

TILLEGG 5

5. Kulesymmetriske potensialer

Kapittel 5 i pensum i FY1006/TFY4215 — **Kulesymmetriske potensialer** — dekkes av avsnittene 5.1 og 5.4–5.7 i Hemmers bok, sammen med dette tillegget. I emnene FY2045/TFY4250 er dette kapitlet repetisjonsstoff.

5.1 Isotrop harmonisk oscillator

(Hemmer 5.1)

Den tredimensjonale harmoniske oscillatoren er gjennomgått i avsnitt 5.1 hos Hemmer, som du kan starte med å lese gjennom. Her skal vi merke oss noen poenger.

Poeng nr 1: Energieigenfunksjonene kan skrives på produktform

Selv for en **anisotrop** oscillator, med *ulike* fjærkonstanter i de tre kartesiske retningene,

$$V = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2 \equiv \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2 z^2, \quad (\text{T5.1})$$

kan Hamilton-operatoren skrives som en sum av tre uavhengige (kommuterende) bidrag:

$$\widehat{H} = \widehat{H}^{(x)} + \widehat{H}^{(y)} + \widehat{H}^{(z)}, \quad \text{med} \quad \widehat{H}^{(x)} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2, \quad \text{osv.} \quad (\text{T5.2})$$

La oss kalle de velkjente egenfunksjonene til $\widehat{H}^{(x)}$ for $\psi_{n_x}(x)$, slik at

$$\widehat{H}^{(x)}\psi_{n_x}(x) = \hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2})\psi_{n_x}(x) \equiv E^{(x)}\psi_{n_x}(x), \quad n_x = 0, 1, 2, \dots,$$

og tilsvarende for de to andre retningene. Da er det lett å se at produkt-tilstandene

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z) \quad (\text{T5.3})$$

er **simultane egenfunksjoner** til operatorsettet $\widehat{H}^{(x)}, \widehat{H}^{(y)}$ og $\widehat{H}^{(z)}$, med egenverdiene $E^{(x)}, E^{(y)}$ og $E^{(z)}$, og dermed også til hele Hamilton-operatoren \widehat{H} , med energieigenverdiene

$$E_{n_x n_y n_z} = E^{(x)} + E^{(y)} + E^{(z)} = \hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_z(n_z + \frac{1}{2}). \quad (\text{T5.4})$$

En liten oppgave: Et annet eksempel på slike produkt-tilstander har en for den tredimensjonale boksen med sidekanter L_x, L_y og L_z , hvor $\widehat{H}^{(x)} = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$, $\widehat{H}^{(y)}, \widehat{H}^{(z)}$ og $\widehat{H} = \widehat{H}^{(x)} + \widehat{H}^{(y)} + \widehat{H}^{(z)}$ alle kommuterer. Også her kan en konstruere egentilstander i form av produkt-tilstander:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2^3}{L_x L_y L_z}} \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \sin \frac{n_z \pi z}{L_z}.$$

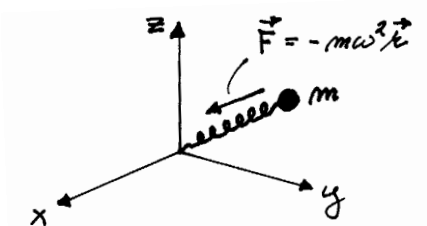
Finn energieigenverdiene uttrykt ved de uavhengige kvantetallene n_x, n_y og n_z og massen m til partikkelen.

I eksemplet med den tredimensjonale oscillatoren kan vi godt kalle x -, y - og z -retningene for “kvantiserings-retninger”. I og med at de tre kvantetallene n_x , n_y og n_z er uavhengige, kan vi også si at bevegelsene i x , y og z -retningene representerer tre uavhengige frihetsgrader.

Ser vi nå på spesialtilfellet hvor de tre fjærkonstantene gjøres like store, $k_x = k_y = k_z = k$, dukker det opp en *symmetri* i systemet; potensialet blir **kulesymmetrisk** og kraften blir en **sentralkraft**:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}ky^2 + \frac{1}{2}kz^2 = \frac{1}{2}kr^2 \equiv \frac{1}{2}m\omega^2 r^2, \quad \implies \quad (\text{T5.5})$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(r) = -m\omega^2 \mathbf{r}. \quad (\text{T5.6})$$



Poeng nr 2: Kulesymmetrien fører til degenererte energinivåer

Energien avhenger nå nemlig bare av summen av de tre kvantetallene:

$$E = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + 3/2) \equiv \hbar\omega(N + \frac{3}{2}) \equiv E_N; \quad (N = 0, 1, 2, \dots).$$

Som vist i boka er antall tilstander for nivå nr N (**degenerasjonsgraden**)

$$g_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2).$$

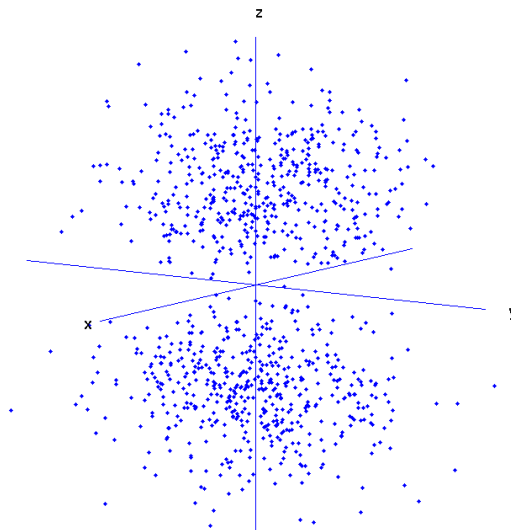
Grunntilstanden er (typisk) ikke-degenerert; for den laveste energien ($N = 0$, $E = \frac{3}{2}\hbar\omega$) har vi bare tilstanden

$$\psi_{000}(x, y, z) \equiv (000) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^3 e^{-m\omega r^2/2\hbar}. \quad (\text{T5.7})$$

For første eksiterte nivå ($N = 1$, $E = \frac{5}{2}\hbar\omega$) har vi tre tilstander,

$$\begin{aligned} \psi_{100} &\equiv (100) = \psi_1(x)\psi_0(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 x e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{010} &\equiv (010) = \psi_0(x)\psi_1(y)\psi_0(z) = C_0^2 C_1 y e^{-m\omega r^2/2\hbar}, \\ \psi_{001} &\equiv (001) = \psi_0(x)\psi_0(y)\psi_1(z) = C_0^2 C_1 z e^{-m\omega r^2/2\hbar}. \end{aligned} \quad (\text{T5.8})$$

Mens grunntilstanden ψ_{000} er kulesymmetrisk, ser vi at disse tre eksiterte tilstandene *ikke* er det. For eksempel er tilstanden $\psi_{001} \equiv (001)$ rotasjons-symmetrisk mhp z -aksen og anti-symmetrisk mhp xy -planet. Figuren nedenfor illustrerer det simulerte resultatet av en tenkt serie av 1000 målinger av posisjonen for partikkelen når den er i denne tilstanden. Her kan du legge merke til at faktoren z gjør xy -planet til et nodeplan (der sannsynlighetstettheten er lik null).



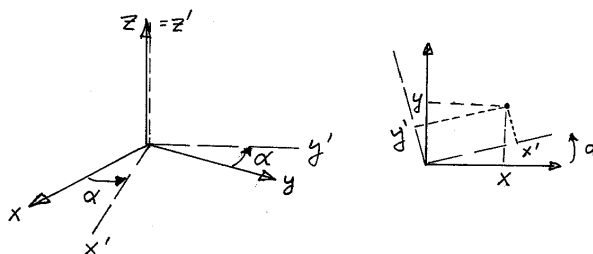
Tilstanden (100) er tilsvarende rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen og har et nodeplan i yz -planet, osv. Nedenfor skal vi se at vinkelavhengigheten i disse tilstandene henger sammen med at dreieimpulsen er forskjellig fra null.

En liten oppgave: Anta at boksen nevnt ovenfor er kubisk, med $L_x = L_y = L_z = L$. Finn degenerasjonsgraden for de tre laveste energinivåene.

Poeng nr 3

er at når vi for et degenerert nivå har flere egenfunksjoner med samme egenverdi (her $E = \frac{5}{2}\hbar\omega$), så er disse **ikke unike**. Vi står nemlig fritt til å bruke lineærkombinasjoner av disse egenfunksjonene, som også er egenfunksjoner med samme energi, og derfor i prinsippet er like relevante. I det konkrete tilfellet kan vi illustrere dette på flere måter:

(i) Siden potensialet er kulesymmetrisk, kan vi godt velge oss et annet aksekors enn ovenfor, f.eks $x', y', z' (= z)$:



Ved å gjenta prosessen ovenfor, med x', y' og z' som kvantiseringsretninger, finner vi da for $N = 1$ følgende tre simultane egentilstander til operatorene $\hat{H}, \hat{H}^{(x')}, \hat{H}^{(y')}, \hat{H}^{(z')}$:

$$(100)' \equiv \psi_1(x')\psi_0(y')\psi_0(z') = C_0^2 C_1 x' e^{-m\omega r^2/2\hbar},$$

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

Her er det mye “moral” å hente:

- Med $V = V(r)$ er det ikke noe spesielt ved det opprinnelige aksesystemet x, y, z . Det nye valget, og de resulterende egenfunksjonene er akkurat like gode.
- Det nye egenfunksjonssettet er lineærkombinasjoner av det gamle. Med det konkrete valget av x', y', z' , som svarer til

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha + y \sin \alpha, \\ y' &= x(-\sin \alpha) + y \cos \alpha, \\ z' &= z,\end{aligned}$$

er f.eks

$$\begin{aligned}(100)' &= (100) \cos \alpha + (010) \sin \alpha, \\ (010)' &= (100)(-\sin \alpha) + (010) \cos \alpha \\ (001)' &= (001).\end{aligned}$$

Her har tilstanden $(100)'$ samme utseende sett fra x' -aksen som (100) sett fra x -aksen.

- “Skifte av basis” endrer ikke på degenerasjonsgraden (som her er lik 3).
- Egenfunksjonene ovenfor er automatisk ortogonale [pga regelen (2.26) i Hemmer]. (Ortogonalitet er generelt viktig, bl.a når det senere blir snakk om orbitaler.)

(ii) En annen måte å skaffe seg ortogonale egenfunksjoner på når en har et kulesymmetrisk potensial er å lete etter simultane egenfunksjoner til \widehat{H} , $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og én av komponentene til $\widehat{\mathbf{L}}$, f.eks \widehat{L}_z . Slike egenfunksjoner eksisterer fordi disse operatorene alle kommuterer, som vi skal se. Jamfør avsnitt 1 i Tillegg 2, hvor vi fant at $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z kommuterer. Siden disse operatorene bare inneholder derivasjoner mhp vinklene θ og ϕ , kommuterer de også med Hamilton-operatoren, når potensialet er kulesymmetrisk.

Den tredimensjonale isotrope oscillator er som nevnt spesiell ved at potensialet både er kulesymmetrisk og kan deles opp i de uavhengige bidragene $\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ osv. Når vi om en stund skal gå løs på hydrogenatomet (Coulomb-problemet), har vi igjen et kulesymmetrisk potensial. Men dette lar seg *ikke* “separere kartesisk”, så her er vi tvunget til å lete etter simultane egenfunksjoner til operatorene \widehat{H} , $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og én av komponentene til $\widehat{\mathbf{L}}$, f.eks \widehat{L}_z .

Dette må bli **poeng nr 4**: Dreieimpulsen er en viktig fysisk observabel for partikler som beveger seg i kulesymmetriske potensialer, f.eks elektronet i hydrogenatomet. Neste punkt på programmet blir derfor studiet av dreieimpuls i avsnitt 5.2.

5.2 Dreieimpuls og kulesymmetriske potensialer

(Hemmer 5.4, B&J 6.1 og 6.3)

5.2.a Dreieimpulsoperatorene

All informasjon om en tilstand sitter i bølgefunksjonen, kombinert med operatorene for energi, impuls osv. Impulsoperatoren $\hat{\mathbf{p}} = (\hbar/i)\nabla$ spør essensielt etter gradienten av ψ , altså hvor hurtig og i hvilken retning ψ varierer, operatoren $\hat{K} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$ for den kinetiske energien spør etter $\text{div grad } \psi = \nabla^2\psi$, osv.

Dreieimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (\hbar/i)\nabla$ spør tilsvarende etter variasjonen av ψ på tvers av \mathbf{r} . Det er altså *variasjonen i vinkelretningen* som avgjør hvor stor dreieimpuls er. Da skjønner vi straks at grunntilstanden for hydrogenatomet, $\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$, er en tilstand helt uten dreieimpuls. For her er jo gradienten rettet radielt, slik at

$$\hat{\mathbf{L}}\psi = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla\psi = 0.$$

Moralen er at

En kulesymmetrisk bølgefunksjon $\psi(r)$ svarer til en tilstand med null dreieimpuls.

(T5.9)

Et annet eksempel er grunntilstanden (T5.7) for den isotrope oscillatoren, $\psi_{000} \equiv (000) = C_0^3 e^{-m\omega r^2/2\hbar}$.

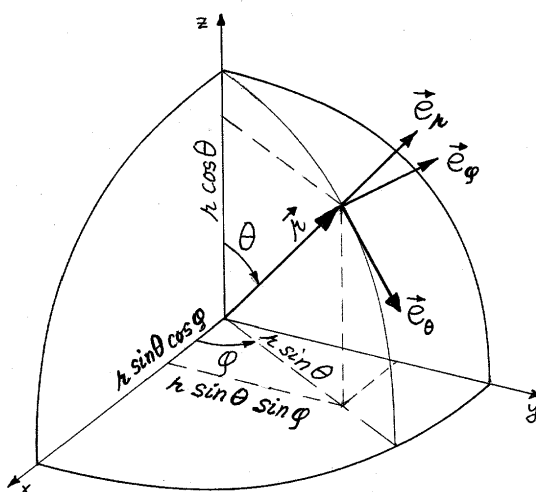
Denne sammenhengen ($\hat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0$) kommer også klart fram om vi uttrykker operatorene i kulekoordinater. Som vist i vedlegget (avsnitt 5.2.g nedenfor) er gradientoperatoren i kulekoordinater

$$\nabla = \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (\text{T5.10})$$

Det følger da at $\hat{\mathbf{L}}$ inneholder bare vinkler og deriverte mhp vinkler:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}} &= \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \end{aligned} \quad (\text{T5.11})$$

idet $\hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0, \quad \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_\theta = \hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_\phi = -\hat{\mathbf{e}}_\theta.$



Det samme gjelder også for de kartesiske komponentene, selv om det er kamuflert i uttrykkene

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x, \quad \text{osv.}$$

Uttrykt ved kulekoordinater kommer nemlig også disse ut uavhengige av r :

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}\tag{T5.12}$$

Og da er det vel ikke overraskende at det samme gjelder for kvadratet av dreieimpulsoperatoren,

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).\tag{T5.13}$$

Her legger vi merke til at kulekoordinatene gir en spesielt enkel *form* for \hat{L}_z .¹

5.2.b Kompatible observable i kulesymmetriske potensialer

Kulesymmetriske potensialer $V(r)$ spiller en viktig rolle i atomfysikken, og for en partikkel som beveger seg i et slikt sentralpotensial er dreieimpulsen en viktig observabel, ved siden av energien. For slike systemer er nemlig dreieimpuls og energi kompatible observable — de kan ha skarpe verdier samtidig, fordi dreieimpulsoperatorene kommuterer med Hamiltonoperatoren for et kulesymmetrisk potensial,

$$\hat{H} = \hat{K} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r).$$

Ved å sammenligne siste del av Laplace-operatoren i kulekoordinater,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right),\tag{T5.14}$$

med uttrykket ovenfor for $\hat{\mathbf{L}}^2$ ser vi at Laplace-operatoren kan skrives på formen

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}.\tag{T5.15}$$

¹I figuren ovenfor er vinkelen θ mellom \mathbf{r} og z -aksen den såkalte **polar-vinkelen**. Vinkelen ϕ mellom $\mathbf{r}\hat{\mathbf{z}}$ -planet og xz -planet er den såkalte **asimut-vinkelen**. Dette er standardnotasjon i fysikk-litteraturen. I matematikk har dere antakelig brukt en annen notasjon.

Ved hjelp av denne finner vi et praktisk uttrykk for Hamilton-operatoren for en partikkel som beveger seg i et kulesymmetrisk potensial:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \equiv \widehat{K}_r + \widehat{K}_L + V(r). \quad (\text{T5.16})$$

Her kan vi legge merke til at vinkeldelen av \widehat{K} er $\widehat{K}_L = \widehat{\mathbf{L}}^2/(2mr^2)$. Siden $\widehat{\mathbf{L}}^2$ inneholder bare vinkler og derivasjoner mhp vinkler, skjønner vi da at Hamilton-operatoren ovenfor kommuterer med $\widehat{\mathbf{L}}^2$:

$$[\widehat{H}, \widehat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad (V = V(r)).$$

Moralen er at *størrelsen* $|\mathbf{L}| = \sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_z^2}$ av dreieimpulsen kan ha skarpe verdier sammen med energien.

