

LØSNING ØVING 10

Løsning oppgave 10 – 1 3-dimensjonal isotrop harmonisk oscillator

a. Med $z = r \cos \theta$ har vi at

$$\psi_{001} = C_0^2 C_1 e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot r \cos \theta,$$

som er uavhengig av asimutvinkelen ϕ , dvs rotasjonssymmetrisk mhp z -aksen. Faktoren $z = r \cos \theta$ innebærer samtidig at ψ_{001} er antisymmetrisk mhp xy -planet. I dette planet er bølgefunksjonen lik null. Derfor kaller vi dette et **nodeplan** for denne orbitalen.

Sannsynlighetstettheten for denne orbitalen kan skrives på formen(e)

$$\psi_{001}^2 = (C_0^2 C_1)^2 \cdot r^2 e^{-m\omega r^2/\hbar} \cdot \cos^2 \theta = (C_0^2 C_1)^2 \cdot e^{-m\omega(x^2+y^2)} \cdot z^2 e^{-m\omega z^2/\hbar}.$$

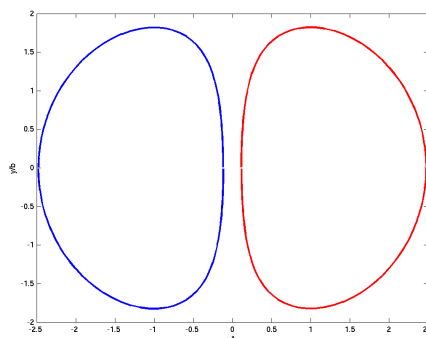
(i) For fastholdt r ser vi av det første uttrykket at sannsynlighetstettheten er maksimal for θ lik null og π , dvs henholdsvis for $z = r$ og $z = -r$. Da skjønner vi at ψ^2 ikke kan være maksimal *utenfor* z -aksen. Verdien av r i de to maksimalpunktene finner vi ved å derivere:

$$0 = \frac{d}{dr}(e^{-m\omega r^2/\hbar} r^2) = \dots = e^{-m\omega r^2/\hbar} \cdot 2r(1 - r^2 m\omega/\hbar) \implies r = \sqrt{\hbar/m\omega}.$$

Sannsynlighetstettheten for denne orbitalen er altså maksimal i to punkter på z -aksen, med $z = \pm\sqrt{\hbar/m\omega}$. (Den deriverte er lik null for $r = 0$ også, men i origo er jo sannsynlighetstettheten minimal, må vi si.)¹

Dersom vi “roterer” funksjonen ψ_{001} 90° rundt y -aksen, får funksjonen ψ_{100} , osv. De tre egenfunksjonene har altså samme form, bare rotert 90 grader i forhold til hverandre, og det samme gjelder for sannsynlighetstetthetene. (Denne egenskapen henger selvsagt sammen med kulesymmetrien til det isotrope oscillator-potensialet.)

b. Figuren forestiller “kotecurver” for tilstanden ψ_{100} , som er rotasjonssymmetrisk mhp x -aksen, men ellers har samme form som for de andre to tilstandene. Siden ψ_{100} er proporsjonal med x , blir bildet i venstre halvplan et speilbilde av høyresiden, bare med motsatt fortegn på ψ .

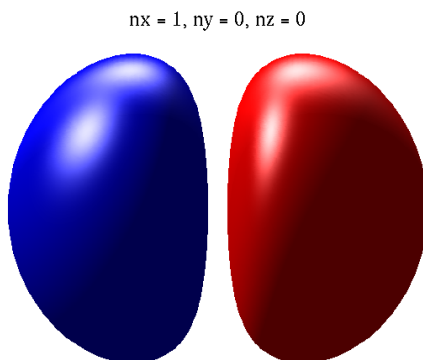


¹(ii) Vi kommer selvsagt fram til akkurat samme konklusjon ved å notere oss at sannsynlighetstettheten kan skrives på formen

$$|\psi_{001}|^2 \propto e^{-m\omega x^2/\hbar} e^{-m\omega y^2/\hbar} z^2 e^{-m\omega z^2/\hbar}.$$

De to første Gaussfaktorene er maksimale for $x = 0$ og $y = 0$, dvs på z -aksen. Den z -avhengige faktoren er maksimal for $z = \pm\sqrt{\hbar/m\omega}$.

