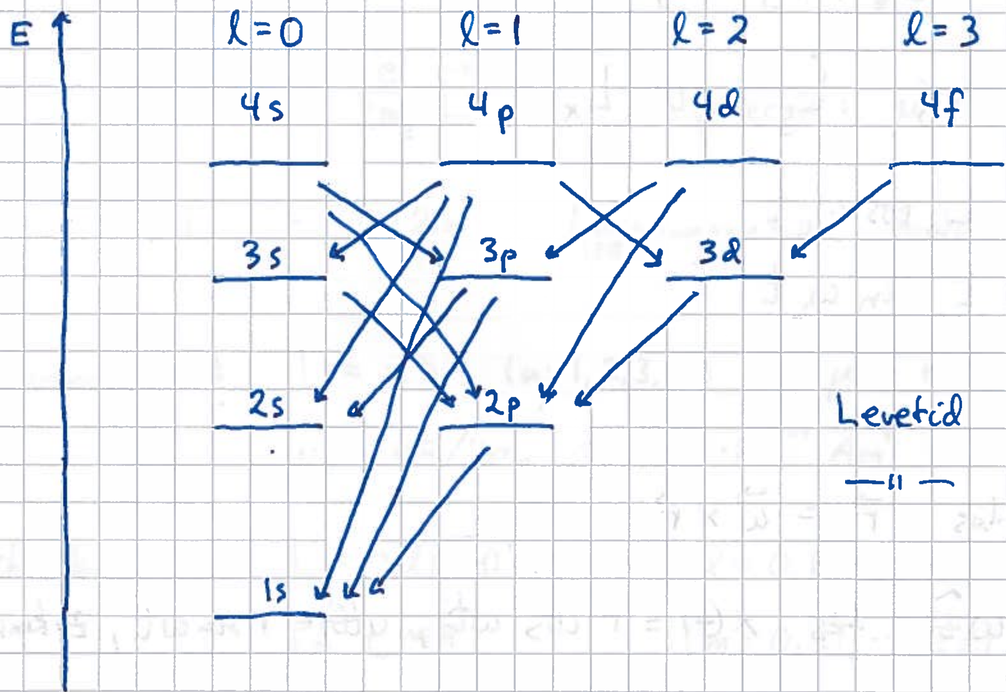
Utvalgsregler for strålingsoverganger [PCH 9.1; DJG 9.3.3; IØ 5.5.c]

Atomer kan absorbere og emittere fotoner. Tillatte overganger oppfyller

$$\boxed{\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m = 0, \pm 1} \qquad \text{(utvalgsregler)}$$

Henger sammen med dreieimpulsbevarelse. Halvklassisk strålingsteori gir overgangsrate $W_{i\to f} \sim |\vec{r}_{fi}|^2 = \left|\int \psi_f^* \, \vec{r} \, \psi_i \, d^3r\right|^2$. [TFY4205 (evt FY2045)]

Nivåskjema, hydrogen:



Levetid 2p : 1 ns

—"— 2s : ca 0.1 s

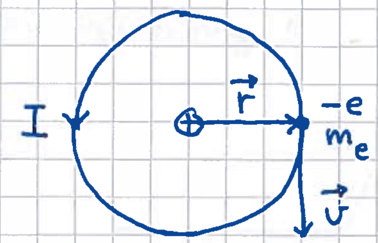
Balmer serien	(1885)	$n \to 2$	$(n>2)$
Lyman —"—	(1906)	$n \to 1$	$(n>1)$
Paschen —"—	(1908)	$n \to 3$	$(n>3)$

[Hvis odde paritet på $\psi_f^* \, \vec{r} \, \psi_i$: $W_{i\to f} = 0$; forbudt overgang]

Litt om elektroner i magnetfelt

Spinn [PCH 8.3 ; DJG 4.4 ; IØ 6.1.1.c, 12.1]

Elektron i atom, klassisk:



Strøm: $I = \dfrac{q}{T} = \dfrac{(-)e}{2\pi r/v} = (-)\dfrac{ev}{2\pi r}$

Dreieimpuls: $L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times m_e \vec{v}| = r m_e v$