Men hva med *retningen* til \mathbf{L} ? Ja, her må vi huske på (fra Tillegg 2 og side 90 i Hemmer) at operatorkomponentene \widehat{L}_x , \widehat{L}_y og \widehat{L}_z *ikke kommuterer*, men oppfyller den såkalte **dreieimpulsalgebraen**

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] &= i\hbar \widehat{L}_z, \\ [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] &= i\hbar \widehat{L}_x, \\ [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] &= i\hbar \widehat{L}_y. \end{aligned} \quad (\text{T5.17})$$

Ifølge reglene i avsnitt 4.1 eksisterer det da ikke simultane egenfunksjoner til \widehat{L}_x , \widehat{L}_y og \widehat{L}_z , og dermed til $\widehat{\mathbf{L}}$. Observablene L_x , L_y og L_z kan altså ikke ha skarpe verdier samtidig; de er **ikke kompatible**. Eneste unntak er når dreieimpulsen er lik null, slik vi så ovenfor. Bortsett fra dette unntaket har altså dreieimpuls-operatoren $\widehat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \widehat{\mathbf{p}}$ (i motsetning til impulsoperatoren $\widehat{\mathbf{p}}$) ingen egenfunksjoner, dvs det er ikke mulig for partikkelen å ha en veldefinert dreieimpulsvektor \mathbf{L} , med skarp retning. Derimot så vi i Tillegg 2 at \widehat{L}_x , \widehat{L}_y og \widehat{L}_z hver for seg kommuterer med *kvadratet* av dreieimpulsoperatoren, $\widehat{\mathbf{L}}^2 = (\mathbf{r} \times \widehat{\mathbf{p}}) \cdot (\mathbf{r} \times \widehat{\mathbf{p}}) = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$:

$$[\widehat{\mathbf{L}}^2, \widehat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z. \quad (\text{T5.18})$$

Derfor går det an å finne simultane egenfunksjoner til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og én av komponentene til $\widehat{\mathbf{L}}$ (f.eks \widehat{L}_x , eller \widehat{L}_y eller \widehat{L}_z eller forsåvidt en vilkårlig komponent $\widehat{\mathbf{n}} \cdot \widehat{\mathbf{L}}$). Det vanlige er å velge simultane egenfunksjoner til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z , fordi \widehat{L}_z som nevnt er spesielt enkel i kulekoordinater.

Da gjenstår det bare å merke seg at \widehat{L}_z i likhet med $\widehat{\mathbf{L}}^2$ bare inneholder en vinkelderivert og derfor kommuterer med $\widehat{H} = \widehat{K} + V(r)$. For kulesymmetriske potensialer er altså energien E , størrelsen $|\mathbf{L}|$ av dreieimpulsen og z -komponenten L_z kompatible observable.

Dette betyr eksempelvis at det går an å finne energiegenfunksjoner for den isotrope oscillator som samtidig er egenfunksjoner til $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z . Siden disse operatorene avhenger bare av vinkler, kan slike egenfunksjoner skrives som produkter av en radiafunksjon $R(r)$ og en vinkelfunksjon $Y(\theta, \phi)$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi).$$

Som et eksempel kan vi se på den ene av de tre tilstandene (T5.8) for 1. eksiterte nivå for den isotrope oscillatoren. Med $z = r \cos \theta$ kan ψ_{001} skrives på formen

$$\psi_{001} = RY, \quad \text{med} \quad R = C_0^2 C_1 r e^{-m\omega r^2/2\hbar} \quad \text{og} \quad Y = \cos \theta.$$

I vinkelfunksjonen Y har vi ingen variasjon i ϕ -retningen (jf figuren side 3), slik at den partiellderiverte av $Y = \cos \theta$ med hensyn på ϕ er lik null. Følgelig er $\hat{L}_z Y = 0$, dvs Y og dermed ψ_{001} er egenfunksjoner til \hat{L}_z med egenverdi lik null. Det er også lett å vise at variasjonen i θ -retningen er slik at Y er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik $2\hbar^2$.

En liten oppgave: Vis dette vha (T5.13).

Konklusjonen er at i oscillatortilstanden ψ_{001} er energien lik $5\hbar\omega/2$, $|\mathbf{L}|$ er lik $\hbar\sqrt{2}$ og L_z er lik null. Merk at alle disse størrelsene har skarpe verdier (null usikkerhet).

En liten oppgave til: Siden $x = r \sin \theta \cos \phi$ og $y = r \sin \theta \sin \phi$, kan de to andre tilstandene i (T5.8) skrives som

$$\psi_{100} = R \cdot \sin \theta \cos \phi \quad \text{og} \quad \psi_{010} = R \cdot \sin \theta \sin \phi,$$

med samme radialfunksjon R som ovenfor. Vis at også disse to er egenfunksjoner til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $2\hbar^2$. Ingen av dem er egentilstander til \hat{L}_z . Vis at lineærkombinasjonene $(\psi_{100} \pm i\psi_{010})/\sqrt{2} = R/\sqrt{2} \cdot \sin \theta e^{\pm i\phi}$ er egenfunksjoner til \hat{L}_z med egenverdiene $\pm\hbar$.

Dette er et eksempel på at det er mulig å finne simultane egentilstander til \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z for et kulesymmetrisk potensial. (Jf regel **B** i avsnitt 4.1.)

5.2.c Kvantisering av dreieimpuls. De sfæriske harmoniske

Resultatene ovenfor er et eksempel på at dreieimpulsen er *kvantisert*. Det viser seg at de mulige simultane egenfunksjonene og tilhørende egenverdiene til dreieimpulsoperatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z er gitt ved:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), & l &= 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi), & m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{aligned} \tag{T5.19}$$

En slik egenfunksjon Y_{lm} svarer til en tilstand der både *størrelsen* $|\mathbf{L}| = \sqrt{\mathbf{L}^2}$ av dreieimpulsen og z -komponenten har skarpe verdier, mens L_x og L_y er nødt til å være uskarpe, fordi de ikke er kompatible med L_z . (Også retningen til \mathbf{L} er da uskarp.) Vi ser at de mulige egenverdiene er kvantisert. Størrelsen bestemmes av det såkalte **dreieimpulskvantetallet** l , som er et ikke-negativt heltall. z -komponenten L_z bestemmes av det såkalte **asimutale** kvantetallet m , oftest kalt det “**magnetiske**” kvantetallet, som er heltallig. Merk at for et gitt l -kvantetall kan $|m|$ maksimalt være lik l . Dette henger sammen med at $|L_z|$ selvsagt ikke kan være større enn $|\mathbf{L}|$.

Egenfunksjonene Y_{lm} er kjent som de **sfæriske harmoniske**. Vi skal straks se at de kan skrives på formen

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\phi},$$

hvor θ - og ϕ -avhengigheten er separert.

Kvantiseringen av dreieimpulsen, gitt ved at kvantetallene l og m ovenfor er heltallige, er enkelt sagt en konsekvens av at vinkelrommet er et “kompakt rom”, slik at vinkelfunksjonene må “bite seg selv i halen”. Dette kommer klarest fram når en forsøker å løse

5.2.d Egenverdiligningen $\hat{L}_z Y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} Y = \hbar m Y$

Partiell-derivasjonen mhp ϕ betyr at θ skal holdes fast. Denne egenverdiligningen tar derfor formen $dY/d\phi = imY$, eller

$$\frac{dY}{Y} = im d\phi,$$

som integrert gir

$$\ln Y = im\phi + \ln \Theta(\theta), \quad \implies \quad Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi},$$

der integrasjonskonstanten $\ln \Theta(\theta)$ er uavhengig av ϕ , men kan være en vilkårlig funksjon av θ . Kravet om at $Y(\theta, \phi)$ er kontinuerlig viser nå at kvantetallet m må være heltallig;

$$Y(\theta, 2\pi) = Y(\theta, 0) \quad \implies \quad e^{im \cdot 2\pi} = 1; \quad \implies \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

L_z er altså kvantisert; $L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$. Merk at for et ikke-heltallig m -kvantetall ville en bølgefunksjon $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta) e^{im\phi}$ bli diskontinuerlig i et halvplan som svarer til $\phi = 0$ ($y = 0, x > 0$), og altså *ikke* “bite seg selv i halen”.

5.2.e Egenverdiligningen $\hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1) Y$

er en større matematisk utfordring. Det er denne som bestemmer de kvantiserte verdiene for l , og de tilhørende funksjonene $\Theta_{lm}(\theta)$. Dette er forklart i detalj i boka. Her går vi gjennom hovedtrekkene i utledningen. Ved innsetting av $Y = \Theta(\theta) \exp(im\phi)$ benytter vi oss av at $\partial^2/\partial\phi^2$ gir en faktor $(im)^2 = -m^2$. Dessuten innfører vi forkortelsen $\cos \theta \equiv x$ (NB! x er *ikke* koordinaten x), slik at

$$\sin \theta = \sqrt{1-x^2} \quad \text{og} \quad dx = -\sin \theta d\theta.$$

Med omskrivingen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{df}{d\theta} &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\sin^2 \theta}{\sin \theta} \frac{df}{d\theta} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{df}{dx} \right] = (1-x^2) \frac{d^2 f}{dx^2} - 2x \frac{df}{dx} \end{aligned}$$

tar egenverdiligningen $\hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1) Y$ da formen

$$\left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta(x) = 0. \quad (\text{T5.20})$$

Her vet vi at m er heltallig, mens kvantetallet l foreløpig er å betrakte som ukjent, i likhet med de mulige løsningene $\Theta_{lm}(\theta)$ av denne ligningen.

For tilfellet $m = 0$ er dette en standard-ligning i anvendt matematikk. Den kalles **Legendres differensialligning**:

$$\left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) \right] P_l(x) = 0. \quad (\text{T5.21})$$

Løsningene $P_l(x)$ av denne er de såkalte Legendre-polynomene. Som forklart i boka kan disse finnes ved hjelp av rekkeutviklingsmetoden.

Med

$$\begin{aligned} \Theta &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n, & 2x\Theta' &= 2x \sum_{n=0}^{\infty} a_n n x^{n-1} \quad \text{og} \\ \Theta'' &= \sum_{n=2}^{\infty} a_n n(n-1) x^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+2} (n+2)(n+1) x^n \end{aligned}$$

finner vi at

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ a_{n+2} (n+2)(n+1) - a_n [n(n-1) + 2n - l(l+1)] \} x^n = 0.$$

For at denne skal være oppfylt for alle x må hver av parentesene $\{\dots\}$ være lik null. Dette gir rekursjonsformelen

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)} = \frac{(n-l)(n+l+1)}{(n+1)(n+2)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Vha denne kan vi uttrykke a_2, a_4 osv ved a_0 , og tilsvarende a_3, a_5 osv ved a_1 . Løsningen blir dermed en sum av to uendelige rekker, med hhvis like og odde potenser av x :

$$\begin{aligned} \Theta &= a_0 \left[1 + \frac{-l \cdot (l+1)}{2!} x^2 + \frac{-l(-l+2) \cdot (l+1)(l+3)}{4!} x^4 + \dots \right] \\ &\quad + a_1 \left[x + \frac{(-l+1) \cdot (l+2)}{3!} x^3 + \frac{(-l+1)(-l+3) \cdot (l+2)(l+4)}{5!} x^5 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Her er a_0 og a_1 to ubestemte koeffisienter.

Fra rekursjonsformelen ser vi at

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n}{n+2} \left(1 + \mathcal{O}(n^{-2}) \right).$$

Dette betyr at begge rekkene for store n går som

$$\sum_n \frac{1}{n} x^n \quad (\text{der } n \text{ er like eller odde}).$$

Rekkene divergerer derfor for $x = \pm 1$, som svarer til $\theta = 0$ og π . For å få en endelig og akseptabel egenfunksjon må vi derfor kreve at rekkene *bryter av*, slik

at løsningen blir et polynom. Fra formelen ovenfor (og rekursjonsformelen) ser vi at rekken med *like* potenser blir et polynom av grad l dersom l er et like heltall,

$$l = 0, 2, 4, \dots$$

Rekken med odde potenser bryter da ikke av. Derfor må koeffisienten a_1 settes lik null for like l . For *odde* l er det motsatt; her må a_0 settes lik null, og løsningen blir et polynom av grad l med bare odde potenser av x . Slik er det altså at kvantiseringen av den totale dreieimpulsen kommer inn i bildet, med heltallig **dreieimpulskvantetall** $l = 0, 1, 2, \dots$.

Disse polynomløsningene er entydig bestemt av rekursjonsformelen, på en normeringskonstant nær (a_0 eller a_1). Dersom løsningene normeres slik at verdien for $x = 1$ ($\theta = 0$) blir lik 1, kalles de **Legendre-polynomene**, og betegnes med $P_l(x) = P_l(\cos \theta)$. Vi har altså

$$P_l(1) = 1 \quad \text{og} \quad P_l(-x) = (-1)^l P_l(x), \quad (\text{T5.22})$$

hvor den siste formelen sier at pariteten er $(-1)^l$ (fordi potensene av $x = \cos \theta$ er enten like eller odde). De eksplisitte formlene for noen av disse polynomene er

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, & (\text{med } x = \cos \theta :) \\ P_1(x) &= x & = \cos \theta, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) & = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) & = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \quad \text{osv.} \end{aligned}$$

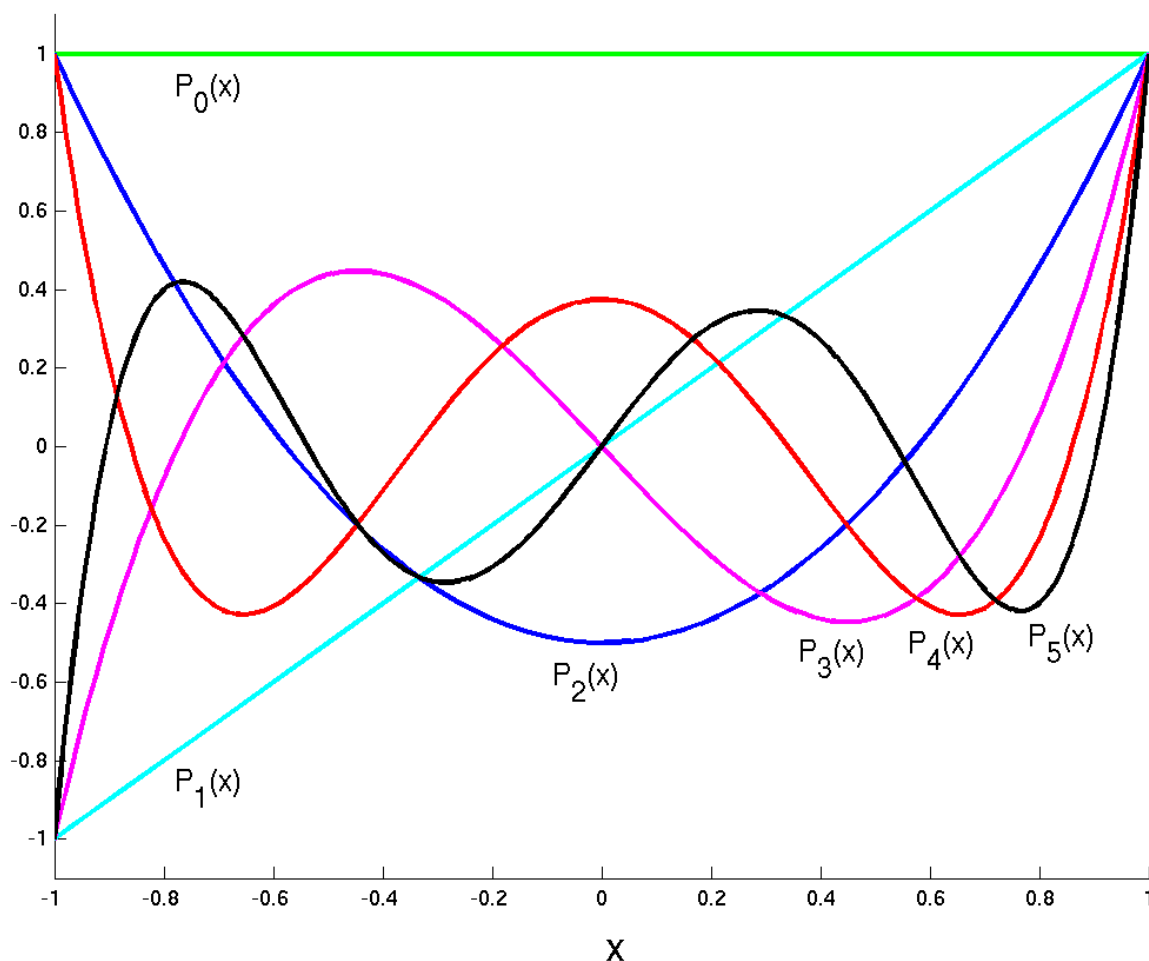
En nyttig formel for Legendre-polynomene er

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{Rodrigues' formel}) \quad (\text{T5.23})$$

Så for $m = 0$ har vi at

$$\Theta_{l0}(\theta) \propto P_l(\cos \theta). \quad (\text{T5.24})$$

Diagrammet nedenfor viser de seks første polynomene $P_0(x), \dots, P_6(x)$ som funksjoner av x . Her ser du at alle er lik 1 for $x = 1$, som svarer til $\theta = 0$, mens verdien for $x = -1$ ($\theta = \pi$) er $(-1)^l$.