Antisymmetrien mhp yz -planet innebærer at dette er et nodeplan for denne tilstanden, hvor $\psi_{100} = 0$. Fra beregningen i pkt. **a** skjønner vi at “lengde-enheten” brukt i figuren er $b = \sqrt{\hbar/m\omega}$. [Langs “kotecurven” til høyre i figuren er ψ 19 % av max; til venstre er ψ motsatt like stor.]



Figuren over viser et 3D-plot av overflaten som svarer til rotasjon av kurvene i forrige figur. Denne er laget vha matlab-programmet orbitalharm.m, som er lagt ut på hjemmesiden, og som tillater deg å velge hvilken overflate du vil tegne (via valg av “probability”), og også fra hvilken vinkel du vil se orbitalen (via “view”). Merk at flatene som forsøkes vist i denne figuren er hva vi kan kalle “lik-sannsynlighets-flater” (analogt med ekvipotensialflater i elektrostatikken). Selve bølgefunksjonen er positiv (og konstant) på flaten til høyre, og motsatt like stor (og konstant) på flaten til venstre.

c. Pariteten til den endimensjonale oscillatorløsningen $\psi_n(x)$ er $(-1)^n$. Pariteten til de tredimensjonale løsningene blir da

$$(-1)^{n_x+n_y+n_z} = (-1)^N$$

(siden både x , y og z skifter fortegn under paritetsoperasjonen). For første eksiterte nivå, $N = 1$, har altså alle de tre løsningene negativ paritet. Det samme har vinkelfunksjonene Y_{1m} , noe som lett kan kontrolleres. (Pariteten til Y_{lm} er generelt $(-1)^l$.)

d. Som nevnt side 3 i Tillegg 5 og i oppgaveteksten, går det her an å finne energiegenfunksjoner som samtidig er egenfunksjoner til dreieimpulsoperatorene $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z$. Dette betyr at det i prinsippet er mulig å lage seg lineærkombinasjoner av de tre egenfunksjonene (100), (010) og (001) for første eksiterte nivå som blir simultane egenfunksjoner til $\hat{H}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z$.

Disse lineærkombinasjonene er lette å finne: Da $z = r \cos \theta = r \sqrt{4\pi/3} Y_{10}$, kan (001) skrives på formen

$$(001) = C_0^2 C_1 r e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot \sqrt{4\pi/3} Y_{10} \equiv R(r) Y_{10}(\theta, \phi).$$

(001) er altså en slik simultan egenfunksjon, med $m = 0$ (dvs $L_z = 0$) og $l = 1$, (dvs $L^2 = 2\hbar^2$). Da

$$x \pm iy = r \sin \theta (\cos \phi \pm i \sin \phi) = r \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp r \sqrt{8\pi/3} Y_{1\pm 1},$$

følger det videre at

$$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} [(100) \pm i(010)] = C_0^2 C_1 r e^{-m\omega r^2/2\hbar} \cdot \sqrt{4\pi/3} Y_{1\pm 1} \equiv R(r) Y_{1\pm 1}(\theta, \phi).$$

Moral så langt er bl.a: (i) For et degenerert nivå er energiegenfunksjonene ikke unike; vi kan lineærkombinere i vilden sky! (ii) Dersom én av energiegenfunksjonene for et bestemt nivå kan skrives som $R(r)Y_{lm}$ (med $l = 1$ og $m = 0$ i det aktuelle tilfellet), vil det eksistere slike funksjoner for alle m -verdiene for den aktuelle l -verdien ($m = 0, \pm 1$ i dette eksemplet), med samme radialfunksjon $R(r)$. (Den underliggende grunnen er at radiallyigningen er uavhengig av m -kvantetallet; se avsn 5.4 i Tillegg 5.)

