

## ØVING 8

Mye av poenget med oppgave 23 er å øke fortroligheten med orbitaler, som er bølgefunksjoner i tre dimensjoner. Fordi spørsmålene/oppdragene er spredt 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  $\hat{H}$  og  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Inkluderer vi også  $\hat{L}_z$  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 egenverdiligningene

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

I formelen for  $\psi$  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

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

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 radiallyigning 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	$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} (1 - \frac{r}{2a}) e^{-r/2a}$	2s
	1	0	$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$	2p
3	0	2	$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} (1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}) e^{-r/3a}$	3s
	1	1	$R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} (1 - \frac{r}{6a}) e^{-r/3a}$	3p
	2	0	$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} (\frac{r}{a})^2 e^{-r/3a}$	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 radiallyigningen 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  $\phi$ . **(c2)**: Hvilken symmetri svarer dette til? **(c3)**: Samme spørsmål for funksjonene  $|Y_{lm}|$  (og dermed  $|\psi_{nlm}|$  og sannsynlighetstetthetene) for  $m \neq 0$ .

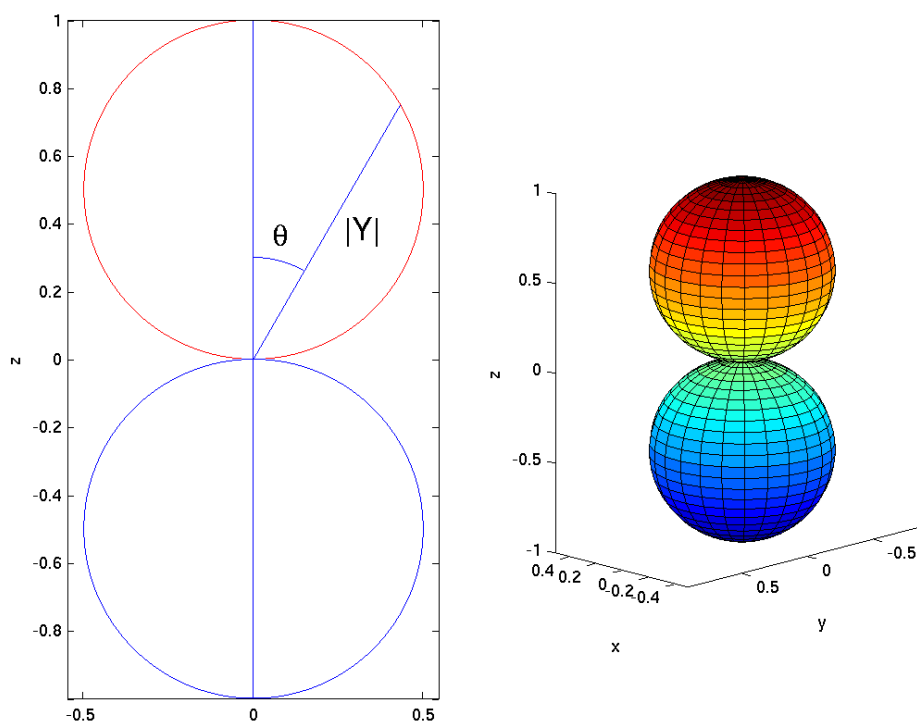
	$l$	$m$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
$s$	0	0	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$p$	1	0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
		$\pm 1$	$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$d$	2	0	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
		$\pm 1$	$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}}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

$\theta$ -avhengigheten til vinkelfunksjonene  $|Y(\theta, \phi)|$  kan illustreres vha polardiagrammer. Polardiagrammet til venstre i figuren nedenfor (øvert på neste side) viser  $\theta$ -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  $\theta$  har  $l - |m|$  nullpunkter i intervallet  $0 < \theta < \pi$ . Akkurat dette får du bruk for flere ganger i denne oppgaven.]<sup>1</sup>

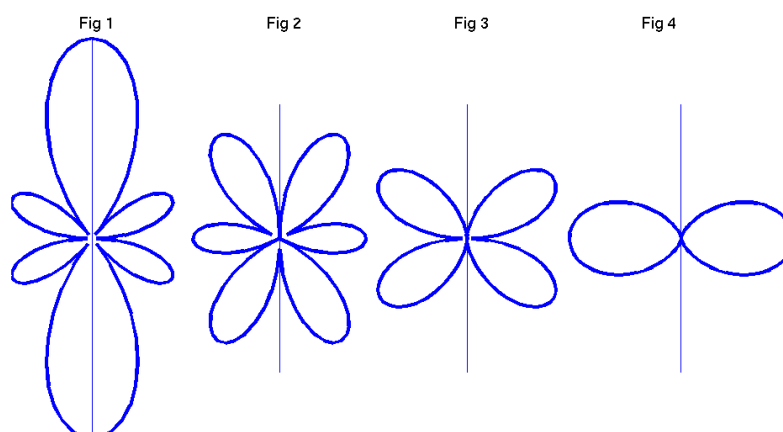
**(c5)**: Hva er fortegnene til den nevnte funksjonen  $Y_{lm}$  for positive og for negative  $z$ ? (Figuren til høyre viser et slags tredimensjonalt “polardiagram” for denne funksjonen, som fås ved å rotere polardiagrammet til venstre en runde rundt  $z$ -aksen. (Jf spørsmålene ovenfor om  $\phi$ -avhengigheten.)

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.)

<sup>1</sup>I og med at polarvinkelen  $\theta$  går fra 0 til  $\pi$ , 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.



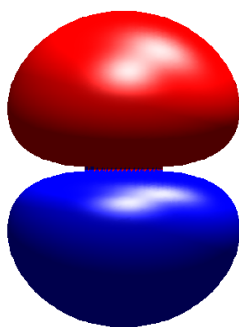
**d.** Figurene 1–4 nedenfor viser polardiagrammene for fire forskjellige  $|Y_{lm}|$  med samme  $l$ . **(d1):** Hva er  $m$  i fig 1? **(d2):** Hva er da  $l$ ? [Husk at  $Y_{lm}$  er proporsjonal med  $\sin^{|m|} \theta$  og med et polynom i  $\cos \theta$  av grad  $l - |m|$ . Antallet nullpunkter 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.

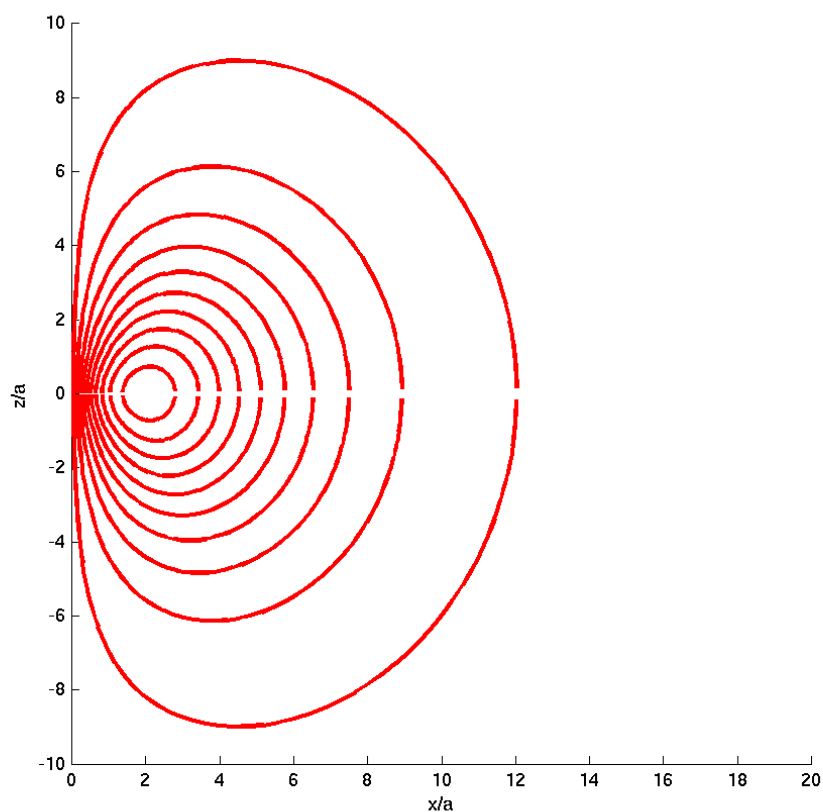
**e.** La oss nå ta for oss orbitalen  $\psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi)$ , som er produktet av vinkelfunksjonen  $Y_{10}$  som vi har sett på og radialfunksjonen  $R_{21}(r) \propto re^{-r/2a}$ . Den siste er maksimal for  $r = 2a$  og har ingen noder, så vi kan lett se den for oss. Da er det en større utfordring å se for seg hvordan produktet  $\psi$  av disse to funksjonene varierer som funksjon av  $r$  og  $\theta$  ( $\phi$ -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  $\psi$  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 gjelds. 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.

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

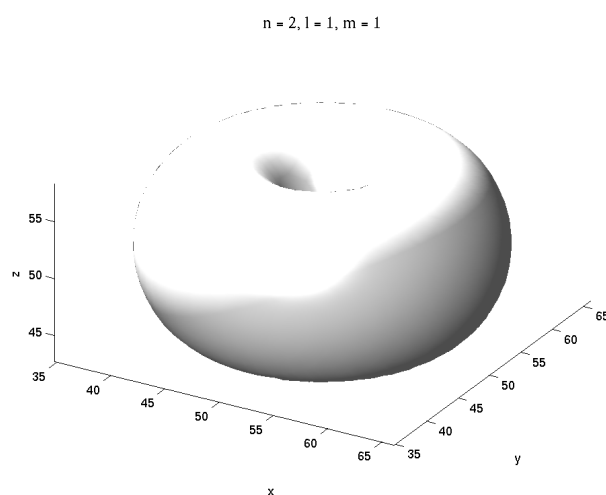


Selve bølgefunksjonen er positiv (og konstant) på øvre flate, og like stor og negativ på nedre flate. **(e1):** Hvordan harmonerer dette med pariteten til  $Y_{10}$ ? **(e2):** Hvilket nodeplan har denne orbitalen? I figuren kan det se ut som om det er kontakt mellom de to flatene. **(e3:)** Er dette 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  $\psi_{nlm}$  (som hver for seg

er fullgode energieigenfunksjoner). Disse reelle egenfunksjonene får da en  $\phi$ -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

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

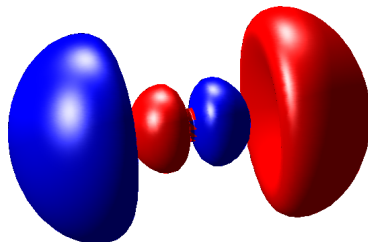
og

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

**(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.

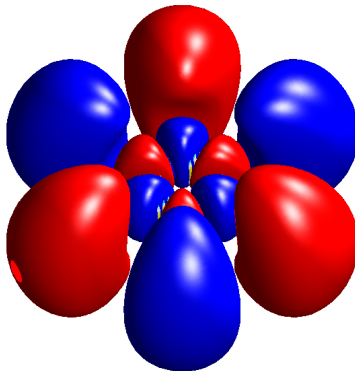


Figuren viser en  $np_x$ -orbital

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

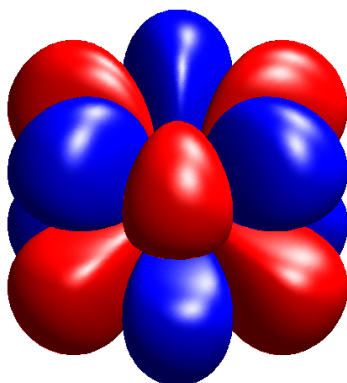
hvor altså  $l = 1$  og vinkeldelen er den samme som for  $2p_x$ -orbitalen. Denne orbitalen har følgelig et nodeplan i  $yz$ -planet. I tillegg har den en nodeflate som ikke er plan. **(g1):** Hva er formen på denne flaten, og hva er hovedkvantetallet  $n$ ? [Hint: Husk at  $n = l + 1 + n_r$ , og finn  $n_r$  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  $\theta$ -avhengigheten til denne orbitalen nærmere ser vi at den har et maksimum for  $\theta = \pi/2$  (og som funksjon av  $\theta$  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?