Siden disse polynomene er vekselvis symmetriske eller antisymmetriske, kunne vi selvsagt ha nøyd oss med kurver for intervallet $0 < x < 1$. Side 95 i boka til Hemmer kan du se hvordan disse polynomene oppfører seg som funksjoner av θ (for $0 < \theta < \pi/2$).

En liten oppgave: a. I avsnitt 5.2.b fant vi at $Y = \cos \theta$ er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z med egenverdiene $\hbar^2 l(l+1) = 2\hbar^2$ og $\hbar m = 0$, dvs en løsning med kvantetallene $l = 1$ og $m = 0$. Kontrollér at Rodrigues' formel for $\Theta_{l0}(\theta) \propto P_l(\cos \theta)$ gir samme resultat. b. Bruk (T5.24) og (T5.23) til å finne den sfæriske harmoniske Y_{20} , på en normeringskonstant nær.

En liten oppgave: Kontrollér at Rodrigues' formel gir resultatet ovenfor for Legendre-polynomet $P_3(x)$. Bruk rekursjonsformelen ovenfor sammen med normeringsbetingelsen (T5.22) til å vise at

$$P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3).$$

For tilfellet $m \neq 0$ ser vi at differensialligningen (T5.20) avhenger bare av m^2 , dvs av $|m|$. Dette betyr at vi kan sette $\Theta_l^{-m} = \Theta_l^m$, og nøye oss med å se på tilfellet $m > 0$.

Som forklart i boka finner en da at de akseptable løsningene av denne differensialligningen er de såkalte **assosierte Legendre-funksjonene**;

$$\Theta_{lm}(\theta) = P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x), \quad (\text{T5.25})$$

der $x = \cos \theta$ og $(1-x^2)^{m/2} = \sin^m \theta$. Beviset kan du finne i boka, eller i vedlegget bakerst i dette Tillegget.

Siden høyeste potens i P_l er x^l , gir derivasjonen her et polynom av grad $l-m$, og null for $m > l$.² En kan altså konkludere med at differensialligningen gir løsninger for heltallige l som er $\geq |m|$, og omvendt at det magnetiske kvantetallet m for et gitt dreieimpulskvantetall l er begrenset til

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

Inklusive normeringsfaktorer blir resultatet for de sfæriske harmoniske

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (\text{T5.26})$$

der

$$\delta_m = \begin{cases} 1 & \text{for } m \leq 0, \\ (-1)^m & \text{for } m > 0 \end{cases}$$

er den mest brukte fortegnskonvensjonen. Nedenfor finner du eksplisitte formler for $l \leq 3$.

Som du ser er det ganske brysomt å vise i detalj hvordan en kommer fram til disse resultatene for vinkelfunksjonene. Men om det er vanskelig å skaffe seg full oversikt over utledningen, kan vi jo alltså kontrollere ved innsetting at funksjonene ovenfor virkelig oppfyller egenverdiligningene (T5.19), og vi kan også kontrollere normeringen (som ikke er vist) ved å integrere over hele vinkelrommet.

5.2.f Noen poenger verdt å merke seg

(i) Alle funksjonene Y_{lm} inneholder ved siden av faktorene $\exp(im\phi)$ og $\sin^{|m|} \theta$ det nevnte polynomet av grad $l-|m|$ i $x \equiv \cos \theta$.

(ii) De sfæriske harmoniske er paritetsegentilstander. Paritetsoperasjonen $\hat{\mathcal{P}}$ betyr **rominversjon**, dvs speiling om origo (jf figuren side 5):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}: \quad \mathbf{r} &\rightarrow -\mathbf{r}, \quad \text{dvs. } r \rightarrow r, \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta, \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi. \end{aligned} \quad (\text{T5.27})$$

Dette svarer til

$$\begin{aligned} x = \cos \theta &\rightarrow -\cos \theta = -x, \\ P_l(\cos \theta) &\rightarrow P_l(-\cos \theta) = (-1)^l P_l(\cos \theta), \\ P_l^{|m|}(\cos \theta) &\rightarrow (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta), \\ e^{im\phi} &\rightarrow (-1)^m e^{im\phi}. \end{aligned}$$

²Merk også at potensene av x i dette polynomet er like/odde når $l-m$ er like/odde. Dette betyr at $P_l^m(-x) = (-1)^{l-m} P_l^m(x)$.

Sfæriske harmoniske

	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	$Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

Dermed får Y_{lm} ganske enkelt pariteten $(-1)^l$:

$$\hat{\mathcal{P}} Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{T5.28})$$

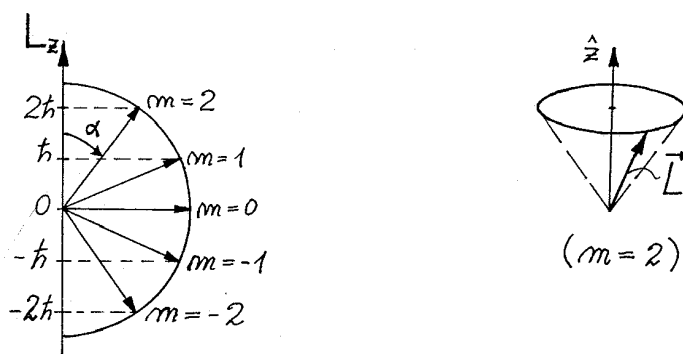
Disse symmetriegenskapene får en bruk for bl.a når en skal se på **hybridiserte orbitaler**.

(iii) Funksjonene Y_{lm} er ikke bare normerte, men også ortogonale, fordi de er egenfunksjoner med forskjellige egenverdier (husk regelen (2.26) i boka):

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{ortonormering}). \quad (\text{T5.29})$$

(iv) Når vi kom fram til at l ikke kan være mindre enn $|m|$, henger dette sammen med at $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ (selvsagt) ikke kan være mindre enn $|L_z| = \hbar |m|$. Som eksempel kan vi ta $l = 2$, som svarer til $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{6} \approx 2.45 \hbar$. Som illustrert i figuren, er de tillatte verdiene av L_z da $0, \pm \hbar$ og $\pm 2\hbar$. Hver av disse svarer til en veldefinert vinkel α mellom \mathbf{L} og z -aksen, gitt ved at

$$\cos \alpha = \frac{L_z}{|\mathbf{L}|} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} = \frac{m}{\sqrt{6}}, \quad (m = 2, 1, 0, -1, -2).$$



Den minste vinkelen har vi i dette eksemplet for $m = 2$, $\alpha = \arccos(2/\sqrt{6}) = 35.6^\circ$.³ I denne tilstanden Y_{22} er også

$$L_x^2 + L_y^2 = \mathbf{L}^2 - L_z^2 = 6\hbar^2 - (2\hbar)^2 = 2\hbar^2$$

skarpt definert. L_x og L_y , derimot, er ikke kompatible med L_z , og må derfor være uskarpe. Det er lett å vise at forventningsverdiene av begge disse er lik null:

$$\langle L_x \rangle_{Y_{22}} = \langle L_y \rangle_{Y_{22}} = 0.$$

Fra symmetrien kan vi også skjønne at forventningsverdiene av L_x^2 og L_y^2 må være like store, og siden summen av disse var lik $2\hbar^2$, har vi altså

$$\langle L_x^2 \rangle_{Y_{22}} = \langle L_y^2 \rangle_{Y_{22}} = \hbar^2.$$

Følgelig er usikkerhetene i tilstanden Y_{22}

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \hbar.$$

Denne situasjonen kan til en viss grad illustreres ved skissen til høyre i figuren ovenfor: $|\mathbf{L}|$ og L_z er skarpe. Det samme er $\sqrt{L_x^2 + L_y^2}$ (radien i sirkelen). L_x og L_y er uskarpe (lik null i middel), og da blir også retningen til \mathbf{L} uskarp. Dette svarer på en måte til at \mathbf{L} ligger på en kjegleflate.⁴

(v) De sfæriske harmoniske vinkelfunksjonene $Y_{lm}(\theta, \phi)$ danner et **fullstendig sett**; en vilkårlig funksjon av θ og ϕ kan utvikles slik:

$$g(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{T5.30})$$

Avhenger funksjonen bare av θ , får en bidrag bare for $m = 0$, dvs fra $Y_{l0} \propto P_l(\cos \theta)$:

$$g(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l P_l(\cos \theta). \quad (\text{T5.31})$$

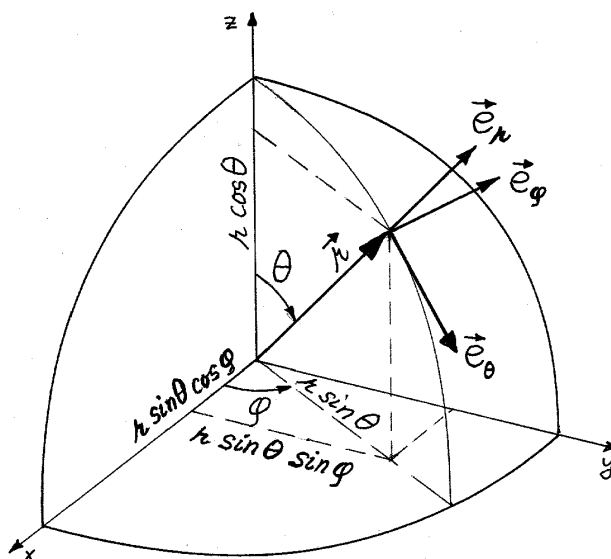
På grunn av denne fullstendigheten er dette funksjonssettet relevant i mange sammenhenger, ikke bare i kvantemekanikk.

En ørliten oppgave: Skriv $g(x) = x^3$ som en lineærkombinasjon av Legendrepolynomer $P_l(x)$. Svar: $x^3 = \frac{3}{5}P_1(x) + \frac{2}{5}P_3(x)$. Hvorfor vil en tilsvarende utvikling av x^7 inneholde bare $P_l(x)$ med odde l ?

³Vinkelen α kan ikke være lik null, for dette ville svare til en vektor \mathbf{L} med veldefinert retning, og *det* vet vi er umulig, fordi L_x, L_y og L_z ikke er kompatible, dvs ikke kan ha skarpe verdier samtidig.

⁴Men denne illustrasjonen har også en svakhet. Den kan få oss til å tro at *retningen* til \mathbf{L} er en observabel. *Det* er den ikke, fordi L_x, L_y og L_z ikke er kompatible.

5.2.g Vedlegg om kulekoordinater etc (Boka side 91)



Figuren viser hvordan vi kan lese ut sammenhengene mellom kulekoordinatene r, θ, ϕ og de kartesiske koordinatene x, y, z :⁵

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \theta \sin \phi & \cos \theta &= z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ z &= r \cos \theta & \tan \phi &= y/x \end{aligned}$$

$$(0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi).$$

Fra figuren er det også lett å se at infinitesimale endringer $dr, d\theta, d\phi$ av r, θ, ϕ svarer til en endring av vektoren \mathbf{r} gitt ved

$$d\mathbf{r} = \hat{\mathbf{e}}_r dr + \hat{\mathbf{e}}_\theta r d\theta + \hat{\mathbf{e}}_\phi r \sin \theta d\phi.$$

Integrasjon i kulekoordinater

Da de tre enhetsvektorene $\hat{\mathbf{e}}_r, \hat{\mathbf{e}}_\theta$ og $\hat{\mathbf{e}}_\phi$ er ortonormale, kan en innse at volumelementet kan skrives på formen

$$d^3r \equiv dV = dr \cdot r d\theta \cdot r \sin \theta d\phi = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi.$$

Integrasjon over hele rommet svarer til at r går fra 0 til ∞ , θ fra 0 til π , og ϕ fra 0 til 2π . For en kulesymmetrisk integrand forenkler dette seg til

$$\begin{aligned} \int f(r) d^3r &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty f(r) \cdot r^2 dr & [\sin \theta d\theta = -d(\cos \theta)] \\ &= 2\pi \int_{\cos \theta = -1}^{\cos \theta = 1} d(\cos \theta) \int_0^\infty f(r) r^2 dr \\ &= \int_0^\infty f(r) \cdot 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

⁵I figuren ovenfor er vinkelen θ mellom \mathbf{r} og z -aksen den såkalte **polar-vinkelen**. Vinkelen ϕ mellom $\mathbf{r}\hat{\mathbf{z}}$ -planet og xz -planet er den såkalte **asimut-vinkelen**. I matematikk har dere antakelig brukt en annen notasjon.

Merk at $4\pi r^2 dr$ er volumet av et kuleskall med radius r og tykkelse dr .

En ørliten oppgave: Beregn volumet av en 8-dels kule ved en tilsvarende integrasjon. (La den ligge i første oktant, hvor x , y og z alle er positive, og bruk de relevante integrasjonsgrensene for vinklene.)

Gradientoperatoren i kulekoordinater

For en funksjon $f(\mathbf{r})$ svarer den infinitesimale endringen $d\mathbf{r}$ (se ovenfor) til en infinitesimal endring av funksjonen, gitt ved skalarproduktet mellom $d\mathbf{r}$ og gradienten av funksjonen:

$$\begin{aligned} df &= f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) - f(\mathbf{r}) = \nabla f \cdot d\mathbf{r} \\ &= \{\hat{\mathbf{e}}_r(\nabla f)_r + \hat{\mathbf{e}}_\theta(\nabla f)_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\phi(\nabla f)_\phi\} \cdot \{\hat{\mathbf{e}}_r dr + \hat{\mathbf{e}}_\theta r d\theta + \hat{\mathbf{e}}_\phi r \sin \theta d\phi\} \\ &= (\nabla f)_r dr + (\nabla f)_\theta r d\theta + (\nabla f)_\phi r \sin \theta d\phi. \end{aligned}$$

Ved å sammenligne med

$$df = \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \phi} d\phi$$

finner vi at komponentene av gradienten av f i kulekoordinater er gitt ved

$$(\nabla f)_r = \frac{\partial f}{\partial r}, \quad (\nabla f)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta}, \quad (\nabla f)_\phi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \phi}.$$

Gradientoperatoren er altså (se også Rottmann)

$$\nabla = \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Dreieimpulsoperatoren i kulekoordinater blir etter dette

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}} &= \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \end{aligned}$$

$$\text{idet} \quad \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0, \quad \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_\theta = \hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_\phi = -\hat{\mathbf{e}}_\theta.$$

Det viktige her er å merke seg at dreieimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{L}}$ inneholder derivasjon bare med hensyn på vinklene θ og ϕ . Dette innebærer eksempelvis at en kulesymmetrisk funksjon $f(r)$ er en egenfunksjon til dreieimpulsoperatoren med egenverdi lik null. Da er funksjonen $f(r)$ også en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ med egenverdi lik null. En rent r -avhengig (dvs vinkeluavhengig) bølgefunksjon beskriver altså en tilstand med null dreieimpuls.

\hat{L}_x , \hat{L}_y og \hat{L}_z i kulekoordinater

Ved å fundere litt over figuren ovenfor kan en overbevise seg om at

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_r &= \hat{\mathbf{e}}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{\mathbf{e}}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{\mathbf{e}}_z \cos \theta, \\ \hat{\mathbf{e}}_\theta &= (\hat{\mathbf{e}}_x \cos \phi + \hat{\mathbf{e}}_y \sin \phi) \cos \theta - \hat{\mathbf{e}}_z \sin \theta, \\ \hat{\mathbf{e}}_\phi &= -\hat{\mathbf{e}}_x \sin \phi + \hat{\mathbf{e}}_y \cos \phi. \end{aligned}$$

Ved hjelp av de to siste og uttrykket ovenfor for $\hat{\mathbf{L}}$ er det lett å vise at de kartesiske komponentene av dreieimpulsoperatoren uttrykt i kulekoordinater er

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}$$

Den siste er det fornuftig å innprente.

$\hat{\mathbf{L}}^2$ i kulekoordinater. Laplace-operatoren

Ved å kvadrere uttrykket for $\hat{\mathbf{L}}$ i kulekoordinater har vi

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Her er det viktig å være klar over $\hat{\mathbf{e}}_\theta$ endrer seg både med θ og ϕ ; en kan vise at

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{e}}_\theta}{\partial \theta} = -\hat{\mathbf{e}}_r, \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{e}}_\theta}{\partial \phi} = \hat{\mathbf{e}}_\phi \cos \theta,$$

mens $\hat{\mathbf{e}}_\phi$ er uavhengig av θ :

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{e}}_\phi}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial \hat{\mathbf{e}}_\phi}{\partial \phi} = -\hat{\mathbf{e}}_r \sin \theta - \hat{\mathbf{e}}_\theta \cos \theta.$$

Ved å sette inn i uttrykket ovenfor kommer en fram til uttrykket for $\hat{\mathbf{L}}^2$ i kulekoordinater,

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

men denne utledningen er vel ikke enklere enn den som er skissert i boka.

Ved å sammenligne med Laplace-operatoren i kulekoordinater,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right),$$

ser vi at vinkeldelen av ∇^2 kan uttrykkes ved $\hat{\mathbf{L}}^2$:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}.$$

Ved hjelp av denne finner vi et praktisk uttrykk for Hamilton-operatoren:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r).$$

(Her har vi antatt at potensialet er kulesymmetrisk.)