e. For $N = n_x + n_y + n_z = 2$ ($E = \frac{7}{2}\hbar\omega$) kan vi ha

$$(n_x n_y n_z) = (200), (020), (002), (110), (101), (011),$$

altså seks forskjellige energiegenfunksjoner, slik det også følger fra formelen $g_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ for degenerasjonsgraden (se boka). Pariteten er $+1$ for alle disse seks energiegenfunksjonene.

Lineærkombinasjonen $[(200) + (020) + (002)]/\sqrt{3}$ går som

$$e^{-m\omega r^2/2\hbar} [4x^2 - \frac{2\hbar}{m\omega} + 4y^2 - \frac{2\hbar}{m\omega} + 4z^2 - \frac{2\hbar}{m\omega}] = e^{-m\omega r^2/2\hbar} [4r^2 - \frac{6\hbar}{m\omega}],$$

og er altså en funksjon bare av r , dvs kulesymmetrisk. Da $\hat{\mathbf{L}}^2$ bare inneholder derivasjoner mhp vinklene, følger det at denne lineærkombinasjonen er en egenfunksjon til $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi lik null, altså en såkalt s -bølge (med $l = 0$). Formelt kan vi skrive denne lineærkombinasjonen på formen $R_{N=1,l=0}(r)Y_{00}$. (Husk at $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ er vinkeluavhengig.)

f. Vi merker oss at lineærkombinasjonen ovenfor har paritet $+1$, i likhet med Y_{00} . Av de seks opprinnelige energiegenfunksjonene kan vi totalt danne seks uavhengige lineærkombinasjoner, altså fem andre, uavhengige lineærkombinasjoner i tillegg til den vi nettopp har sett på. Alle disse har positiv paritet, i likhet med vikelfunksjonene Y_{00} og Y_{2m} , for $m = 2, 1, 0, -1, -2$. Da er det vel lett å gjetten seg til at det i tillegg til lineærkombinasjonen ovenfor eksisterer fem andre lineærkombinasjoner av de opprinnelige egenfunksjonene, av typen

$$R_{N=2,l=2}(r)Y_{2m}(\theta, \phi), \quad m = -2, -1, 0, 1, 2.$$

Kommentar 1: Som et eksempel kan du legge merke til at

$$Y_{21}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta (\cos \phi + i \sin \phi)$$

er proporsjonal med $(xz + iyz)/r^2$. Da skjønner du kanskje at $(101) + i(011)$ er proporsjonal med Y_{21} .

Kommentar 2: Generelt har vi for en gitt l -verdi $2l + 1$ mulige m -verdier:

l	0	1	2	3	4	5	osv
$\#m$	1	3	5	7	9	11	
paritet	+	-	+	-	+	-	

For 3. eksiterte nivå ($N = 3$, paritet $-$) har vi $g_3 = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 5 = 10$ tilstander $[(300), (030)$ osv]. Da er det vel klart fra tabellen ovenfor at disse kan lineærkombineres til en “triplett”, $R_{N=3,l=1}(r)Y_{1m}(\theta, \phi)$ for $l = 1$ og en “septuplett”, $R_{N=3,l=3}(r)Y_{3m}(\theta, \phi)$ for $l = 3$.

For $N = 4$ (paritet $+$) har vi $g_4 = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 6 = 15$ tilstander. I tabellen kan du legge merke til at antall tilstander for $l = 0, 2$ og 4 til sammen er $1 + 5 + 9 = 15$.