Magnetisk dipolmoment: $\mu = IA = \dfrac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \dfrac{evr}{2}$

$$\Rightarrow \quad \vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \qquad \left(\text{generelt: } \vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{L}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \mu / L = q/2m \qquad (\text{gyromagnetisk forhold})$$

Bohrmodellen: $L = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \Rightarrow \mu = n \cdot \dfrac{e\hbar}{2m_e} = n \cdot \mu_B$

$\mu_B = e\hbar/2m_e \simeq 9.27 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{Am}^2$ = ett Bohr-magneton

Schrödinger: $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar \qquad (\ell = 0, 1, \ldots, n-1)$

$L_z = m\hbar \qquad (m = 0, \pm 1, \ldots, \pm \ell)$

Magnetisk dipol i magnetfelt $\vec{B}$:

Dreiemoment: $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$

Pot. energi: $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

Kraft på dipolen: $\vec{F} = -\nabla V = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$

$\Rightarrow \vec{F} = 0$ i uniformt $\vec{B}$-felt

(Klassisk)
Larmor-presesjon: $\vec{\tau} = \dot{\vec{L}} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \vec{\omega}_L \times \vec{L}$; $\vec{\omega}_L = \dfrac{e\vec{B}}{2m_e}$

Med $\vec{B} = B\hat{z}$ er løsningen $L_x(t) = L_0 \cos\omega_L t$, $L_y(t) = L_0 \sin\omega_L t$, L_z = konst.

Dvs, $\vec{L}$ presesserer om $\vec{B}$ med vinkelfrekvens $\omega_L = eB/2m_e$ = Larmorfrekvensen.

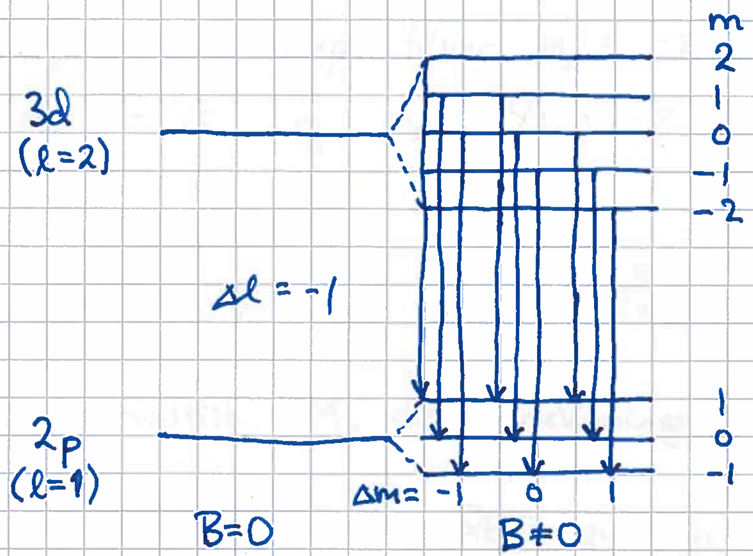
($\omega_L = \omega_c/2$; ω_c = syklotronfrekvensen)

Zeemaneffekten : [P. Zeeman 1897, NP 1902]

Hvis et (en partikkel) atom med magn. moment $\vec{\mu} = q\vec{L}/2m$ er i et felt $\vec{B} = B\hat{z}$, er pot. energi $V = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = (-q/2m)\,L_z \cdot B$, som med elektron gir

$$V = m\mu_B B \;;\quad \mu_B = e\hbar/2m_e \;;\quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

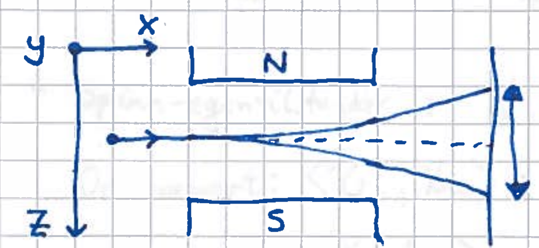
Gir oppsplitting av energinivåer med $\ell > 0$ i $2\ell+1$ nivåer :