5.3 Stiv rotator

(Hemmer 5.5, B&J 6.4)

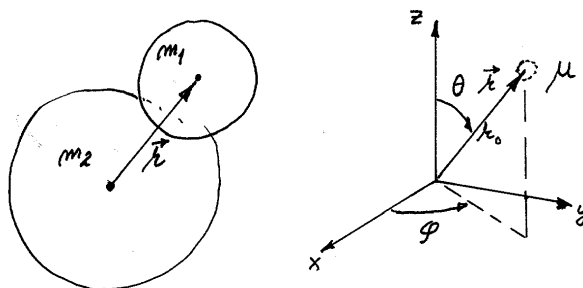
5.3.a Hva er en stiv rotator

La oss betrakte en partikkel med masse μ som er tvunget til å bevege seg i *to* dimensjoner, på overflaten av en kule med radius r_0 . Vi kan forestille oss at partikkelen er festet til den ene enden av en vektløs stang med lengde r_0 , og at den andre enden av stanga er festet i origo. Dette er bakgrunnen for å kalle dette for en **stiv rotator**. Vi bruker også ofte betegnelsen *fri* rotator, for å understreke at partikkelen beveger seg fritt på kuleflaten; det virker ingen krefter parallelt med denne.

Et to-atomig molekyl kan forenklet betraktes som en slik stiv rotator, der μ står for den **reduserte massen** for de to atomene,⁶

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

$|\mathbf{r}| = r_0$ er (likevekts-)avstanden mellom de to atomkjernene, og vinklene θ og ϕ angir orienteringen til avstandsvektoren \mathbf{r} mellom de to kjernene.



5.3.b Energieigenverdier og egenfunksjoner

For den stive rotatoren er det ingen radiell bevegelse, bare rotasjon; $\mathbf{p} = \mathbf{p}_\perp$ ($\perp \mathbf{r}$). Med $|\mathbf{L}| = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}_\perp| = r_0 p_\perp$ representeres (den kinetiske) energien da klassisk av uttrykket

$$E = K = \frac{p_\perp^2}{2\mu} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r_0^2} \equiv \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \quad (I = \mu r_0^2 = \text{treghetsmomentet}),$$

og den tilhørende Hamilton-operatoren er

$$\widehat{H} = \widehat{K} = \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r_0^2} = \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2I}, \quad (\text{T5.32})$$

Her er det ingen potensiell energi inne i bildet, siden det som nevnt ikke virker noen krefter langs kuleflaten. Så Hamilton-operatoren reduserer seg ganske enkelt til vinkeldelen (\widehat{K}_L) av den kinetiske energioperatoren i (T5.16).

⁶Ved å betrakte det toatomige molekylet som en stiv rotator neglisjerer vi bl.a vibrasjons-frihetsgraden. (Jf diskusjonen i Tillegg 3.)

En partikkel som beveger seg på en endelig flate, vil generelt få en kvantisert energi. Og med den spesielle kuleformen kan vi konstatere at energiegenverdiene ganske enkelt er bestemt av egenverdiene til $\hat{\mathbf{L}}^2$:

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (\text{T5.33})$$

Hvert av disse nivåene er degenerert, med $g_l = 2l + 1$ uavhengige tilstander. Som egenfunksjoner for en gitt energi er det mest nærliggende å velge de sfæriske harmoniske

$$\psi_{lm} = Y_{lm}(\theta, \phi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (\text{T5.34})$$

men lineærkombinasjoner av disse kan også være aktuelle.

Merk at posisjonen (r_0, θ, ϕ) til partikkelen på kuleflata (alternativt retningsvektoren

$$\hat{\mathbf{r}} \equiv \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \hat{\mathbf{e}}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{\mathbf{e}}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{\mathbf{e}}_z \cos \theta$$

fra kjerne 2 til kjerne 1) bestemmes entydig av vinklene θ og ϕ . Merk også at $|Y(\theta, \phi)|^2$ nå gir sannsynlighetstettheten pr romvinkelenhet, slik at $|Y(\theta, \phi)|^2 d\Omega$ er sannsynligheten for å finne partikkelen innenfor romvinkelen $d\Omega$. Normeringsbetingelsen

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta |Y(\theta, \phi)|^2 \equiv \int |Y(\theta, \phi)|^2 d\Omega = 1$$

svarer til at sannsynligheten for å finne partikkelen et eller annet sted på kuleflata er lik 1, eller alternativt at retningsvektoren fra kjerne 2 til kjerne 1 må peke et eller annet sted.⁷

En liten oppgave: Hva er sannsynligheten pr *flate-enhet* på kuleflata (som har radius r_0)?

5.3.c Strålingsoverganger. Rotasjonsspektra

Når et slikt to-atomig molekyl utveksler energi med omgivelsene, så kan det bl.a. skje via absorpsjon eller emisjon av fotoner. Det kan vises at overganger mellom tilstander av typen (T5.34) nesten alltid respekterer **utvalgsregelen**

$$\Delta l = \pm 1, \quad (\text{T5.35})$$

dvs at l svært sjelden endres med mer (eller mindre) enn ± 1 . Dette innebærer at de utvekslede fotonene får energier gitt av

$$\Delta E_l \equiv E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{I} l, \quad l = 1, 2, \dots \quad (\text{T5.36})$$

Disse energibeløpene er typisk av størrelsesorden $10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$, og svarer til fotoner i det infrarøde området. De emitterte fotonene vil altså gi et frekvensspektrum med ekvidistante linjer, et såkalt **rotasjonsspektrum**.

⁷Fra (T5.28) kan vi merke oss at sannsynlighetstettheten $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ alltid blir *symmetrisk* med hensyn på speiling om origo. Dette betyr bl.a at sannsynligheten for å finne partikkelen på en gitt halvdel av kuleflata er 50 prosent når rotatoren er i en tilstand beskrevet ved en av funksjonene Y_{lm} . Det samme gjelder åpenbart for en lineærkombinasjon av disse for fastholdt l , dvs for en vilkårlig energiegenfunksjon for rotatoren.

Eksperimenter viser god overensstemmelse med denne enkle teorien, når en måler emisjonsspektrene fra to-atomige gasser ved moderate temperaturer. (Se Hemmer side 99.) Dette burde kanskje overraske, — for ved å regne de to atomene som punktpartikler med konstant avstand r_0 har vi egentlig forenklet nokså brutalt, og bl.a. sett bort fra følgende:

(1) **Vibrasjon.** Avstanden mellom de to kjernene kan i virkeligheten oscillere omkring (den klassiske) likevektsavstanden r_0 . For små utsving svarer dette til en endimensjonal *harmonisk* oscillasjon, slik vi diskuterte i Tillegg 3. Avstanden $\hbar\omega$ mellom energinivåene for slike ”oscillatorer” er typisk av størrelsesorden 0.1 eV , altså mye større enn de energibeløpene ($10^{-4} - 10^{-3}\text{ eV}$) som trengs for å eksitere rotasjonsfrihetsgradene. I statistisk fysikk lærer en at sannsynligheten for å finne et molekyl i en eksitert vibrasjonstilstand er neglisjerbar når temperaturen er så lav at $k_B T \ll \hbar\omega$, dvs. når

$$T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B} \sim \frac{0.1\text{ eV}}{8.6 \cdot 10^{-5}\text{ eV/K}} \sim 10^3\text{ K}.$$

(Her er $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5}\text{ eV/K}$ Boltzmanns konstant). Ved lave temperaturer har en altså praktisk talt ingen eksitasjon av vibrasjonsfrihetsgraden. På denne måten blir systemet effektivt sett todimensjonalt, med r_0 lik likevektsavstanden mellom de to kjernene.⁸

(2) **Rotasjon omkring aksene gjennom de to kjernene.** Et stivt legeme har egentlig *tre* rotasjonsfrihetsgrader. I tillegg til de to vi har tatt hensyn til med den ”punkt-formede” stive rotatoren, kan molekylet også rotere omkring aksene gjennom de to kjernene. Grunnen til at denne frihetsgraden ikke eksiteres ved lave temperaturer er at treghetsmomentene for elektronene med hensyn på denne aksene er veldig små (av størrelsesorden en titusendel av det treghetsmomentet vi brukte i lign. (T5.33)), slik at eksitasjonsenergien for denne ”elektroniske” frihetsgraden blir av størrelsesorden eV . (Jfr. hydrogenatomet, hvor det koster 10.2 eV å eksitere elektronet fra grunntilstanden til ”rotasjons-tilstanden” $2p$, med $l = 1$). For kjernene er treghetsmomentene enda mindre.

Dette er grunnen til at den enkle modellen vår fungerer så bra ved moderate temperaturer. Ved høyere temperaturer finner en spektra som svarer til at både vibrasjons- og rotasjonsfrihetsgrader er eksitert.

5.3.d Kommentarer

(i) *Fysisk* kan vi preparere tilstander med veldefinert $|\mathbf{L}|^2$ og L_z for rotatoren ved å måle disse observablene. Målepostulatet sier da at vi er nødt til å få ett av de mulige egenverdi-parene $\hbar^2 l(l+1)$ og $\hbar m$, og at målingen vil etterlate rotatoren i ”tilstanden” Y_{lm} .

(ii) Samtidig er det slik at systemet vårt har en underliggende kulesymmetri (enten det er rotatoren, et hydrogenatom eller et annet system beskrevet ved et potensial $V(r)$): Det er ingen spesiell retning som peker seg ut. *Fysisk* er det derfor ingen ting spesielt ved z -aksen. Vi kunne like godt ha målt en annen komponent av \mathbf{L} sammen med $|\mathbf{L}|$, f.eks. L_x , eller for den saks skyld en vilkårlig komponent $\mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{n}}$. Fra symmetrien skjønner vi at de simultane egentilstandene som systemet havner i etter en slik måling vil få samme ”utseende” sett fra

⁸Merk at ved romtemperatur, $T \sim 300\text{ K}$, er $k_B T (= 0.025\text{ eV})$ mye større enn det beløpet som trengs for å eksitere rotasjonsfrihetsgraden ($10^{-4} - 10^{-3}\text{ eV}$). I statistisk mekanikk lærer en at den gjennomsnittlige rotasjonsenergien E_l under slike forhold er lik $k_B T$. Dette innebærer at f.eks. luftmolekyler ved romtemperatur vil ha gjennomsnittlige dreieimpulskvantetall $l \sim 10$.

den nye “måle-aksen” $\hat{\mathbf{n}}$, som Y_{lm} har sett fra $\hat{\mathbf{z}}$. Eksempler er vinkelfunksjonene

$$p_x \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad \text{og} \quad p_y \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \quad (\text{T5.37})$$

som har samme “utseende” sett fra hhvis $\hat{\mathbf{x}}$ - og $\hat{\mathbf{y}}$ -aksene som

$$p_z \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = Y_{10}(\theta, \phi)$$

har sett fra $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. Tilsvarende har

$$p_{\hat{\mathbf{n}}} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta_{nr} \quad (\text{T5.38})$$

samme utseende sett fra $\hat{\mathbf{n}}$ -aksen.

(iii) Alle disse er p -tilstander ($l = 1$), og fra (T5.30) følger det da at de må være lineærkombinasjoner av settet Y_{1m} , $m = 0, \pm 1$. Dette gjelder både for

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1,-1}) = -\sqrt{2} \Re(Y_{11}) \quad \text{og} \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}) = -\sqrt{2} \Im(Y_{11}),$$

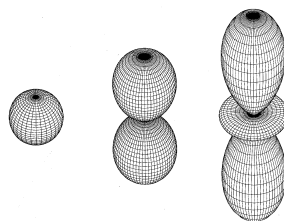
og det gjelder også for

$$p_{\hat{\mathbf{n}}} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}}{r} = n_x p_x + n_y p_y + n_z p_z = \dots$$

Moral: Valget av $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen som “kvantiseringsakse” og det resulterende settet Y_{lm} er ikke unike, men dette utgjør ingen begrensning; alle mulige interessante vinkelfunksjoner kan utvikles i Y_{lm} , pga av fullstendigheten til dette settet.⁹

(iv) I kjemien lærer vi at retningsbestemte bindinger og **hybridiserte orbitaler** er viktige for **strukturen** til molekyler. Vinkelfunksjoner av typen ovenfor er viktige når vi skal diskutere slike orbitaler.

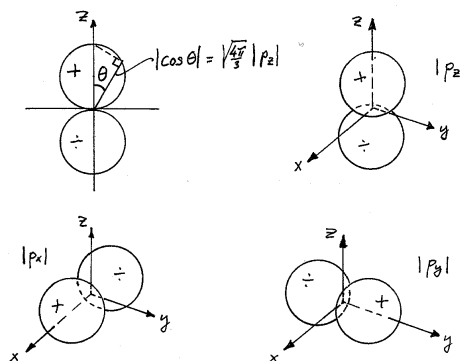
(v) Da sannsynlighetsfordelingene $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ er uavhengige av asimutvinkelen ϕ , dvs rotasjonssymmetriske mhp $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen, kan de illustreres vha **polardiagrammer**, der størrelsen av $|Y_{lm}|^2$ som funksjon av θ avsettes langs en linje i retningen θ . Se boka side 98, som gir slike polardiagrammer for $l = 0, 1, 2$. For å synliggjøre rotasjonssymmetrien kan vi tenke oss disse polardiagrammene rotert omkring $\hat{\mathbf{z}}$ -aksen. Vi får da “tredimensjonale polardiagrammer”, der hver av kurvene i boka lager en flate. For $|Y_{00}|^2$, f.eks, blir denne en kuleflate med radius $1/4\pi$. Figuren nedenfor viser perspektivskisser av slike tredimensjonale “diagrammer” for $|Y_{00}|^2$, $|p_z|^2 = |Y_{10}|^2 = \cos^2 \theta \cdot 3/4\pi$, samt $|Y_{20}|^2 = (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \cdot 5/16\pi$.



⁹Ved å superponere mange slike vinkelfunksjoner med høye kvantetall er det mulig å beskrive en “bølgepakke” med liten utstrekning i vinkelrommet. Dette må til dersom vi f.eks ønsker å beskrive en rotator med noenlunde veldefinert “retning” θ, ϕ for et gitt tidspunkt.

Ved å rotere skissen for $|p_z|^2$ 90 grader om y -aksen (x -aksen) kan du finne tilsvarende diagrammer for $|p_x|^2$ ($|p_y|^2$).

For de reelle funksjonene p_x , p_y og p_z kan det også være instruktivt å lage polardiagrammer for selve funksjonene (ikke bare kvadratene som nevnt ovenfor). Siden disse kan være både positive og negative, velger vi å vise absoluttverdiene $|p_x|$, $|p_y|$ og $|p_z|$. Figuren nedenfor viser det todimensjonale polardiagrammet for $\sqrt{4\pi/3}|p_z| = |\cos \theta|$ (som ganske enkelt består av to sirkler som tangerer hverandre), samt de tilsvarende tredimensjonale diagrammene, som er rotasjonssymmetriske med hensyn på hhvis x -, y - og z -aksen. Fortegnene angir hvor funksjonene p_x osv er positive eller negative. Disse fortegnene forteller samtidig at disse funksjonene har paritet -1 , dvs er antisymmetriske under speilingen om origo.



p -tilstanden $p_{\hat{n}}$ nevnt ovenfor er av samme type, med enhetsvektoren \hat{n} som symmetriakse. Disse vinkelfordelingene er relevante bl.a når en skal diskutere hybridiserte orbitaler.

(vi) Degenerasjonen i dette problemet, det at vi har $g_l = 2l + 1$ tilstander med samme energi, skyldes kulesymmetrien. Vi har en *fri* rotator, der det ikke virker noen krefter langs kuleflaten, som kunne gjøre spesielle vinkler attraktive. Denne degenerasjonen, hvor energinivåene er uavhengige av m -kvantetallet, finner vi igjen i alle kulesymmetriske potensialer.

En liten oppgave: Anta at den stive rotatoren er preparert i tilstanden

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1,-1}),$$

og at energien E og z -komponenten L_z av dreieimpulsen måles. Finn de mulige måleresultatene og sannsynlighetene for disse. Hva kan du si om tilstanden til rotatoren etter en slik måling?

Svar: $E = E_1 = \hbar^2/(\mu r_0^2)$ med sannsynlighet 1. $L_z = \pm \hbar$ med 50 % sannsynlighet for hvert av disse resultatene. Etter målingen av $L_z = \pm \hbar$ er tilstanden $Y_{1,\pm 1}$.

En liten utfordring: Anta at rotatoren befinner seg i tilstanden $Y = C \sin \theta$.

1. Vis at $C = \sqrt{3/8\pi}$ gir en normert tilstand.

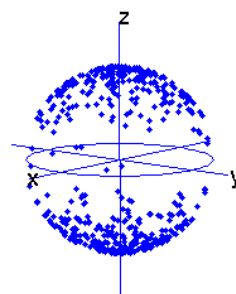
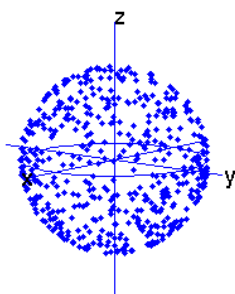
2. Vis at denne tilstanden er en egenfunksjon til \hat{L}_z .

