

Radialligning med isotropt potensial

[PCH 5.6 ; D3G 4.1 ; IØ 5.4]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad ; \quad \hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r) \quad ; \quad \Psi = R(r) \cdot Y_{lm}$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] R Y_{lm} = E R Y_{lm}$$

Bruker at $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ og ganger ligningen med $-2\mu/\hbar^2 Y_{lm}$ og får (med $R' = dR/dr$):

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

Viser seg lurt å innføre $u(r) = r \cdot R(r)$, for da blir vi kvitt leddet med "en gang derivert", siden

$$\left. \begin{aligned} R' &= \left(\frac{u}{r} \right)' = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \\ R'' &= \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = \frac{u''}{r}$$

Vi ganger ligningen for u med $-\hbar^2 r / 2\mu$ og får

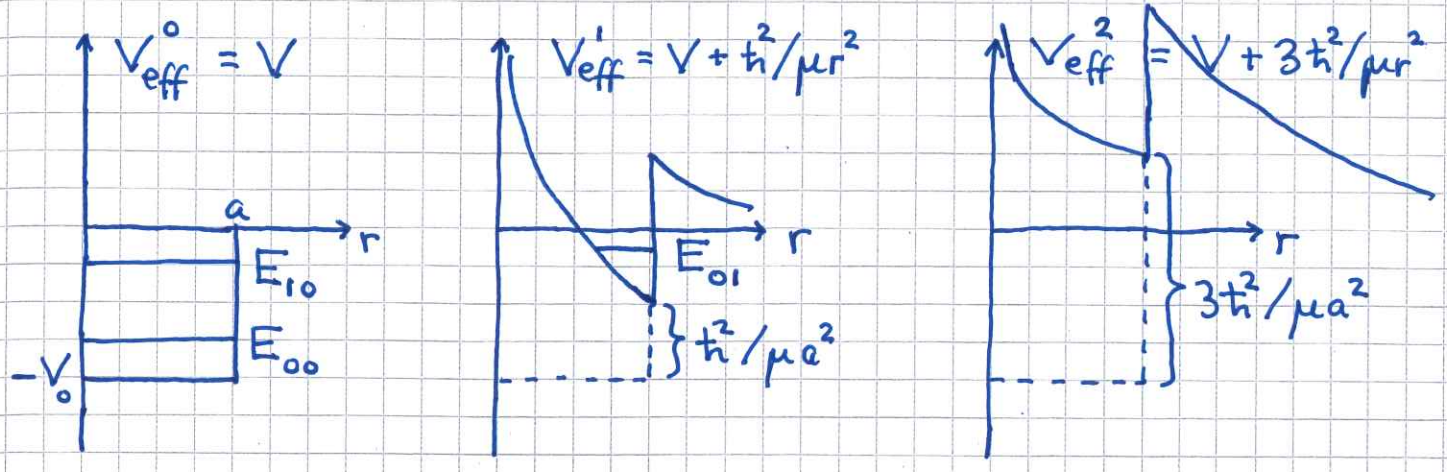
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' + V_{\text{eff}}^l u = E u$$

som er TUSL i 1D, med et effektivt potensial

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

dvs det "egentlige" potensialet $V(r)$ (typisk et negativt potensial nær $r=0$, hvis vi skal oppnå bundne tilstander) pluss et frastøtende sentrifugalbidrag (når $l > 0$) som gjør området nær $r=0$ til et klassisk forbudt område.

Eks: Kuleformet potensialbrønn med $V(r) = -V_0$ for $r < a$ og $V(r) = 0$ for $r > a$.



For $l=0$ forventer vi en eller flere bundne tilstander med energi $E_{n_r, l} = E_{n_r, 0}$, med radielt kvantetall $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Tilhørende bølgefunksjoner $u_{n_r, 0}(r)$ med n_r nullpunkter.

For $l > 0$: Muligens bundne tilstander $u_{n_r, l}(r)$ med $n_r = 0, 1, \dots$ nullpunkter og energi $E_{n_r, l} < 0$, men bare dersom minimumsverdien av $V_{eff}^l(r) < 0$, siden $V_{eff}^l(r) \rightarrow 0$ når $r \rightarrow \infty$.

Degenerasjonsgrad: $g_l = 2l + 1$, pga at $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. Generelt ingen grunn til å forvente ytterligere degenerasjon. (Bortsett fra $g_s = 2$ pga spin.)