Løsning oppgave 10 – 2 Litt mer om den hydrogenlignende grunntilstanden

a. Er vist i oppgaveteksten. Det eneste vi trenger er relasjonen $\int (\hat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \hat{F}\Psi_2 d\tau$ for en hermiteske operator $\hat{F}$, som gir

$$\int \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi d^3r = \int (\hat{p}_x \Psi)^* (\hat{p}_x \Psi) d^3r,$$

osv.

b. Med $\psi(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ finner vi at

$$\nabla \psi(r) = \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} \psi(r) = \hat{\mathbf{e}}_r \psi(r) \frac{-1}{a}, \quad \text{slik at} \quad \langle \mathbf{p}^2 \rangle = \hbar^2 \int |\nabla \psi|^2 d^3r = \frac{\hbar^2}{a_0^2} \int \psi^* \psi d^3r = \frac{\hbar^2}{a^2}, \quad \text{q.e.d.}$$

Da blir rms-hastigheten for elektronet

$$v_{rms} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle} / m_e = \frac{\hbar}{m_e a} = \frac{Z\hbar}{m_e \cdot 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)} = Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = Z\alpha c, \quad \text{q.e.d.}$$

I den kvantemekaniske beskrivelsen har elektronet ingen klassisk bane $\mathbf{r}(t)$ og ingen veldefinert hastighet $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}(t)/dt$, men vi kan vel være enige om at det ikke er i ro? (Rms-hastigheten v_{rms} er tross alt av størrelsesorden 10^6 m/s selv for $Z = 1$! For store Z ser vi at den blir en betydelig andel av lyshastigheten. Beskrivelsen bør da egentlig foregå ved hjelp av *relativistisk* kvantemekanikk.) Merk ellers at dreieimpulsen er lik null i grunntilstanden, så bevegelsen kan ikke ha karakter av en rotasjonsbevegelse.

c. Forventningsverdien av den kinetiske energien blir

$$\langle K \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -E \approx +13.6 \text{ eV} \cdot Z^2.$$

Forventningsverdien av $1/r$ finner vi slik:

$$\begin{aligned} \langle 1/r \rangle_a &= \int \psi_a^* \frac{1}{r} \psi_a d^3r = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty e^{-2r/a} \frac{1}{r} \cdot 4\pi r^2 dr & (x \equiv 2r/a) \\ &= \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-x} x dx = \frac{1}{a}, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Da blir

$$\langle V \rangle_a = -\frac{Z\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{m_e a^2} = 2E, \quad \text{q.e.d.}$$

For grunntilstanden har vi altså

$$\langle K \rangle = -E = |E| \quad \text{og} \quad \langle V \rangle = 2E.$$

[Disse relasjonene viser seg å holde for alle de bundne energiegentilstandene for det hydrogenlignende atomet.]

Løsning oppgave 10 – 3 Begynnelsestilstand $\psi_a(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a)$ (with $Z = 1$)

a. Som nevnt i oppgaveteksten er

$$\langle V \rangle_a = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \frac{a_0}{a} = \langle V \rangle_{a_0} \frac{a_0}{a},$$

der $\langle V \rangle_{a_0} \approx -27.2$ eV, så jo mindre a vi velger for den preparerte tilstanden ψ_a , desto mer negativ blir $\langle V \rangle_a$. Så det *går an* å oppnå lavere potensiell energi enn i grunntilstanden, Og det går an å finne en tilstand som ligger nærmere kjernen enn grunntilstanden, vilkårlig nær faktisk, fordi vi i prinsippet står fritt til å preparere en tilstand med vilkårlig liten a . Men som vi skal se — dette straffer seg!

Fra forrige oppgave har vi nemlig

$$\langle K \rangle_a = \frac{\langle \mathbf{p}^2 \rangle_a}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{a_0^2}{a^2} \approx +13.6 \text{ eV} \frac{a_0^2}{a^2} \propto \frac{1}{a^2}.$$

Her ser vi at jo mindre a vi velger — dvs jo mindre område vi skviser begynnelsetilstanden ψ_a inn i — desto større blir (nødvendigvis) gradienten og dermed kvantevillskapen. Dette er akkurat hva vi måtte vente ut fra uskarphetsrelasjonen.