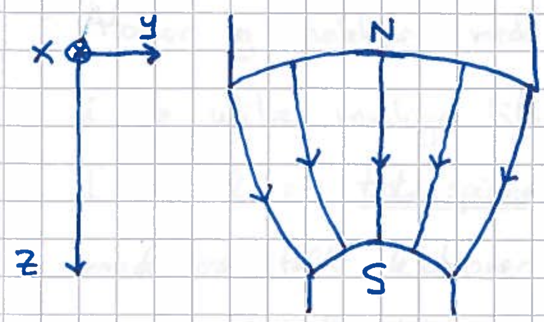
$\Delta E = \mu_B B \; (= \hbar\omega_L)$;
typisk en liten oppsplitting, med $B = 1\,T$ (sterkt felt) er $\Delta E \approx 0.06$ meV ;
jf $E_{3d} - E_{2p} = 1.89$ eV i H-atomet.

Stern - Gerlach - eksperimentet (1921 ; O. Stern NP 1943)

Sølvatomer gjennom inhomogent magnetfelt $\vec{B}(z)$:



Treffområde for klassiske atomer med alle mulige μ_z mellom $-|\vec{\mu}|$ og $+|\vec{\mu}|$



$$F_z = \mu_z \frac{dB_z}{dz}$$

Med QM: $2\ell+1$ mulige verdier for L_z, og dermed for μ_z

$\Rightarrow$ Forventer <u>odde</u> antall striper på skjermen. $(\ell = 0, 1, 2, \ldots)$

Exp: 2 striper!

Goudsmit og Uhlenbeck (1925): Elektronet har <u>spinn</u> $\vec{S}$, med tilhørende magnetisk moment $\vec{\mu}_s$, og med $S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$ og $S_z = m_s \hbar$. Exp. tilsier $m_s = -s, \ldots, s$ med kun 2 mulige verdier $m_s = -1/2$ og $m_s = -1/2 + 1 = +1/2$; dvs $s = 1/2$.

- Klassisk forventes $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e}\vec{S}$
- Relativistisk QM, dvs Diraclikningen, gir $\vec{\mu}_s = g_s \cdot \left(\frac{-e}{2m_e}\right)\vec{S}$ med $g_s = 2$
- Kvanteelektrodynamikk, QED, gir $g_s = 2 \cdot 1.00115965$
- Exp. gir $g_s = 2 \cdot \{1.00115965\ 2187 \pm 4 \cdot 10^{-12}\}$
- Proton og nøytron: $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$, $\vec{\mu}_p = 5.59 \frac{e}{2m_p}\vec{S}_p$, $\vec{\mu}_n = -3.83 \frac{e}{2m_n}\vec{S}_n$
- <u>Total</u> dreieimpuls for spinn-$\frac{1}{2}$-partikler: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; $J = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar$; $j = |\ell \pm 1/2|$
- Spinn-egentilstander: $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ for hhv $m_s = \frac{1}{2}$ og $m_s = -\frac{1}{2}$

  Ortonormert: $\langle \chi_+, \chi_+ \rangle = (1\ 0)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1$; $\langle \chi_-, \chi_- \rangle = (0\ 1)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$;

  $\langle \chi_+, \chi_- \rangle = \langle \chi_-, \chi_+ \rangle = 0$

- Atomer og molekyler med mange elektroner har <u>ofte</u> par av elektroner i de ulike romlige tilstandene (orbitalene), med hhv $m_s = \frac{1}{2}$ og $m_s = -\frac{1}{2}$. I såfall er <u>totalspinnet</u> $S = 0$ med partall elektroner og $S = \sqrt{3/4}\,\hbar$ med oddetall elektroner. Angivelse av atomets tilstand: ${}^{2S+1}L_J$, med S = kvantetall for totalspinnet; L = angivelse av total banedreieimpuls i "spektroskopi-notasjon", dvs $L = S, P, D, F, \ldots$; J = kvantetall for total dreieimpuls; $2S+1$ = antall ulike tilstander for gitt verdi av L og S. Eks: ${}^3P_2 \Rightarrow S=1, L=1, J=2$. H-atom: ${}^2S_{1/2}$