3. Anta at vi måler L_z og energien når rotatoren er i tilstanden Y . Hva blir måleresultatet for L_z ? Ifølge avsnitt 2.5 i Tillegg 2 er sannsynlighetsamplituden for at disse målingene etterlater rotatoren i en gitt tilstand Y_{etter} gitt ved projeksjonen av tilstanden *før* målingen på tilstanden *etter*, $\langle Y_{\text{etter}}, Y \rangle$. Hvorfor kan

energimålingen ikke gi energien E_1 (1. eksiterte nivå)? [Hint: Se på paritetene til Y og de aktuelle slutt-tilstandene.]

4. Finn sannsynligheten for å måle grunntilstandsenergien E_0 (og etterlate rotatoren i grunntilstanden.) [Svar: 0.9253.]

La oss avslutte dette avsnittet med å simulere et stort antall N posisjonsmålinger for partikkelen på kuleflata. For grunntilstanden Y_{00} , med sannsynlighetstettheten $|Y_{00}|^2 = 1/4\pi$ i vinkelrommet, vil disse posisjonene fordele seg tilnærmet jevnt over hele kuleflata. Dette er illustrert for $N = 500$ i figuren til venstre nedenfor. Figuren til høyre viser en tilsvarende fordeling for p_z -tilstanden Y_{10} . Her er tettheten som du ser størst i “pol-områdene” og mest glissen nær “ekvator”. Matlab-programmet “rotator.m” som er brukt er lagt ut på hjemmesiden. Prøv å kjøre det, og benytt deg av muligheten for å se fordelingene fra varierende vinkler.



5.4 Bevegelse i kulesymmetrisk potensial. Radialligningen

(Hemmer 5.6, B&J 7.2, Griffiths 4.1.)

Når vi åpner opp for bevegelse også i radialretningen, i et kulesymmetrisk potensial $V(r)$, kan vi vende tilbake til Hamilton-operatoren (T5.16), på formen ¹⁰

$$\widehat{H} = \widehat{K} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r). \quad (\text{T5.39})$$

Her er altså det første leddet på høyresiden radialdelen \widehat{K}_r av operatoren \widehat{K} for den kinetiske energien. Legg merke til at vinkeldelen, $\widehat{K}_L = \widehat{\mathbf{L}}^2/(2mr^2)$, har samme form som for rotatoren.

Da vinkelderivasjonene i $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og $\widehat{\mathbf{L}}$ kommuterer både med $\partial/\partial r$ og de r -avhengige faktorene, danner \widehat{H} , $\widehat{\mathbf{L}}^2$ og \widehat{L}_z som nevnt et sett av kommuterende operatorer. De simultane egenfunksjonene til disse operatorene må være proporsjonale med både $e^{im\phi}$ og $\Theta_{lm}(\theta)$, dvs med $Y_{lm} = \Theta_{lm}(\theta)e^{im\phi}$:

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{El}(r)\Theta_{lm}(\theta)e^{im\phi}. \quad (\text{T5.40})$$

Her merker vi oss at det har lyktes å faktorisere avhengigheten av de tre variablene r , θ og ϕ . Det er også et poeng at vinkelfunksjonene er uavhengige av hvilket potensial $V(r)$ det er snakk om. De samme vinkelfunksjonene opptrer for alle kulesymmetriske problemstillinger.

Radialfunksjonen $R(r)$, derimot, avhenger av potensialet. Ved innsetting i den tidsuavhengige Schrödingerligningen $\widehat{H}\psi = E\psi$ legger vi merke til at $\widehat{\mathbf{L}}^2$ anvendt på vinkelfunksjonen Y_{lm} gir faktoren $\hbar^2 l(l+1)$. Alle leddene i ligningen blir dermed proporsjonale med Y_{lm} , og vi sitter igjen med en andreordens differensialligning for radialfunksjonen, **radialligningen**

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0. \quad (\text{T5.41})$$

Som vi skal se, bestemmer denne ligningen de tillatte energieigenverdiene E og de tilhørende radialfunksjonene $R_{El}(r)$. Merk at m -kvantetallet ikke inngår. Energinivåene vil derfor være uavhengige av dette kvantetallet; vi har alltid såkalt m -degenerasjon for kulesymmetriske potensialer.

Her bør du nå lese gjennom avsnitt 5.6 i boka. Her er det, som du ser, et vesentlig poeng at det lønner seg å innføre funksjonen $u(r) = rR(r)$ istedenfor den egentlige radialfunksjonen $R(r)$. Substitusjonen

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u(r)}{r}Y_{lm}, \quad \frac{dR}{dr} = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2}, \quad \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3}$$

gir nemlig en radialligning for funksjonen $u(r)$ som har samme form som den endimensjonale tidsuavhengige Schrödingerligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x).$$

¹⁰Her tar vi sjansen på å bruke det gamle symbolet m for massen, selv om m også brukes for det magnetiske kvantetallet.

Denne “endimensjonale” radialligningen for funksjonen $u(r)$ ser slik ut:

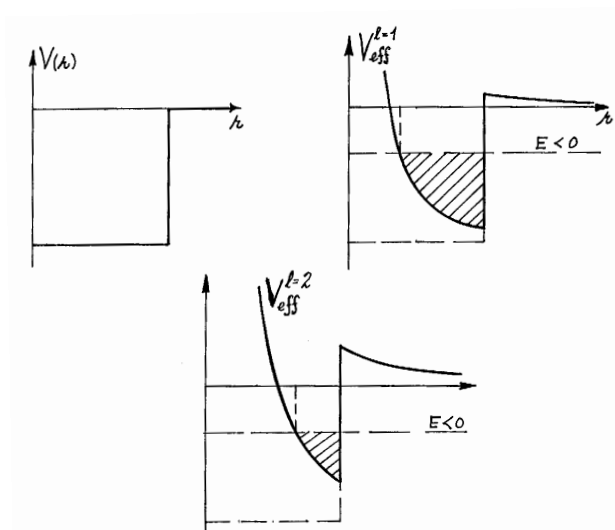
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r). \quad (\text{T5.42})$$

Her er

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

summen av det virkelige potensialet $V(r)$ og det l -avhengige **sentrifugal-leddet** $l(l+1)\hbar^2/2mr^2$. For en partikkel med dreieimpuls $|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ ser vi at dette leddet sett fra et “endimensjonalt synspunkt” fungerer som et (fiktivt) frastøtende potensial proporsjonalt med $1/r^2$ og med $l(l+1)\hbar^2$. Det vil derfor gjøre området nær origo mindre tilgjengelig jo større l er.

Den store fordelen med denne radialligningen for $u(r) = rR(r)$ på endimensjonal form er at vi kan resonnerer akkurat slik vi er vant med fra endimensjonale problemstillinger, når det gjelder krumning, klassiske vendepunkter (vende-radier blir det her), klassisk tillatte og forbudte områder, nullpunkter, osv.



Figuren viser de effektive potensialene for $l = 1$ og $l = 2$ når det virkelige potensialet er et kuleformet brønnpotensial. Generelt må vi ha en “brønn” i en eller annen fasong dersom det skal eksistere bundne tilstander. Figuren illustrerer at den “effektive” brønnen blir *grunnere* jo større dreieimpulsen (l) er. Fra disse skissene er det vel åpenbart at grunntilstanden for et potensial $V(r)$ generelt vil være en såkalt s -tilstand, dvs en tilstand med $l = 0$, fordi den “effektive” brønnen for $l = 0$ er dypest. Grunntilstandene for hydrogenatomet og den isotrope tredimensjonale oscillatoren er eksempler på dette.

For en gitt l -verdi, dvs for et gitt effektivt potensial $V_{\text{eff}}^l(r)$, kan vi vente å finne flere radialfunksjoner $u(r)$ som svarer til bundne tilstander, forutsatt at den effektive brønnen er stor nok. Tilstanden med lavest energi av disse vil være fri for nullpunkter (når vi ser bort fra nullpunktet i origo), dvs ha minst mulig krumning og derfor minst mulig radiell kinetisk energi. For de andre tilstandene vil energien være strengt stigende med antall nullpunkter,

som vi gjerne kaller det **radielle kvantetallet** (n_r). For en gitt l finner vi derfor et sett tilstander med energier $E_{n_r, l}$:

$$E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} < E_{3l} < E_{4l} \dots$$

Moralen er at energieigenverdiene for et kulesymmetrisk potensial normalt avhenger både av l og det radielle kvantetallet n_r , som gir antall nullpunkter i radialfunksjonen, men ikke av det magnetiske kvantetallet m , som ikke inngår i radialligningen. Degenerasjonsgraden for et slikt energinivå blir da lik antallet m -verdier, $g_l = 2l + 1$. Denne degenerasjonsgraden er karakteristisk for kulesymmetrien. For Coulomb-potensialet ($\propto 1/r$) skjer det noe spesielt. Energiene viser seg å avhenge bare av summen av kvantetallene l og n_r . Dette betyr at flere l -verdier gir samme energi, slik at degenerasjonsgraden blir større. Mer om dette senere.

Dersom $V(r)$ går mot null for store r (i likhet med sentrifugalledet), må bundne tilstander ha $E < 0$. For store r er da $u'' \approx -(2mE/\hbar^2)u \equiv \kappa^2 u$, og det følger at den asymptotiske oppførselen for store r er gitt ved $u \propto e^{\pm \kappa r}$. Her er bare den eksponensielt avtagende løsningen akseptabel for en egenfunksjon. Vi har altså ¹¹

$$u(r) \propto e^{-\kappa r}, \quad \kappa \equiv \sqrt{-2mE/\hbar^2} \quad (r \rightarrow \infty). \quad (\text{T5.43})$$

For *positive* energier, $E > 0$, finner vi et kontinuerlig spektrum av *ubundne* tilstander. For store r er da $u'' \approx -(2mE/\hbar^2)u \equiv -k^2 u$, og det følger at den asymptotiske oppførselen for store r da er gitt ved $u(r) \sim \sin(kr + \alpha_l)$. Slike løsninger er relevante når en skal regne på *spredning* mot et potensial $V(r)$.

Uten å spesifisere potensialet kan vi også si noe om oppførselen til radialfunksjonene $u_l(r)$ for *små* r . Når potensialet $V(r)$ er mindre singulært enn $1/r^2$ (dvs eventuelt går langsommere mot uendelig enn $1/r^2$), vil (for $l > 0$) sentrifugal-leddet dominere over de andre leddene i differensialligningen for små r , slik at

$$\frac{d^2 u}{dr^2} \simeq \frac{l(l+1)}{r^2} u \quad (r \rightarrow 0).$$

Ved å sette $u(r) = c_0 r^s + c_1 r^{s+1} + \dots$ kan vi bestemme eksponenten s i den dominerende potensen for små r . Innsetting gir de to løsningene $s = l + 1$ og $s = -l$. Den siste gir en ikke-normerbar bølgefunksjon ($\int |\psi|^2 d^3 r = \int_0^\infty [u(r)]^2 dr$ eksisterer ikke) og er altså ikke akseptabel. Følgelig er den dominerende potensen i $u(r)$ for små r gitt ved

$$u_l(r) \simeq c_0 r^{l+1} \quad \text{dvs} \quad R_l(r) \simeq c_0 r^l \quad (r \rightarrow 0). \quad (\text{T5.44})$$

Dette argumentet, som holder både for bundne og ubundne tilstander, forutsetter at $l \geq 1$, men det kan vises at resultatet holder også for $l = 0$: ¹²

$$u_{l=0}(r) \simeq c_0 r^1 = c_0 r, \quad \text{dvs} \quad R_{l=0} \simeq c_0 \quad (r \rightarrow 0).$$

Faktoren r^{l+1} innebærer at bølgefunksjonen for små r blir mer undertrykt jo større l er. Dette er noe vi kan forstå (kvalitativt) ut fra diagrammet ovenfor: Vi ser at de effektive potensialene gjør området for små r mer og mer "forbudt" jo større l er.

¹¹For grunntilstanden for Coulomb-potensialet, $\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0)$, er fasiten $u \propto r \exp(-\kappa r)$. Generelt viser det seg at løsningene u_l for Coulomb-potensialet går som eksponensialfunksjonen multiplisert med et polynom der den dominerende potensen for store r er r^n , der n er hovedkvantetallet. Asymptotisk har vi altså

$$u_l(r) \simeq C r^n e^{-\kappa r} \quad (r \rightarrow \infty).$$

¹²Grunntilstanden $\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0)$ for hydrogenatomet gir et eksempel på denne oppførselen.

En liten oppgave: For en tilstrekkelig stor l vil det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^{(l)}(r)$ for den kuleformede brønnen ovenfor bli positivt for alle $0 \leq r < \infty$. Hvorfor kan vi ikke ha bundne tilstander for en slik verdi av l ? [Hint: Kan en energiegenverdi være lavere enn “bunnen” av det effektive potensialet?]

5.5 Coulomb-potensialet

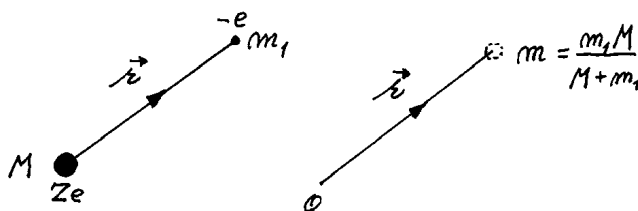
(Hemmer 5.7, B&J 7.5, Griffiths 4.2.)

5.5.a Hydrogenlignende system redusert til enpartikkelproblem

Poenget med Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

i denne sammenhengen er at det beskriver vekselvirkningen mellom to partikler som danner et **hydrogenlignende system**. Som diskutert i kapittel 5.9 i boka er den ene partikkelen oftest en kjerne med ladning Ze , mens den andre for de fleste systemene er et elektron med ladning $-e$.



Her har vi kalt de to partikkelmassene henholdsvis M (“kjernemassen”) og m_1 (“elektronmassen”). Som vist i kapittel 5.8 i boka, beskrives relativbevegelsen til de to partiklene av den tidsuavhengige Schrödingerligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(r) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}),$$

der \mathbf{r} er **relativ-koordinaten** (avstandsvektoren fra M til m_1) og

$$m = \frac{m_1 M}{M + m_1} = \frac{m_1}{1 + m_1/M}$$

er den **reduserte massen** for dette to-partikkel-systemet.

Formelt beskriver denne Schrödingerligningen et enpartikkelsystem, der en (fiktiv) partikkel med den reduserte massen m beveger seg i et statisk Coulomb-potensial. Når det gjelder relativ-bevegelsen er altså to-partikkel-systemet *effektivt redusert* til et enpartikkel-system. (Tyngdepunksbevegelsen adlyder Schrödingerligningen for en fri partikkel, og er nokså uinteressant.)

Det sentrale eksemplet er selve hydrogenatomet, som svarer til $Z = 1$, $m_1 = m_e$, $M = m_p$ og dermed en redusert masse¹³

$$m = \frac{m_e}{1 + m_e/m_p} \approx 0.9995 m_e.$$

¹³Andre eksempler er ionene He^+ ($Z = 2$), Li^{++} ($Z = 3$) osv, som alle er én-elektron-systemer.

At den reduserte massen m ligger så nær m_e betyr rett og slett at en ikke gjør noen stor feil ved å neglisjere protonets bevegelse fra begynnelsen av, ved å late som om elektronet beveger seg i et statisk felt fra et proton i ro (slik vi gjorde i en øving). Men som vi ser koster det oss egentlig ingen ting å *ta hensyn* til denne bevegelsen, ved å regne med den reduserte massen (som bl.a vil redusere bindingsenergiene med en halv promille).

I et innføringskurs i kvantefysikk med noe vekt på kjemisk fysikk er hydrogenatomet det viktigste temaet av flere grunner:

- Dette systemet er den første prøvesteinen for enhver teori som tar mål av seg til å forklare oppbygningen av atomer og molekyler
- Hydrogenatomet er i en viss forstand det eneste atomet som er eksakt løsbart
- For tyngre atomer er matematikken mye mer komplisert, og nøyaktige løsninger for bølgefunksjoner og energier kan bare finnes vha avanserte numeriske metoder — som ligger langt utenfor rammen av et elementært kurs. Vi må derfor nøye oss med kvalitative betraktninger, og da kommer vi til å bruke de eksplisitte løsningene for hydrogen-orbitaler som et “bakteppe”.

5.5.b Energikvantisering

I avsnitt 5.4 ovenfor fant vi at de simultane egenfunksjonene til \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{L}_z kan skrives på formen

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{T5.45})$$

De sfæriske harmoniske $Y_{lm}(\theta, \phi)$, som bestemmer vinkelavhengigheten i egenfunksjonene, har vi studert grundig i avsnitt 5.2 og 5.3. Ovenfor fant vi også at radialfunksjonen $u_l(r)$ for en gitt verdi av l oppfyller den “endimensjonale” radially ligningen

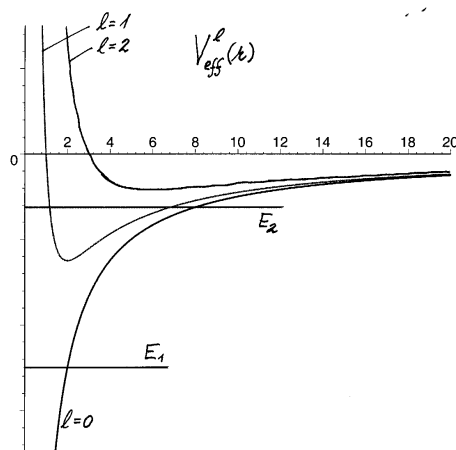
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) \right] u_l(r) = E u_l(r), \quad u_l(0) = 0, \quad (\text{T5.46})$$

der $V_{\text{eff}}^l(r)$ er summen av det virkelige potensialet og sentrifugalledet $\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$. Det er denne ligningen som bestemmer de tillatte energiene for grunntilstanden og de eksiterte nivåene i det hydrogenlignende atomet, og de tilhørende radialfunksjonene $u(r) = rR(r)$.