Velger vi f.eks en begynnelsetilstand som er “halvparten så stor” som grunntilstanden ($a = a_0/2$), ser vi at kvantevillskapen øker med en faktor 4, mens størrelsen av $\langle V \rangle$ bare øker med en faktor 2:

$$\langle K \rangle_{a=a_0/2} \approx 54.4 \text{ eV}, \quad \langle V \rangle_{a=a_0/2} \approx -54.4 \text{ eV}, \quad \implies \quad \langle E \rangle_{a=a_0/2} = 0.$$

Så det vi har “vunnet” i form av lavere potensiell energi blir mer enn oppveid i form av økt kinetisk energi.

Prøver vi omvendt å “strekke” begynnelsetilstanden, ved å velge $a = 2a_0$, ser vi at resultatet blir

$$\langle E \rangle_{a=2a_0} = \langle K + V \rangle \approx \frac{1}{4} \cdot 13.6 \text{ eV} + \frac{1}{2} \cdot (-27.2) \text{ eV} = -\frac{3}{4} \cdot 13.6 \text{ eV},$$

som igjen ligger høyere enn energien for grunntilstanden.

b. At

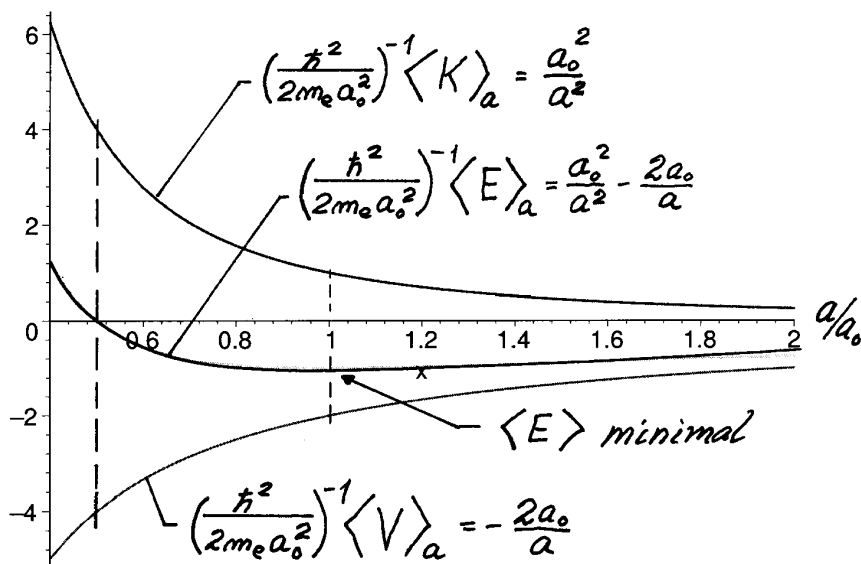
$$\langle E \rangle_a = \langle K + V \rangle_a = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left(\frac{a_0^2}{a^2} - \frac{2a_0}{a} \right)$$

må ha et minimum for en viss verdi av a , skjønner vi straks ved å lage prinsippskisser av de to bidragene som funksjoner av a . Ved å derivere finner vi at

$$\frac{\partial \langle E \rangle_a}{\partial a} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left(-2\frac{a_0^2}{a^3} + \frac{2a_0}{a^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{2a_0}{a^2} \left(-\frac{a_0}{a} + 1 \right).$$

Denne er ganske riktig negativ for $a < a_0$, positiv for $a > a_0$ og lik null for $a = a_0$, hvor $\langle E \rangle_a$ altså har sitt minimum.