Men vi skal se at Coulombpotensialet $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ tilfeldigvis (!) gir $E_{10} = E_{01}$ osv, dvs energien til bundne tilstander avhenger bare av summen av de to kvantetallene n_r og l .

(Hydrogenatomet tilsvarer her $Z=1$.)

Coulombpotensialet [PCH 5.7; DFG 4.2; IØ 5.5]

Vi ønsker å finne bundne tilstander med $E < 0$ i det effektive potensialet

$$V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Vi kjenner allerede vinkeldelen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ av $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Må løse ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u = E u \quad ; \quad u(r) = r R(r)$$

Hydrogenatomet (evt. ionene He^+ , Li^{2+} osv. hvis $Z > 1$) er strengt tatt et system med to partikler, elektronet med masse m_e og kjernen med masse $m_p \approx 1836 m_e$ (eller mer, hvis $Z > 1$). Da kan bevegelsen separeres i to uavhengige deler:

- Tyngdepunktbevegelsen: Som fri partikkel med masse $m_e + m_p$. "Uinteressant".

- Relativbevegelsen: Som en partikkel med massen
$$\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}\right)^{-1} = 0.9995 m_e \approx m_e$$
 (den reduserte masse) i potensialet $V(r)$

(Se f.eks. PCH 5.8 for detaljer.)

Her er det lurt å anføre en dimensjonsløs koordinat

$$\rho = r \cdot \sqrt{-8\mu E / \hbar^2} \quad \text{og en dimensjonsløs "energi"}$$

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \cdot \sqrt{-\mu / 2E}. \quad \text{Divisjon med } 4E \text{ gir:}$$

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

Vi "sonderer terrenget".

$$l=0: \quad u'' + (\lambda/g - 1/4) u = 0 \quad (u' = du/dg)$$

Vi prøver $R = e^{-g/2}$, dvs $u = g e^{-g/2}$, jf øving 3, OPPGAVE 4. Da er $u'' = e^{-g/2} (g/4 - 1)$ og

$$e^{-g/2} \left(\frac{g}{4} - 1 + \lambda - \frac{g}{4} \right) = 0$$

som er OK når $\lambda=1$, dvs $E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$,
som med $\mu = m_e$ gir $E = -13.6 \text{ eV}$. (Dvs, med $Z=1$.)

$l > 0$: La oss se på grensen $g \rightarrow 0$. Da har vi

$$u'' - \frac{l(l+1)}{g^2} u \approx 0$$

med løsning $u = g^{l+1}$ (fordi da er $u'' = l(l+1)g^{l-1}$). Også $u = e^{-g/2} g^{l+1}$ fungerer, siden $e^{-g/2} \approx 1$ når $g \rightarrow 0$.

Vi prøver derfor

$$u(g) = e^{-g/2} v(g)$$

med en potensrekke for $v(g)$ som starter fra g^{l+1} ,

$$v(g) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k g^{l+1+k}$$

Ligningen for $v(g)$ blir

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

Innsetting av potensrekka gir rekursjonsformelen

$$\frac{C_k}{C_{k-1}} = \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; k=1,2,3,\dots$$

For store k er $C_k/C_{k-1} \approx \frac{1}{k}$

$$\Rightarrow v(\rho) \sim e^\rho \quad (e^\rho = \sum_k \frac{\rho^k}{k!} \Rightarrow \frac{C_k}{C_{k-1}} = \frac{(k-1)!}{k!} = \frac{1}{k})$$

$$\Rightarrow u(\rho) \sim e^{-\rho/2} \cdot e^\rho = e^{\rho/2} \rightarrow \infty \text{ n\u00e5r } \rho \rightarrow \infty$$

\(\Rightarrow\) Rekka for $v(\rho)$ m\u00e5 bryte av

\(\Rightarrow\) λ m\u00e5 v\u00e5re et heltall, og $\lambda \geq l+1$

$$\Rightarrow \lambda = n = l+1 + n_r ; n_r = 0,1,2,\dots$$

Dvs: $l=0 \Rightarrow n=1,2,3,\dots$

$l=1 \Rightarrow n=2,3,\dots$

$l=2 \Rightarrow n=3,4,\dots$ osv

Dvs: For gitt n er $l = 0,1,\dots, n-1$

Energiegenverdier:

$$\lambda = n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \cdot \sqrt{\frac{-\mu}{2E_n}}$$

$$\Rightarrow E_n = -\mu c^2 \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} ; n=1,2,3,\dots$$

$$\approx -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Degenerasjon:

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

Gitt $l \Rightarrow m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, dvs $2l+1$ muligheter

$$\Rightarrow g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-5) + (2n-3) + (2n-1)$$

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

Generelt vil et isotropt potensial $V(r)$ i 3D gi energier E som avhenger av både n_r og l .

For spesialtilfellet $V(r) \sim -1/r$ avhenger E bare av summen av n_r og l .

Vi bruker vanligvis n og l til å indeksere radialfunksjonene:

$$R_{nl} = \frac{u}{r} \sim \frac{u}{\rho} e^{-\rho/2} = \rho^l e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} C_k \rho^k$$

med

$$C_k = C_{k-1} \cdot \frac{k - (n_r + 1)}{k(k + 2l + 1)} ; \quad k = 1, 2, \dots, n_r$$

slik at $C_{n_r+1} = 0$, dvs summen over k er et polynom av grad $n_r = n - l - 1$; Laguerre-polynom.

Innsetting av $E_n = -\mu c^2 (Z\alpha)^2 / 2n^2$ gir

$$\rho = r \cdot \sqrt{-8\mu E_n} / \hbar = r \cdot \frac{2}{na}$$

med $a = \hbar / \mu c Z\alpha$. For H-atomet er $Z=1$ og $\mu \approx m_e$ slik at $a \approx a_0 = \hbar / m_e c \alpha \approx 0.529 \text{ \AA}$ (Bohrradien).

Unormerte radialfunksjoner $R_{nl}(r)$ for $n=1,2,3$:

n_r	l	n	R_{nl}	Orbital-navn
0	0	1	$\exp(-r/a)$	1s
1	0	2	$(1 - r/2a) \exp(-r/2a)$	2s
0	1	2	$(r/a) \exp(-r/2a)$	2p
2	0	3	$(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2) \exp(-r/3a)$	3s
1	1	3	$(r/a - r^2/6a^2) \exp(-r/3a)$	3p
0	2	3	$(r/a)^2 \exp(-r/3a)$	3d

Normering:

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

$$\int |\Psi|^2 d^3r = 1 ; d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Normerer R og Y hver for seg: (se s 117 for Y)

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$$

$$\text{dvs} \int_0^{\infty} u_{nl}^2(r) dr = 1 ; u_{nl} = r \cdot R_{nl}$$

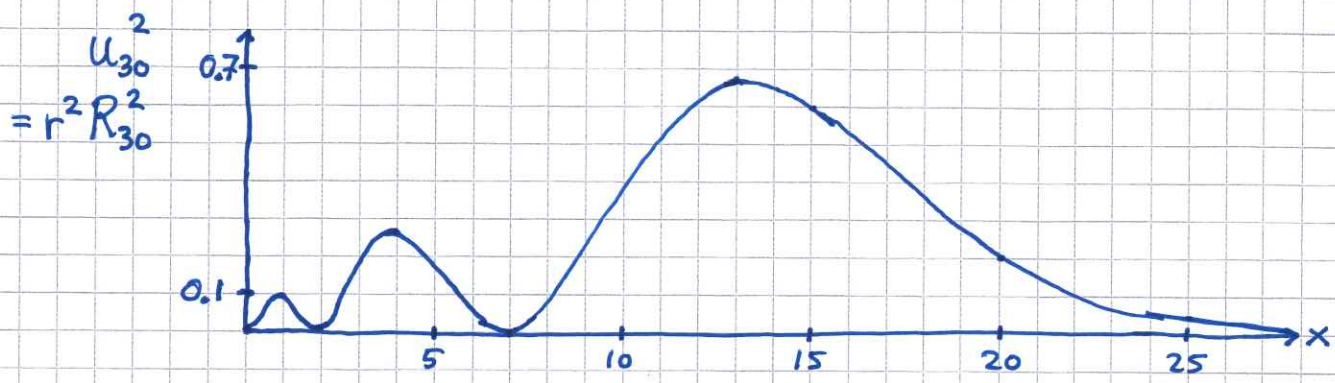
dvs $u_{nl}^2 dr = dP_{nl} =$ sannsynligheten for å finne elektronet i kuleskallet mellom r og $r + dr$, når det befinner seg i energieigenstanden Ψ_{nlm} .

$$\text{Radialtetthet: } u_{nl}^2 = dP_{nl}/dr$$

$$\text{Ortogonalitet: } \int \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d^3r = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Eks: $R_{30} = (1 - \frac{2}{3}x + \frac{2}{27}x^2) \cdot e^{-x/3}$; $x = r/a$

$n_r = n - l - 1 = 2$ nullpunkter ($x \approx 2$ og $x \approx 7$)



Forventningsverdier av størrelser $f(r)$ blir nå

$$\langle f(r) \rangle_{nlm} = \iiint f(r) R_{nl}^2(r) Y_{lm}^2(\theta, \varphi) r^2 dr d\Omega$$

$$= \int_0^\infty f(r) u_{nl}^2(r) dr$$

Bølgefunksjonenes radielle utstrekning kan uttrykkes på flere måter, f.eks. som $\langle r \rangle$, $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$, $\langle 1/r \rangle^{-1}$ osv. Disse avhenger generelt av både n og l , men

$$\langle 1/r \rangle_{nlm}^{-1} = \left\{ \int_0^\infty \frac{1}{r} u_{nl}^2(r) dr \right\}^{-1} = n^2 a$$

dvs det samme som radien i Bohrs klassiske baner (med $Z=1$, $\mu = m_e$ og dermed $a = a_0$); se s.18.

Til sammenligning er $\langle r \rangle_{nlm} = \frac{1}{2} a (3n^2 - l^2 - l)$, dvs

$$\langle r \rangle_{30m} = \frac{27}{2} a, \text{ mens } \langle 1/r \rangle_{30m}^{-1} = 9a.$$

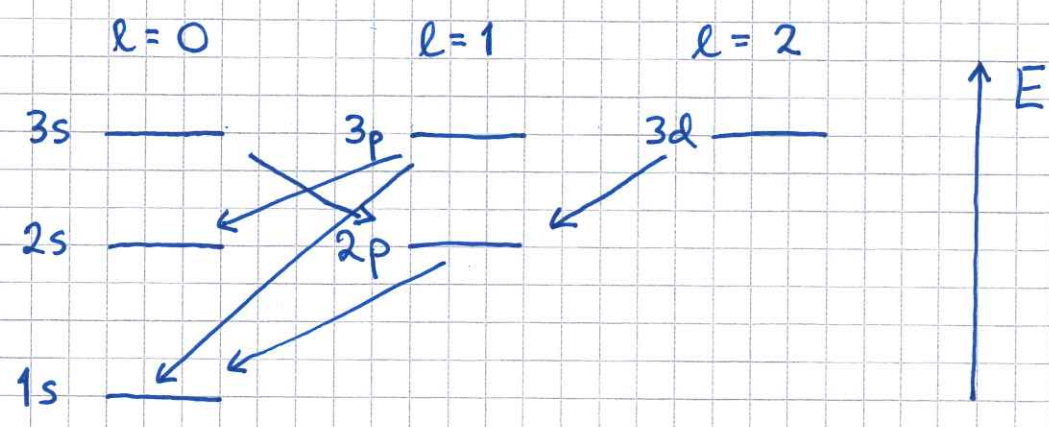
Utvælgsregler for strålingsoverganger

[PCH 9.1 ; DFG 9.3.3 ; IØ 5.5.c]

Atomer kan absorbere og emitte elektromagnetisk stråling. Fotonet har spinn $\pm \hbar$ langs forplantningsretningen. Dreieimpulsbevarelse gir da tillatte overganger dersom

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{og} \quad \Delta m = 0 \text{ eller } \pm 1$$

for elektronet. Skjematisk for H-atomet :



\Rightarrow Levetiden τ for et elektron i $2s$ -tilstanden er lang:

$$\tau_{2s} \approx 0.1s \quad ; \quad \tau_{2p} \approx 1ns \quad (\text{i H-atomet})$$

Balmerserien : $n > 2 \leftrightarrow n = 2$

Lymanserien : $n > 1 \leftrightarrow n = 1$

Paschenserien : $n > 3 \leftrightarrow n = 3$