Figuren viser de effektive potensialene,

$$V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (\text{T5.47})$$

for $l = 0, 1$ og 2 .



Kvalitativ diskusjon

Med utgangspunkt i dette diagrammet og radialligningen ovenfor kan vi skjønne nokså mye:

- For hver verdi av dreieimpulskvantetallet l har vi en endimensjonal problemstilling, jf ligning (T5.46), med en “effektiv potensialbrønn” $V_{\text{eff}}^l(r)$ som går mot null for $r \rightarrow \infty$. Bundne tilstander i en slik brønn må da ha negative, kvantiserte energier, og for hver av disse energiene vil det finnes én løsning $u(r)$, slik vi er vant med for endimensjonale potensialer.
- For en gitt brønn (gitt l) vil løsningen med lavest energi være fri for nullpunkter (når vi ser bort fra nullpunktet i origo). Løsningen med nest lavest energi vil ha ett nullpunkt, osv. Antall nullpunkter for en løsning kaller vi **radialkvantetallet**, n_r . Energien øker med n_r fordi flere nullpunkter betyr raskere krumning (jf erfaringene med f.eks den endimensjonale harmoniske oscillatoren).
- Som vist i figuren avtar brønndybden med økende l . Brønnen for $l = 0$ er dypest. Den laveste energien totalt sett (grunntilstandsenergien) må vi derfor vente å finne for $l = 0$ og $n_r = 0$.
- Grunntilstanden kjenner vi egentlig allerede, fra en øving. Der brukte vi riktignok et litt annet potensial, $V = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, og massen m_e (istedenfor den reduserte massen m , som her), og viste at

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

er en energieigenfunksjon med “utstrekning”

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (\text{Bohr-radien}),$$

og med energien

$$E = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \quad (\approx -13.6 \text{ eV}).$$

Med potensialet $V = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ og massen m er det vel da opplagt at vi kan erstatte e^2 med Ze^2 og m_e med m i formlene ovenfor, slik at den tilsvarende energiefunksjonen blir

$$\psi = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a},$$

med en “utstrekning”

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{(Ze^2)m} = a_0 \cdot \frac{m_e}{m} \cdot \frac{1}{Z} \quad (\text{T5.48})$$

og en energi

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot \frac{m}{m_e} \cdot Z^2. \quad (\text{T5.49})$$

En liten oppgave: Vis dette vha Hamilton-operatoren

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Moralen er at “utstrekningen” av denne grunntilstandsorbitalen for det hydrogenlignende atomet **skalerer** som m_e/m og som $1/Z$, mens energien skalerer som m/m_e og som Z^2 . Nedenfor skal vi se at eksiterte tilstander skalerer på samme måte.

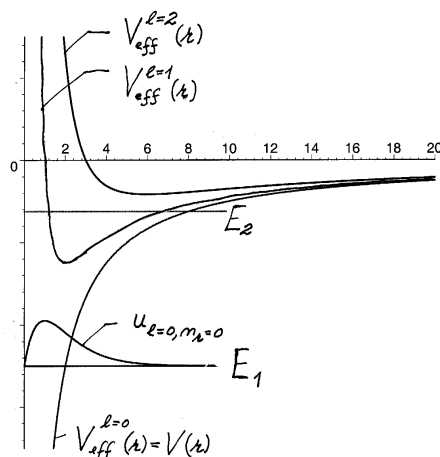
- Hvorfor kan vi kalle tilstanden ψ ovenfor for grunntilstanden? Svaret er for det første at den er kulesymmetrisk (null dreieimpuls). Derfor må

$$u = rR \propto r\psi \propto r e^{-r/a}$$

være en løsning for $l=0$ -brønnen.

En liten oppgave: Kontrollér dette vha (T5.46) og (T5.47).

For det andre er denne løsningen fri for nullpunkter, og da må det være “grunntilstanden” $u_{(l=0, n_r=0)}$ for denne brønnen. Og siden denne brønnen med $l=0$ er den dypeste, er $\psi = u_{l=0, n_r=0}/r \propto e^{-r/a}$ selveste grunntilstanden for det hydrogenlignende atomet. I figuren nedenfor har vi tegnet inn energilinjene E_1 , og med denne som akse “grunntilstanden” $u_{n=0, n_r=0} \propto r e^{-r/a}$ for brønnen med $l=0$ som funksjon av r/a .



- Energien E_1 ligger som du ser lavere enn bunnen av den “neste” brønnen, $V_{\text{eff}}^{l=1}(r)$. I diagrammet har vi også tegnet inn energien (E_2) for tilstanden med lavest energi (“grunntilstanden”) i den sistnevnte brønnen. E_2 er altså energien for tilstanden $u_{l=1, n_r=0}$. Denne ligger selvsagt et stykke høyere enn bunnen av denne brønnen. Hva så med energien til tilstand nr 2 i den *dypeste* brønnen (“1. eksiterte tilstand” for $l=0$ -brønnen), $u_{(l=0, n_r=1)}$, som har ett nullpunkt? Svaret er merkelig nok at denne energien er den samme som for $u_{l=1, n_r=0}$. Så energien E_2 er første eksiterte nivå for det hydrogenlignende atomet, og dette nivået er degenerert; energien E_2 deles av de fire tilstandene

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{u_{(l=0, n_r=1)}}{r} Y_{00} \quad \text{og} \\ \psi &= \frac{u_{(l=1, n_r=0)}}{r} Y_{1m}(\theta, \phi), \quad m = 0, \pm 1.\end{aligned}\tag{T5.50}$$

(Se nedenfor, om “l-degenerasjon”).

- De klassiske venderadiene for en løsning $u_l(r)$ med energi E er der hvor energilinjen krysser det effektive potensialet $V_{\text{eff}}^l(r)$. Den indre venderadien er lik null for $l = 0$. For $l > 0$ er $r_{\text{indre}} > 0$, slik at området nær origo er klassisk forbudt. Dette gjenspeiler seg i den generelle oppførselen som vi utledet ovenfor, i avsnitt 5.4; jf (T5.44):

$$u_l(r) \sim r^{l+1} \quad \text{for små } r.\tag{T5.51}$$

- For bundne tilstander ($E < 0$), som vi er interessert i her, har vi en ytre venderadius (i tillegg til den indre), og også området utenfor r_{ytre} er klassisk forbudt. Dette gjenspeiler seg i at $u_l(r)$ essensielt avtar eksponensielt for store r . Asymptotisk fant vi i (T5.43) at

$$u_l(r) \propto e^{-\kappa r} \quad \text{for store } r \quad (\kappa = \sqrt{-2mE/\hbar^2}).\tag{T5.52}$$

- Siden $u_l(r)$ krummer *utover* fra aksene i de klassisk forbudte områdene, må de n_r nullpunktene ligge i det klassisk tillatte området mellom indre og ytre venderadius. [Nullpunktet i origo holder vi som nevnt utenfor.]

En liten oppgave: Om “grunntilstanden” i brønnen $V_{\text{eff}}^1(r)$ for $l = 1$, $u_{(l=1, n_r=0)}$, vet vi at den går som $r^{l+1} = r^2$ for små r og som $e^{-\kappa r}$ for store r . Da den dessuten er fri for nullpunkter ($n_r = 0$), er det fristende å sette inn prøveløsningen $u = r^2 e^{-\kappa r}$ i (T5.46). Vis at denne faktisk er en løsning, med energien $E = E_1/4$, når κ settes lik $1/2a$. (a og E_1 finner du i (T5.48) og (T5.49).)

Generell løsningsmetode for radialligningen (T5.46)

Alle egenskapene nevnt ovenfor bekreftes av de eksplisitte løsningene for radialfunksjonene. Hvordan disse løsningene finnes er nydelig beskrevet i avsnitt 5.7.1 i Hemmer, som du nå kan gi deg i kast med.

Legg merke til at den dimensjonsløse variabelen som Hemmer innfører i stedet for r kan skrives som

$$\rho = r\sqrt{-8mE/\hbar^2} \equiv 2\kappa r,\tag{T5.53}$$

slik at den akseptable asymptotiske oppførselen som vi fant for store ρ blir

$$u_l(\rho) \propto e^{-\kappa r} = e^{-\rho/2}.$$

Merk også at den andre dimensjonsløse variabelen, λ , er et indirekte mål for energien:

$$\lambda \equiv \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m}{-2E}} = Z\alpha \sqrt{\frac{mc^2}{-2E}} \quad \Longleftrightarrow \quad E = -\frac{1}{2}(Z\alpha)^2 \frac{mc^2}{\lambda^2}. \quad (\text{T5.54})$$

Ellers er framgangsmåten den samme som ble brukt for den harmoniske oscilatoren, hvor vi hadde stor suksess med å spalte av den “asymptotiske” faktoren $\exp(-m\omega q^2/2\hbar) = \exp(-x^2/2)$, som viste seg å opptre i alle egenfunksjonene. Her prøver vi tilsvarende å spalte av faktoren $e^{-\rho/2}$, ved å sette

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

Ved å regne ut

$$\frac{du}{d\rho} = e^{-\rho/2}(v' - \tfrac{1}{2}v) \quad \text{og} \quad \frac{d^2u}{d\rho^2} = e^{-\rho/2}(v'' - v' + v/4)$$

og sette inn i (T5.46) vil du finne at funksjonen $v(\rho)$ må oppfylle differensialligningen

$$v'' - v' + \frac{\lambda}{\rho}v - \frac{l(l+1)}{\rho^2}v = 0. \quad (\text{T5.55})$$

Denne prøver vi å løse med en uendelig potensrekke i ρ , som ifølge (T5.51) må begynne med potensen ρ^{l+1} . Med

$$v = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^{l+1+k}, \quad v' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (l+1+k) \rho^{l+k} \quad \text{og} \quad v'' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k (l+1+k)(l+k) \rho^{l+k-1}$$

kan du merke deg at

$$\begin{aligned} v'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}v &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k [(l+1+k)(l+k) - l(l+1)] \rho^{l+k-1} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k [k(2l+1+k)] \rho^{l+k-1} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k [k(2l+1+k)] \rho^{l+k-1}, \end{aligned}$$

idet $k=0$ ikke bidrar. Også bidraget fra de to øvrige leddene i (T5.55) kan skrives som en sum fra $k=1$, med potenser ρ^{l+k-1} :

$$\begin{aligned} -v' + \frac{\lambda v}{\rho} &= -\sum_{k=0}^{\infty} a_k [l+1+k-\lambda] \rho^{l+k} \\ &= -\sum_{k=1}^{\infty} a_{k-1} [l+k-\lambda] \rho^{l+k-1}. \end{aligned}$$

Ved innsetning i (T5.55) blir dermed koeffisienten foran potensen ρ^{l+k-1} totalt lik

$$a_k k(2l+1+k) - a_{k-1}(l+k-\lambda).$$

Ligningen krever at alle disse koeffisientene er lik null. Dette gir rekursjonsformelen

$$a_k = a_{k-1} \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)}, \quad k = 1, 2, \dots$$

Denne gir

$$a_1 = a_0 \frac{l+1-\lambda}{2l+2}, \quad a_2 = a_1 \frac{l+2-\lambda}{2(2l+3)} = a_0 \frac{(l+1-\lambda)(l+2-\lambda)}{(2l+2)(4l+6)},$$

$$a_3 = a_0 \frac{(l+1-\lambda)(l+2-\lambda)(l+3-\lambda)}{(2l+2)(4l+6)(6l+12)}, \quad \text{osv.}$$

Løsningen for $u_l(\rho)$ blir altså

$$\begin{aligned} u_l(\rho) &= e^{-\rho/2} v_l(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} [a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots] \\ &= \rho^{l+1} e^{-\rho/2} a_0 \left[1 + \frac{l+1-\lambda}{2l+2} \rho + \frac{(l+1-\lambda)(l+2-\lambda)}{(2l+2)(4l+6)} \rho^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{T5.56})$$

Som forklart i boka vil den uendelige rekken i hakeparentesen oppføre seg som $\exp(+\rho)$ for store ρ , dersom rekken ikke bryter av. Dette vil gi en “løsning” $u_l(\rho)$ som asymptotisk oppfører seg som en potens av ρ multiplisert med $\exp(+\rho/2)$. Denne løsningen divergerer for store ρ og er derfor ikke en egenfunksjon. Skal vi få en egenfunksjon må altså rekken *bryte av*. Uttrykket ovenfor viser at dette skjer bare dersom λ er lik $l+1$, eller $l+2$, eller generelt $l+1+n_r$, der n_r er et ikke-negativt heltall:

$$\lambda = l+1+n_r, \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots).$$

Uttrykket i hakeparentesen ovenfor blir da et polynom av grad n_r ,

$$[] = 1 + \frac{-n_r}{2l+2} \rho + \frac{-n_r(-n_r+1)}{(2l+2)(4l+6)} \rho^2 + \frac{-n_r(-n_r+1)(-n_r+2)}{(2l+2)(4l+6)(6l+12)} \rho^3 + \dots$$

For $n_r = 0$ ser vi at $[] = 1$. For $n_r = 1$ får vi et lineært uttrykk, $[] = 1 - \rho/(2l+2)$, med et nullpunkt for $\rho = 2l+2$, osv. Generelt sørger polynomet i hakeparentesen for at radialfunksjonen får n_r nullpunkter, som alle ligger i det klassisk tillatte området mellom indre og ytre venderadius (jf diskusjonen side 2). Heltallet n_r kan altså identifiseres som det **radielle kvantetallet** vi innførte side 29. Merk at med denne metoden har vi i ett eneste jafs funnet alle radialfunksjonene, for $l = 0, 1, 2, \dots$, og for hver av disse for $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Disse radialfunksjonene skal vi se nærmere på nedenfor.

Utleddningen ovenfor viser at energikvantiseringen skyldes avbrudds-kriteriet for rekken, som gir de heltallige verdiene av $\lambda = l+1+n_r$; innsetting i (T5.54) gir

$$E = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{(l+1+n_r)^2} \equiv -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 \frac{mc^2}{n^2} \equiv E_n, \quad (\text{T5.57})$$

der heltallet $l+1+n_r \equiv n$ kalles **hovedkvantetallet**;

$$n = l+1+n_r; \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{T5.58})$$

For hver l -verdi, dvs for hvert av de effektive potensialene $V_{\text{eff}}^l = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) + \hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$, finner vi altså uendelig mange radialfunksjoner, med et antall nullpunkter (n_r) som går fra null til uendelig.¹⁴

¹⁴Vanligvis vil en brønn med endelig dybde gi plass til et endelig antall bundne tilstander. At antallet her er uendelig henger sammen med at Coulomb-potensialet går så langsomt mot null for store r .

Energiformelen

$$E = -\frac{\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 mc^2}{(l+1+n_r)^2}$$

viser at energien øker (nærmer seg null nedenfra) når antallet nullpunkter n_r øker, akkurat som ventet. Flere nullpunkter gir raskere krumning og økende radiell kinetisk energi $\langle K_r \rangle$. At energien også øker med l for fastholdt n_r er heller ingen overraskelse; jf de effektive potensialene i diagrammet side 30. En annen måte å se det på er at økende l betyr økende rotasjons-del av den kinetiske energien, $\langle K_L \rangle = \langle \mathbf{L}^2/2mr^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1) \langle 1/r^2 \rangle / 2m$.

Legg ellers merke til at energiene er proporsjonale med Z^2 og med m , slik vi fant ovenfor for grunntilstanden.

En liten oppgave: Vis at energien E_n kan uttrykkes ved lengden a gitt i (T5.48):

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2}.$$

5.5.c Degenerasjonsgraden

Det snodige er at energiene til disse tilstandene avhenger bare av $n = l + 1 + n_r$, dvs av *summen* av de to kvantetallene l og n_r , dvs at om vi f.eks øker l eller n_r med 1, så blir energien den samme. Forklaringen på dette ligger i den spesielle $1/r$ -formen til Coulomb-potensialet, som altså fører til langt større degenerasjonsgrad enn vi i utgangspunktet ventet å finne for et kulesymmetrisk potensial.

For å finne degenerasjonsgraden for energinivået E_n trenger vi bare å telle opp antall mulige l -verdier for et gitt hovedkvantetall n . Siden n_r er et ikke-negativt heltall, ser vi at l for et gitt hovedkvantetall n kan ha verdiene ¹⁵

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (\text{T5.59})$$

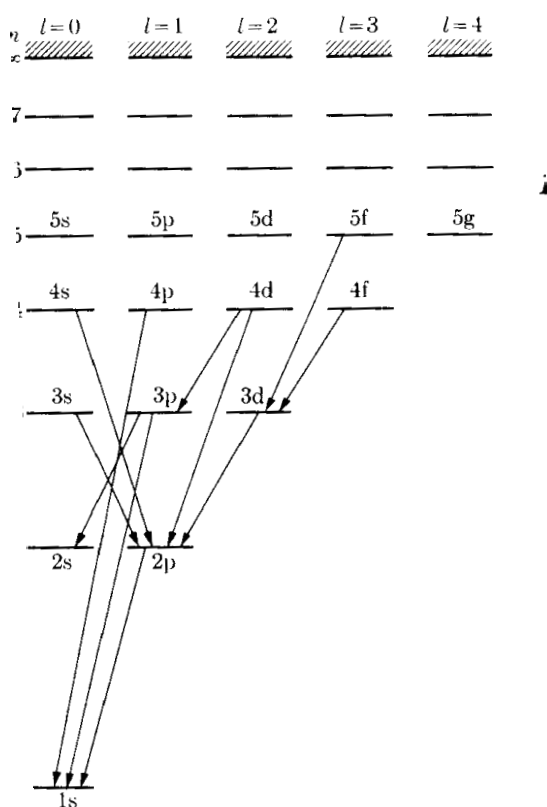
For hver av disse l -verdiene er antall m -verdier $2l+1$. Degenerasjonsgraden blir derfor summen av en aritmetisk rekke med n ledd:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = (1) + (3) + (5) + \dots + (2n-1) = \frac{1}{2} \cdot n \cdot [(1) + (2n-1)] = n^2. \quad (\text{T5.60})$$

Tabellen side 103 i boka viser de tillatte kvantetallene for $n \leq 3$.

Det er vanlig å tegne et nivåskjema som illustrerer de kvantesprangene som gir opphav til spektrallinjene for hydrogen; jf diskusjonen i “Tillegg 1” om Balmer-serien (overgangene $n \rightarrow 2$), Lyman-serien (overgangene $n \rightarrow 1$), osv.

¹⁵At energiene E_n på denne måten blir uavhengige av l kalles gjerne l -degenerasjonen.



For disse overgangene har en utvalsreglene

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad (T5.61)$$

som i realiteten skyldes dreieimpuls-bevarelse; det emitterte fotonet har en indre dreieimpuls (spinn) som svarer til et dreieimpulskvantetall lik 1.

5.5.d Radialfunksjoner og fullstendige bølgefunksjoner

Med $\lambda = n$ kan vi skrive radialfunksjonene (T5.56) som

$$u_{nl}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} a_0 \left[1 + \frac{-n_r}{2l+2} \rho + \frac{-n_r(-n_r+1)}{(2l+2)(4l+6)} \rho^2 + \frac{-n_r(-n_r+1)(-n_r+2)}{(2l+2)(4l+6)(6l+12)} \rho^3 + \dots \right], \quad (T5.62)$$

der $n_r = n - l - 1$. Fra denne formelen er det en enkel sak å hekle ut formlene for $R_{nl}(\rho) = u_{nl}/\rho$ i tabellen side 107 i boka. For å oversette fra den dimensjonsløse variabelen ρ til r setter vi inn for E_n i definisjonen (T5.53). Resultatet kan skrives på formen

$$\rho = r \sqrt{-8mE_n/\hbar^2} = \frac{2r}{na}, \quad \text{med} \quad a \equiv \frac{1}{Z} \frac{m_e}{m} \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e} \equiv \frac{1}{Z} \frac{m_e}{m} a_0, \quad (T5.63)$$

der $a_0 \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ er Bohr-radien. Dette betyr bl.a at faktoren $\exp(-\kappa r) = \exp(-\rho/2)$, som dominerer oppførselen for store r , får formen $\exp(-r/na)$. Denne avtar langsommere

jo større n er. Jamfør med tabellen nedenfor, som gir noen av radialfunksjonene $R_{nl}(r)$, og med tabellen side 107 i boka, som gir noen av de resulterende energieigenfunksjonene

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

Løsningene $u_{n0}(r)$ gir et sett av kulesymmetriske s -bølger ψ_{n00} , løsningene $u_{n1}(r)$ gir p -bølgene ψ_{n1m} , løsningene $u_{n2}(r)$ gir d -bølger ψ_{n2m} , osv.

Disse energieigenfunksjonene oppfyller normeringsbetingelsen

$$\int |\psi_{nlm}|^2 d^3r = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \cdot \int |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega = \int_0^\infty [u_{nl}(r)]^2 dr \cdot 1 = 1.$$

Tabellen gir de normerte radialfunksjonene $R_{nl}(r)$.

Radialfunksjoner for hydrogenlignende atomer

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

Her legger vi merke til faktorene r^l , som gjør at R_{nl} og ψ_{nlm} er lik null i origo unntatt for s -bølger. (Dette skyldes sentrifugalledet, husker vi.) Vi ser også polynomene av grad n_r , som sørger for nullpunktene i de klassisk tillatte områdene.

Normeringsformelen ovenfor innebærer som du ser at sannsynligheten for å finne partikkelen i en avstand mellom r og $r + dr$ er $[u_{nl}(r)]^2 dr$. Sannsynlighetstettheten pr “radius-enhet” (**radialtettheten**) er altså

$$P_{nl}(r) = [u_{nl}(r)]^2 = r^2 [R_{nl}(r)]^2. \quad (\text{T5.64})$$

Side 108 i boka finner du diagrammer som viser P_{10} , P_{20} og P_{21} . Ved hjelp av radialtettheten kan en i prinsippet også beregne de forskjellige forventningsverdiene som er oppgitt side 109–110 i boka, bl.a.¹⁶

$$\langle 1/r \rangle_{nlm} = \int \frac{1}{r} |\psi_{nlm}|^2 d^3r = \int_0^\infty \frac{1}{r} P_{nl} dr = \frac{1}{n^2 a}. \quad (\text{T5.65})$$

¹⁶Normeringsintegralene og disse forventningsverdi-integralene vil alle være summer av integraler av typen

$$\int_0^\infty r^n e^{-\beta r} dr = \frac{1}{\beta^{n+1}} \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = \frac{n!}{\beta^{n+1}}.$$

Den inverse av $\langle 1/r \rangle_{nlm}$ kan vi ta som et omtrentlig mål for “radien” til vedkommende orbital eller “utstrekningen”, som altså røfft går som

$$n^2 a = n^2 \frac{1}{Z} \frac{m_e}{m} a_0.$$

Moralen er at de eksiterte tilstandene er kraftig “oppblåste” i forhold til grunntilstanden.

En liten oppgave: Bruk (T5.65) til å vise at summen av forventningsverdien $\langle K_r \rangle$ av den radielle kinetiske energien og rotasjonsdelen $\langle K_L \rangle$ er uavhengig av l , og lik bindingsenergien $E_B = |E_n|$, for tilstandene ψ_{nlm} .

En liten oppgave til: Vis at radialfunksjonen R_{21} i tabellen ovenfor er normert, og beregn $\langle 1/r \rangle$ for tilstandene ψ_{21m} .

Resultatene ovenfor bekrefter at bølgefunksjonen

$$\psi_{100} = R_{10} Y_{00} = \frac{u_{10}}{r} Y_{00} = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a} \quad \left(a = \frac{1}{Z} \frac{m_e}{m} a_0 \right)$$

beskriver grunntilstanden, slik vi diskuterte innledningsvis. At denne funksjonen svarer til lavest mulig energi henger som nevnt sammen med at den er vinkeluavhengig ($l = 0$) og dessuten har minimalt med radiell variasjon ($n_r = 0$, dvs ingen nullpunkter).

Som vi har vært inne på i en øving, finnes det andre funksjoner enn ψ_{100} ovenfor som gir mindre “kvantevillskap”

$$\langle K \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla \psi|^2 d^3r$$

(oppnås f.eks ved å velge en større a enn ovenfor, men da øker til gjengjeld $\langle V \rangle$). Og det finnes også andre funksjoner enn ψ_{100} ovenfor som gir mindre $\langle V \rangle$ (oppnås f.eks ved å minke a ; da øker til gjengjeld kvantevillskapen $\langle K \rangle$). Men, *summen* $\langle K + V \rangle$ er altså minimal (lik E_1) for funksjonen ψ_{100} ovenfor. Generelt gjelder at:

Grunntilstanden, enten det dreier seg om et enkelt H-atom eller et sammensatt molekyl, er pr definisjon den energiegentilstanden som har lavest energi; samtidig er bølgefunksjonen for denne tilstanden den funksjonen (av alle mulige funksjoner) som minimaliserer $\langle E \rangle = \langle K + V \rangle$.

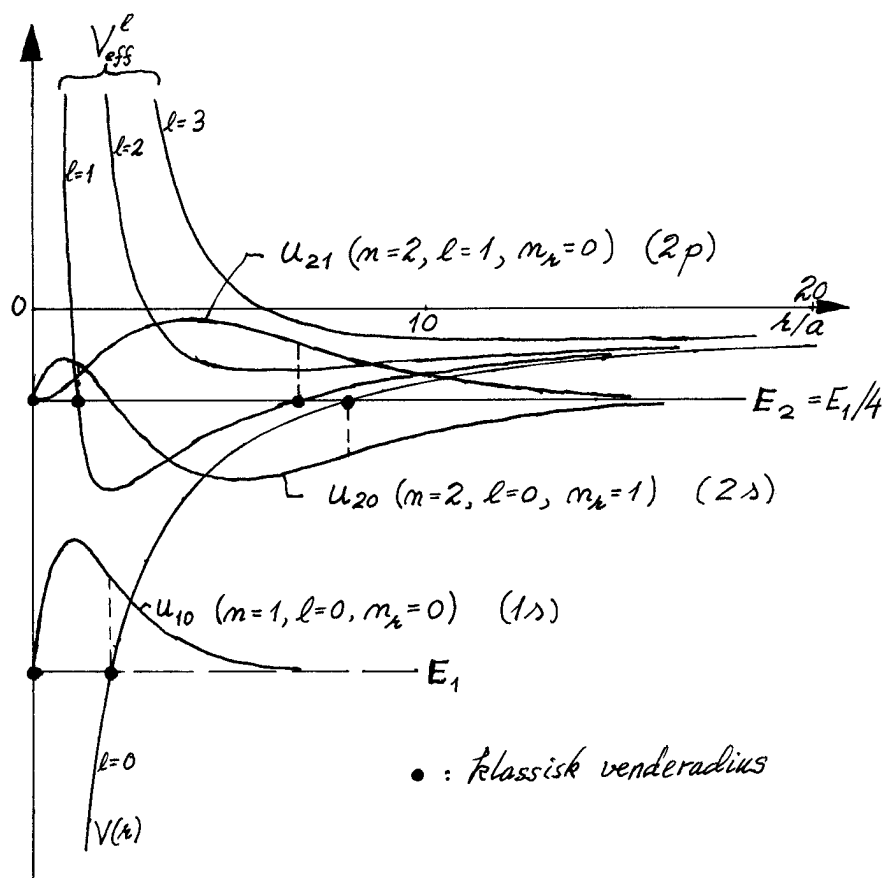
(T5.66)

Dette er kvantemekanikkens svar på hva som gir et hydrogenlignende atom i grunntilstanden den størrelsen og formen det har. Og det er også det underliggende prinsippet som bestemmer størrelse og form til et sammensatt molekyl i grunntilstanden (bl.a avstander mellom atomkjernene, og vinkler). Grunntilstanden er den “konfigurasjonen” som gir lavest mulig total energi, når vi tar hensyn til kvantevillskapen og alle bidragene til den potensielle energien.

For det hydrogenlignende atomet i grunntilstanden kan altså størrelsen karakteriseres ved “radien” $a = a_0 \cdot 1/Z \cdot m_e/m$, der a_0 er Bohr-radien og m er den reduserte massen. Moralen er at radien til grunntilstanden (og forsåvidt også til de eksiterte tilstandene) “skaleres” med faktorene m_e/m og $1/Z$ (slik vi også fant innledningsvis for grunntilstanden). Dette er relevant for de hydrogenlignende ionene He^+ , Li^{++} osv.

Fra denne skaleringsegenskapen kan vi også slutte os til at radien til den innerste orbitalen (K-skallet) i et fler-elektron-atom vil ha en “radius” som er *omtrent* a_0/Z . Tilsvarende vil bindingsenergien for et K-elektron være omtrent en faktor Z^2 større enn for $Z = 1$. Dette betyr at K-elektronene i de tyngste atomene får bindingsenergier og kinetiske energier av størrelsesorden 100 keV, som er 20 % av elektronets hvilemasse-energi. Nøyaktige beregninger krever da egentlig relativistisk teori.

Skaleringen med faktoren m_e/m forteller at dersom f.eks et π^- -meson (med masse $m_{\pi^-} \approx 140 \text{ MeV}/c^2$) fanges inn av et atom, så vil det havne i orbitaler som ligger mye nærmere kjernen enn de tilsvarende elektron-orbitalene.¹⁷



I figuren har vi igjen tegnet inn de effektive potensialene, for $l = 0, 1, 2, 3$. Som vi diskuterte innledningsvis er det $l = 0$ som gir den dypeste brønnen, $V_{\text{eff}}^0(r) = V(r)$. Én av løsningene for $l = 0$ er $u_{10} \propto re^{-r/a}$, som gir grunntilstanden ($1s$), med energien E_1 . I denne tilstanden er det som nevnt ingen vinkelavhengighet (null dreieimpuls) og også minimalt med variasjon i r -retningen ($n_r = 0$, ingen nullpunkter, som du ser i figuren).

Karakteristisk for alle de *eksiterte* tilstandene er at bølgefunksjonene har *mer variasjon*, i radial- og/eller vinkel-retningene, slik at

$$E = \langle K_r + K_L + V \rangle = \langle K_r \rangle + \langle V_{\text{eff}}^l \rangle$$

¹⁷De innerste meson-orbitalene ligger så nær kjernen at **sterke vekselvirkninger** (kjernekrefter) mellom π -mesonet og nukleonene kommer inn i bildet i tillegg til Coulomb-vekselvirkningen, på tross av at de førstnevnte har en rekkevidde så liten som $\sim 1 \text{ fm}$. Dette gjør seg spesielt gjeldende for s -orbitaler, hvor ψ ikke er lik null for $r = 0$.

blir større enn E_1 . Velger vi f.eks å “eksitere rotasjonsfrihetsgraden”, ved å velge en vinkel-funksjon Y_{1m} med $l = 1$, så svarer dette til en av løsningene for brønnen $V_{\text{eff}}^1(r)$. Lavest energi av disse har $2p$ -løsningen $u_{21}(r)$, med $n_r = 0$ (ingen nullpunkter); se figuren. Denne løsningen har energien E_2 , og gir bølgefunksjonene $\psi_{21m} = r^{-1}u_{21}(r)Y_{1m}$ ($m = 0, \pm 1$).

Alternativt kan vi beholde $l = 0$ og i stedet “eksitere i radialretningen”. Vi skal da se etter den s -tilstanden som har nest lavest energi, altså løsning nr 2 for det “endimensjonale” potensialet $V_{\text{eff}}^0 = V(r)$. Dette er $2s$ -funksjonen u_{20} , som har ett nullpunkt. Dette krever en høyere energi. Da blir for det første avstanden ut til ytre venderadius større, og for det andre blir krumningen raskere, og *det* trengs når vi skal ha plass til et nullpunkt. Som vi har sett blir denne energien akkurat den samme (E_2) som for løsningen u_{21} . Denne såkalte l -degenerasjonen er som nevnt ingen tilfeldighet, men skyldes på en måte en skjult symmetriegenskap knyttet til $1/r$ -formen til Coulomb-potensialet.

Diagrammet illustrerer ellers at de klassisk tillatte områdene for $2s$ - og $2p$ -tilstandene (markert med de klassiske venderadiene) strekker seg ut til mye større r enn for grunntilstanden. Dette forklarer et stykke på vei hvorfor $\langle 1/r \rangle_{nlm}^{-1}$ øker som $n^2 a$.

For et potensial $V(r)$ som *avviker* fra $1/r$ -formen blir moralen fra diskusjonen ovenfor at l -degenerasjonen *oppheves*. Dette er situasjonen for det potensialet som et elektron i et fler-elektron-atom opplever. Kraftfeltet som dette elektronet “føler” i avstand r fra kjernen, skyldes enkelt sagt kjerneladningen Ze og ladningen til den delen av “elektronskyen” som ligger innenfor radien r . For *store* r er den resulterende ladningen innenfor r tilnærmet lik $Ze - e(Z - 1) = e$ (fordi de øvrige elektronene befinner seg innenfor). Så for store r er nesten hele kjerneladningen “avskjermet” av de øvrige $Z - 1$ elektronene. Etter hvert som elektronet vårt beveger seg innover øker den resulterende ladningen, og kraften nærmer seg mer og mer den uskjærmede Coulomb-kraften, $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$.

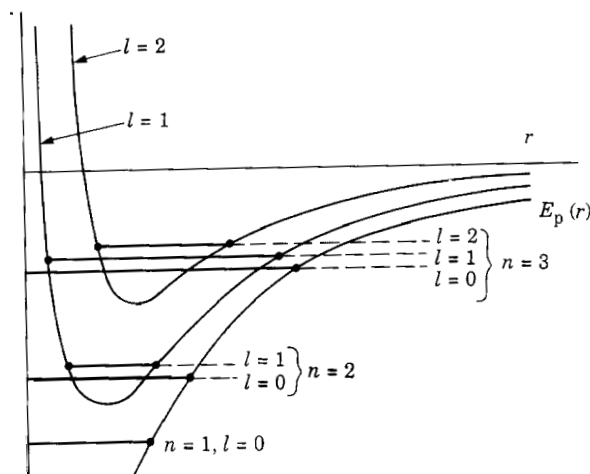
I et slikt potensial må som nevnt l -degenerasjonen bli opphevet, slik at energinivåene ikke lenger avhenger bare av *summen* av l og radialkvantetallet n_r , som er antall nullpunkter i radialfunksjonen $u_{nl}(r)$. Det er vanlig å definere et kvantetall n også her, på samme måte som for hydrogenatomet, ved

$$n = l + 1 + n_r.$$

Men nå avhenger altså energien ikke bare av n ; vi må spesifisere både l og n_r eller ekvivalent: både l og n :

$$E = E_{nl}.$$

Det viser seg at energinivåene E_{nl} for en gitt n generelt øker med dreieimpulskvantetallet l . Derfor blir eksempelvis energien E_{20} lavere enn energien E_{21} for $2p$ -tilstandene. Tilsvarende blir $n = 3$ -nivået oppsplittet i $3s$ -, $3p$ - og $3d$ -nivåer, slik at $E_{30} < E_{31} < E_{32}$. Denne oppsplittingen av l -degenerasjonen er illustrert i diagrammet nedenfor.



Denne oppsplittingen er viktig når vi senere skal diskutere **fyllingsrekkefølge** for tyngre atomer.

5.5.e Orbitaler

Det er vanlig å kalle bølgefunksjonene $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ for **orbitaler**. Denne betegnelsen kommer fra “orbit” (bane), men som vi har sett er det jo ikke snakk om baner i klassisk forstand; $|\psi|^2$ gir sannsynlighetstettheten.

Formen på orbitalene er viktig, bl.a når en skal studere bindinger. Her må vi nå prøve å kombinere vinkelavhengigheten i Y_{lm} med r -avhengigheten i radialfunksjonen $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$. Dette er enklest for s -tilstander; $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ gir en kulesymmetrisk bølgefunksjon og ditto sannsynlighetstetthet.

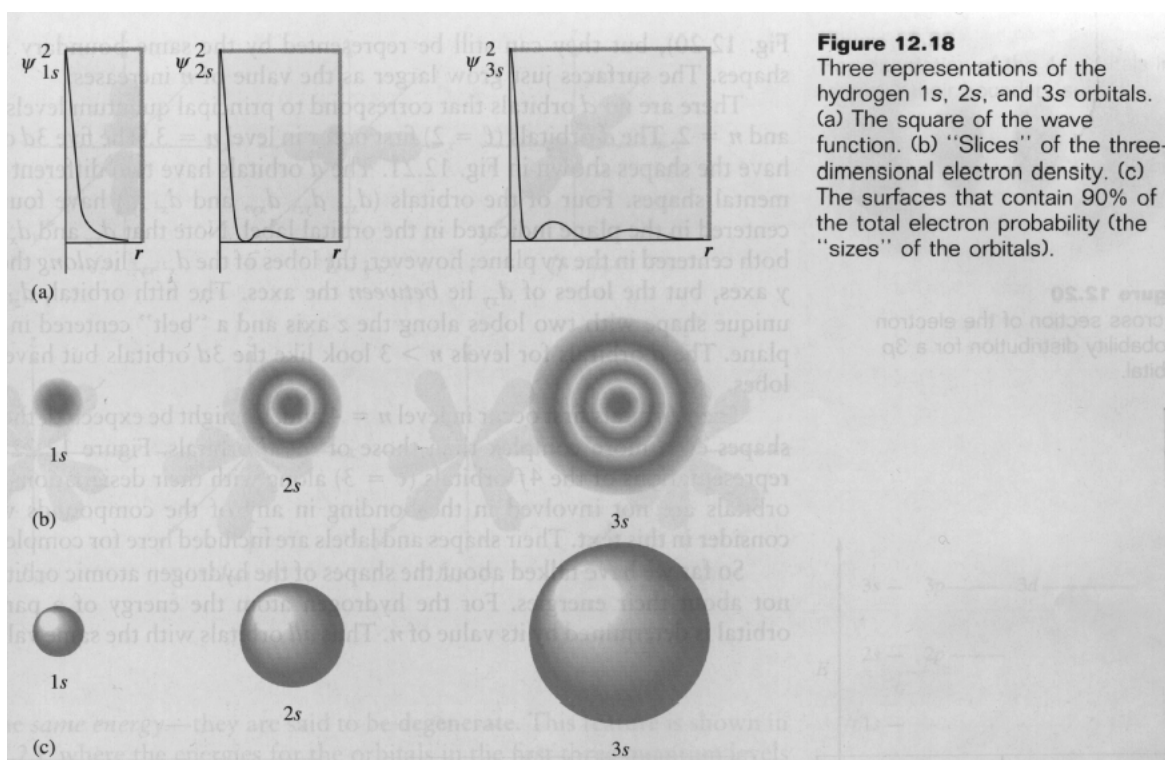


Figure 12.18

Three representations of the hydrogen 1s, 2s, and 3s orbitals. (a) The square of the wave function. (b) “Slices” of the three-dimensional electron density. (c) The surfaces that contain 90% of the total electron probability (the “sizes” of the orbitals).

Figuren ovenfor viser tre måter å anskueliggjøre sannsynlighetstetthetene på for 1s-, 2s- og 3s-orbitalene

$$\begin{aligned}\psi_{100} &= (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}, \\ \psi_{200} &= (32\pi a^3)^{-1/2} (2 - r/a) e^{-r/2a} \quad \text{og} \\ \psi_{300} &= (27\pi a^3)^{-1/2} (1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}) e^{-r/3a} : \end{aligned} \quad (\text{T5.67})$$

(a) viser $|\psi|^2$ som funksjoner av r . (b) viser snitt gjennom origo av sannsynlighetstetthetene. Her skal punkt-tettheten symbolisere sannsynlighetstettheten. For alle de tre orbitalene er sannsynlighetstettheten maksimal i origo. Derfor er området ved origo mørkest. For 1s-orbitalen avtar $|\psi|^2$ rent eksponensielt utover. For 2s-orbitalen, derimot, har vi en nullflate (nodeflate) for $r = 2a$, symbolisert ved den lyse ringen i snitt-figuren. For 3s-orbitalen har vi to slike nodeflater.

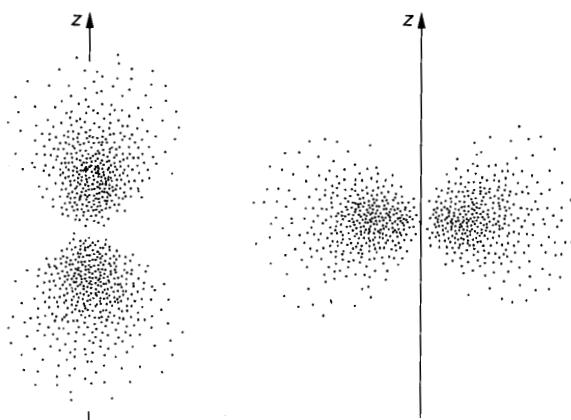
Analogt med kotekurvene i et kart kan vi her tenke oss kote-*flater* (flater med konstant tetthet). For s -tilstander blir disse flatene kuleflater (ringer i figurene ovenfor). I kjemien er det vanlig å illustrere “formen” på en orbital ved å tegne opp en slik “konstant-tetthet-flate”, f.eks den som omslutter 90 prosent av sannsynlighetstettheten. Denne flaten kan man (litt vilkårlig) kalle “grenseflaten” eller “overflaten” av orbitalen (“boundary surface”). Med en slik definisjon, som altså er nokså vilkårlig, får f.eks 1s-orbitalen en “overflate” med radius $2.6a$. (Jf øving.) Dette er altså en måte å definere både utstrekning og form på for en orbital. Grenseflatene for de tre orbitalene er vist i (c).

Nedenfor skisseres tilsvarende snitt (gjennom z -aksen) av sannsynlighetstetthetene for 2p-orbitalene

$$2p_z = \psi_{210} = (32\pi a^5)^{-1/2} r e^{-r/2a} \cos \theta \quad (\text{T5.68})$$

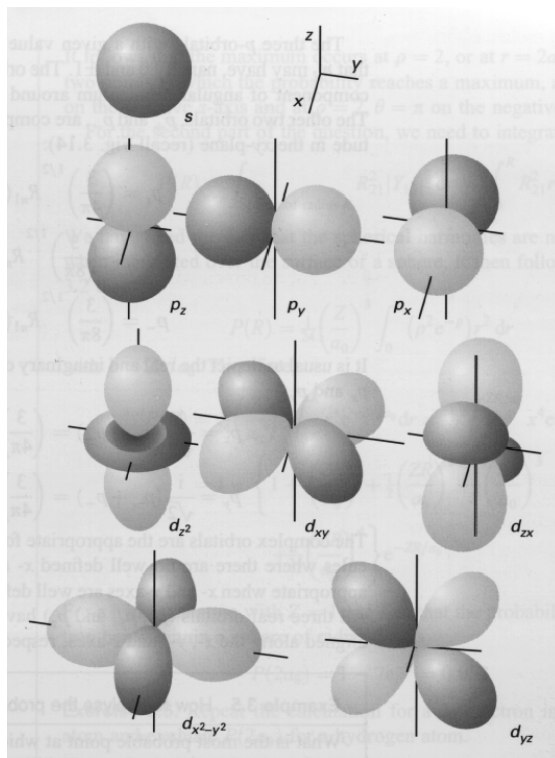
og

$$\psi_{21\pm 1} = (64\pi a^5)^{-1/2} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{\pm i\phi}. \quad (\text{T5.69})$$



Disse involverer radialfunksjonen $R_{21}(r)$, som er null i origo, men ellers er fri for nullpunkter. Vi legger merke til at ψ_{210} har en nodeflate i xy -planet ($\theta = \frac{1}{2}\pi$), mens $\psi_{21\pm 1}$ har en *node-linje* i z -aksen. Også her kan vi forestille oss koteflater (kotekurver i figurene), og tilsvarende “overflater” som omslutter 90 prosent av sannsynligheten. Den ene av disse overflatene vil få en smultring-form.

Ved å kombinere radialfunksjonen $R_{21}(r)$ med de reelle vinkelfunksjonene p_x og p_y istedenfor $Y_{1\pm1}$ (jf avsnitt 5.3 ovenfor) kan vi konstruere orbitalene $2p_x$ og $2p_y$, som er rotasjons-symmetriske med hensyn på hhvis x - og y -aksene, og har samme *form* som $2p_z$ -orbitalen. Figuren nedenfor viser grenseflatene for disse tre p -orbitalene.



Denne figuren viser også grenseflatene for fem d -orbitaler ($l = 2$). Mens p -orbitaler er mulige for $n \geq 2$, opptrer d -orbitalene bare for $n \geq 3$. De fem vinkelfunksjonene som er brukt her (sammen med radialfunksjonen $R_{n2}(r)$) er reelle lineærkombinasjoner av settet Y_{2m} , ($m = 0, \pm 1, \pm 2$):

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &\equiv Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1\right), \\
 d_{x^2-y^2} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2,-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \\
 d_{xy} &\equiv \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2,-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}, \\
 d_{yz} &\equiv \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2,-1}) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}, \\
 d_{zx} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2,-1}) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}.
 \end{aligned} \tag{T5.70}$$

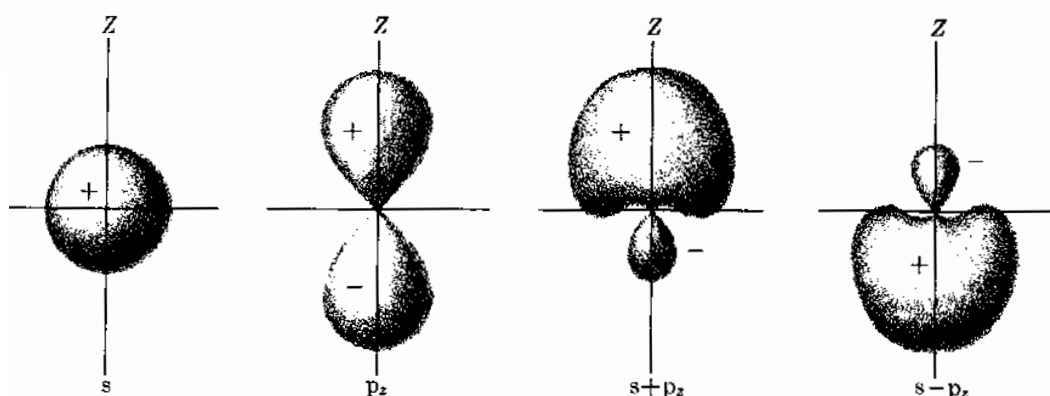
Disse orbitalene er mye brukt i kjemi.

5.5.f Hybridisering

Alle orbitalene som er omtalt og vist hittil har veldefinert l og derfor veldefinert paritet $(-1)^l$. De er altså enten symmetriske eller antisymmetriske med hensyn på speiling om

origo. Dette betyr at sannsynlighetstetthetene blir symmetriske mhp speiling om origo. Da er det ikke vanskelig å skjønne at forventningsverdien av elektronets posisjon \mathbf{r} blir lik null; alle sannsynlighetsfordelingene har “tyngdepunkt” i origo.

Spørsmålet er da: Finnes det ikke hydrogenorbitaler der tyngdepunktet er forskjøvet ut fra origo? Svaret er: Jo! Men vi skjønner av resonnementet ovenfor at en slik orbital ikke kan være en paritetsegentilstand. Vi er altså nødt til å “blande” funksjoner med forskjellig paritet, dvs like og odde l . For et hydrogenlignende atom er ikke dette noe problem. For på grunn av l -degenerasjonen vil jo f.eks ns - og np -orbitaler, altså bølgefunksjoner med samme n (≥ 2) og l lik hhvis 0 og 1, ha samme energi. Dette betyr at en lineærkombinasjon av slike orbitaler også er en energieigenfunksjon med energien E_n , og derfor er en like god orbital som de andre.



Figuren viser resultatet av en slik såkalt **hybridisering**, der orbitalene til høyre er 50/50 blandinger av s - og p -orbitaler. Her ser vi at en lineærkombinasjon av en symmetrisk og en antisymmetrisk orbital gir en asymmetrisk orbital. Slike retningsbestemte orbitaler er relevante når en skal diskutere bindinger i molekyler. Jf øvinger.

Vedlegg: Bevis for at vinkelfunksjonen $\Theta_{lm}(x)$ er proporsjonal med den tilordnede Legendre-funksjonen $P_l^m(x)$

Selve Legendre-polynomene oppfyller Legendres differensialligning (T5.21),

$$\left((1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) \right) P_l(x) = 0.$$

Vi ønsker å vise at de tilordnede Legendre-funksjonene, definert som

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x), \quad (m \geq 0)$$

oppfyller (T5.20),

$$\left((1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta_{lm}(x) = 0.$$

Beviset er som følger: Vi definerer (tilsynelatende umotivert) funksjonen

$$g_m(x) \equiv \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 - 2(m+1)x \frac{d}{dx} + l(l+1) - m(m+1) \right\} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x).$$

Ved å derivere

$$g_{m-1}(x) \equiv \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^{m+1} - 2mx \left(\frac{d}{dx} \right)^m + [l(l+1) - (m-1)m] \left(\frac{d}{dx} \right)^{m-1} \right\} P_l(x)$$

med hensyn på x finner vi da at

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} g_{m-1}(x) &= \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^{m+2} - 2(m+1)x \left(\frac{d}{dx} \right)^{m+1} + [l(l+1) - m(m+1)] \left(\frac{d}{dx} \right)^m \right\} P_l(x) \\ &= g_m(x). \end{aligned}$$

Følgelig har vi at

$$\begin{aligned} g_m(x) &= \frac{d}{dx} g_{m-1}(x) = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} g_{m-2}(x) = \cdots = \left(\frac{d}{dx} \right)^m g_0(x) \\ &= \left(\frac{d}{dx} \right)^m \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) \right\} P_l(x) = 0. \end{aligned}$$

I den siste overgangen har vi brukt Legendres differensialligning. Uttrykket $g_m(x)$ er altså identisk lik null for alle m ($=0,1,2,\dots$). I dette uttrykket erstatter vi nå $(d/dx)^m P_l(x)$ med $(1-x^2)^{-m/2} P_l^m(x)$; jf definisjonen av $P_l^m(x)$ ovenfor. Identiteten $g_m(x) = 0$ ser da slik ut:

$$g_m(x) \equiv \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d}{dx} \right)^2 - 2(m+1)x \frac{d}{dx} + l(l+1) - m(m+1) \right\} (1-x^2)^{-m/2} P_l^m(x) = 0.$$

Her er

$$\frac{d}{dx} (1-x^2)^{-m/2} P_l^m(x) = (1-x^2)^{-m/2} \frac{d}{dx} P_l^m(x) + mx(1-x^2)^{-m/2-1} P_l^m(x).$$

Ved å regne ut den andrederiverte på tilsvarende måte, og multiplisere hele ligningen med $(1-x^2)^{m/2}$, finner vi etter noe regning at

$$\left((1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P_l^m(x) = 0.$$

Konklusjonen er at de tilordnede Legendre-funksjonene $P_l^m(x)$, definert ovenfor, oppfyller samme differensialligning som $\Theta_{lm}(x)$, som var det vi skulle vise.