Figuren nedenfor viser forventningsverdiene av K , V og E i enheter av Rydberg-energien $\hbar^2/(2m_e a_0^2) = 13.6$ eV, som funksjoner av a/a_0 . Her ser vi hvordan $\langle V \rangle$ går som $-2a_0/a$, mens $\langle K \rangle$ går som $(a_0/a)^2$. Dette betyr at $\langle V \rangle$ og $\langle K \rangle$ vil dominere for henholdsvis store og små a , og da må summen av disse nødvendigvis ha et minimum, som altså opptrer for $a = a_0$.



Moral og utfyllende kommentarer

- Moralen i denne historien er at vi alltid kan preparere atomet i en begynnelsestilstand (ψ_a) som har *mindre utstrekning* (og lavere $\langle V \rangle$) enn grunntilstanden, men kvantevillskapen sørger da for at $\langle E \rangle$ blir *større* enn grunntilstandsenergien. Det koster altså energi å “skvise” systemet, og forsåvidt også å “strekke” det; grunntilstanden representerer et energiminimum. Denne egenskapen henger som vi ser nøye sammen med kvantevillskapen. Derfor kan vi gjerne si at det er kvantevillskapen som hindrer atomer og små og store molekyler i å kollapse, ved at elektronene “detter” inn mot kjernene.

²At atomer og molekyler ikke kolliderer frivillig er én ting; en annen ting er at de kan presses sammen pga ytre trykk. Det er dette som skjer i kompakte stjerner, og ved dannelsen av nøytronstjerner, hvor elektroner

- Det er en enkel sak å vise (ved innsetting) at av funksjonene $\psi_a(r)$ er det bare ψ_{a_0} (grunntilstanden) som er en egenfunksjon til $\widehat{H}$. Så med en “skviset” begynnelsestilstand $\psi_a(r)$ (med $a < a_0$) får vi en ikke-stasjonær tilstand. For $t > 0$ vil en slik tilstand straks begynne å “ese ut”.
- Finnes det andre “lure” begynnelsestilstander $\Psi(\mathbf{r}, t = 0)$ enn de vi har undersøkt her, som kan tenkes å gi lavere $\langle E \rangle$ enn for grunntilstanden? Svaret er nei, og beviset er enkelt: Uansett hvilken lur tilstand Ψ vi velger ved $t = 0$, så kan denne utvikles i energiegentilstandene for dette atomet. Disse kan vi for enkelhets skyld kalle ψ_1, ψ_2 osv, med energiene E_1, E_2 osv, der E_1 er grunntilstandsenergien. Vi har altså

$$\Psi = \sum_{n=1} c_n \psi_n,$$

der $|c_n|^2$ er sannsynligheten for å måle energien E_n . Vha disse sannsynlighetene kan forventningsverdien av energien for den lure tilstanden uttrykkes slik:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\Psi} &= \sum_{n=1} |c_n|^2 E_n & (E_1 < E_2 \leq E_3, \dots) \\ &\geq E_1 \sum_n |c_n|^2 = E_1. \end{aligned}$$

Uansett hvor lure vi er, blir altså $\langle E \rangle$ større enn grunntilstandsenergien. (Likhetsteget gjelder bare når vi velger Ψ lik grunntilstanden ψ_{a_0} .) Så grunntilstanden representerer virkelig et energiminimum. (Mer om dette finner du i boka side 154, men det er utenfor pensum i dette kurset.) Moralen er at grunntilstanden svarer til et energiminimum. Dette gjelder ikke bare for H -atomet, men for alle systemer, som f.eks tyngre atomer, molekyler osv.

- For eksemplet med $\psi_{a_0/2}$, som ga $\langle E \rangle = 0$, skjønner vi nå at det må være betydelige sannsynligheter for å måle $E > 0$, som vil svare til at elektronet stikker av (havner i en kontinuumstilstand).

og protoner “presses” til å “konvertere” til nøytroner, ved såkalt invers β -desintegrasjon:

