

Frist for innlevering: *Tirsdag 28. april kl.1700*

ØVING 12

Oppgave 1 Vinkelfunksjonar, radialfunksjonar og orbitalar for hydrogenliknande system

For ein partikkel som bevegar seg i eit kulesymmetrisk potensial $V(r)$ er det naudsynt (unnatt for den isotropiske harmoniske oscillatoren) og praktisk å operere med simultane eigenfunksjonar til operatorane \hat{H} og $\hat{\mathbf{L}}^2$. Inkluderer vi også \hat{L}_z i dette operatorsettet, kan vi skrive dei simultane eigenfunksjonane på forma

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

der dei sfæriske harmoniske oppfyller eigenverdikningane

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

I formelen for ψ er n det såkalla **hovudkvantetalet**, som pr definisjon er

$$n = l + 1 + n_r,$$

der **radialkvantetalet** n_r pr definisjon er talet på nodar (nullpunkt) i radialfunksjonen for $0 < r < \infty$.

a) Vinkelfunksjonane for $l = 1$, er

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{og} \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

Vis eksplisitt at desse er eigentilstandar til dreieimpulsoperatorane

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

og vis at eigenverdiane er på forma $\hbar^2 l(l+1)$ og $\hbar m$, der l er dreieimpulskvantetalet og m er det magnetiske kvantetalet. [Hint: I denne utrekninga treng du ikkje å bry deg om normeringa.] Desse vinkelfunksjonane er ortonormerte:

$$\int Y_{1m}^* Y_{1m'} d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{1m}^* Y_{1m'} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_{1m}^* Y_{1m'} = \delta_{mm'}.$$

Kontrollér eksplisitt at Y_{11} er normert. Kvifor veit vi desse eigenfunksjonane er ortogonale?

b) La oss gå ut frå at partikkelen er eit elektron som bevegar seg i potensialet $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) = -Z\hbar^2/(m_e a_0 r) \equiv -\hbar^2/(m_e a r)$, slik at vi har eit hydrogenliknande system (der $a = a_0/Z$ er den naturlege lengdskalaen). I Tillegg 5 har vi sett at radialfunksjonen

$$u(r) = rR(r)$$

for dreieimpulskvantetalet l må oppfylle ei eindimensjonal radiallykning på forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] u(r) = E u(r).$$

Det effektive potensialet i hakeparentesen spelar i denne likninga rolla som potensial, og sidan dette er avhengig av l , får vi eit sett av radialfunksjonar og eit sett med tilhøyrande energieigenverdiar for kvar verdi av l . Nokre av løysingane $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$ er finn du i tabellen nedanfor

Radialfunksjonar for hydrogenliknande atom

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

Det viser seg at dei tilhøyrande energieigenverdiane er gjevne ved

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{E_1}{(l+1+n_r)^2}, \quad E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -\frac{1}{2}(\alpha Z)^2 m_e c^2.$$

Her ser ein energieigenverdiane for ein verdi av l er strengt stigande med radialkvantetalet n_r . Forklar dette med enkle ord [Hint: Ta utgangspunkt i samanhengen mellom talet på nullpunkt, krumning og energi i eindimensjonale problem, og husk at likninga for $u(r)$ er eindimensjonal.]

For $l = 1$ er løysinga med lågast energi

$$u_{21} = rR_{21} = C r^2 e^{-r/2a}.$$

Kontrollér ved innsetting at dette er ei løysing av radiallykninga ovanfor, og vis at energieigenverdien er E_2 . Finn konstanten C slik at orbitalane

$$\psi_{21m} = R_{21}(r)Y_{1m}, \quad m = 0, \pm 1,$$

blir normerte, og samanlikn med tabellen. [Hint: $\int_0^\infty x^n e^{-\beta x} dx = n!/\beta^{n+1}$. Husk å integrere over heile rommet.]

Gå ut frå at radialfunksjonen $R(r)$ har eitt eller flere nullpunkt (for $0 < r < \infty$). I ein orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ gjev eit slikt nullpunktet i R opphav til ei kuleforma nodeflate. Kor mange slike kuleforma nodeflater har vi i ein orbital med $R = R_{53}$? Enn med $R = R_{21}$?

Enn med $R = R_{54}$? [Hint: Husk at $n = l + 1 + n_r$.] Kva er den største l -verdien, og kva er det største radialkvantetalet, vi kan ha for eit hovudkvantetal n ?

c) Tilbake til vinkelfunksjonane! Tabellen viser eit utval inklusive dei som vi studerte i a) Forklar med ord korleis funksjonane for $m = 0$, Y_{l0} , avheng av asimut-vinkelen ϕ . Kva symmetri svarer dette til? Samme spørsmål for funksjonane $|Y_{lm}|$ (og dermed $|\psi_{nlm}|$ og sannsynlegheitstettheitene) for $m \neq 0$.

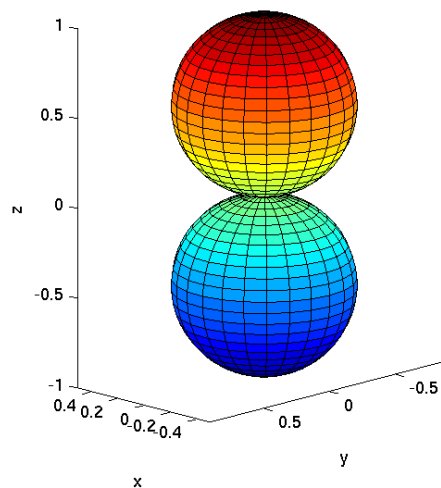
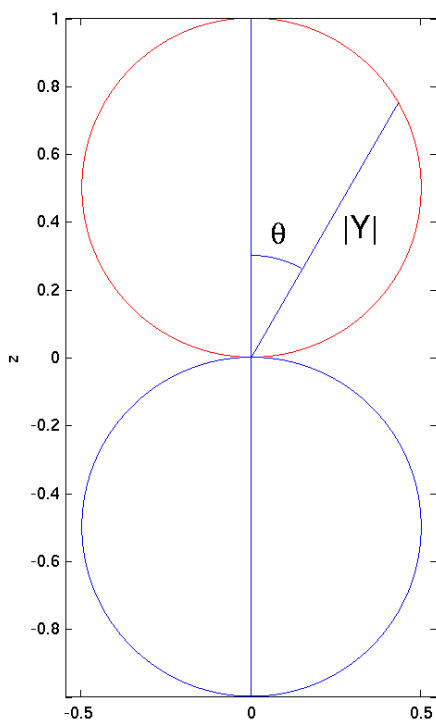
	l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
s	0	0	$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
p	1	0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
		± 1	$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
d	2	0	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
		± 1	$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}}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

Ein kan illustrere korleies vinkelfunksjonane $|Y(\theta, \phi)|$ avheng av θ vha polardiagram. Polardiagrammet til venstre i figuren nedanfor (øvt på neste side) viser dette for ein av funksjonane $|Y_{lm}|$, bortsett frå ein faktor. Kva funksjon, og kva faktor? [Hint: Som du skjønar, peiker z -aksen oppover i denne figuren, og det same gjeld for alle figurane på neste side. I forelesningane har vi sett at vinkelfunksjonane $Y_{lm}(\theta, \phi)$ er proporsjonale med $\sin^{|m|} \theta$ og med eit polynom i $\cos \theta$ av grad $l - |m|$. Dette impliserer at Y som funksjon av θ har $l - |m|$ nullpunkt i intervallet $0 < \theta < \pi$. Akkurat dette får du bruk for fleire ganger i denne oppgåva.]¹

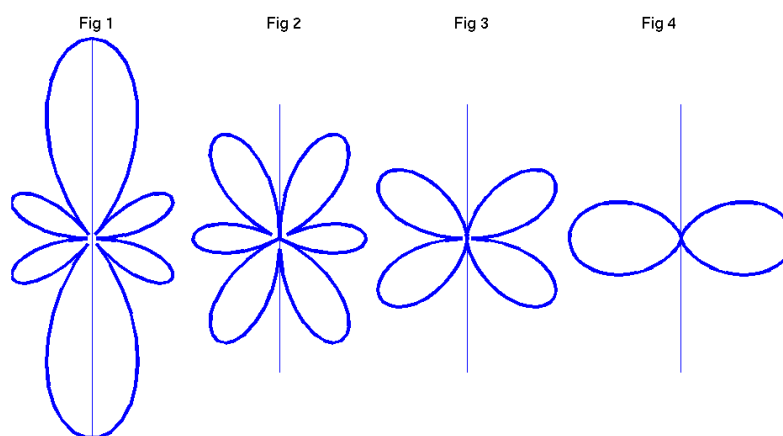
Kva er forteikna til funksjonen Y_{lm} for positive og for negative z ? (Figuren til høgre viser eit slags tredimensjonalt "polardiagram" for denne funksjonen, som ein får ved å rotere polardiagrammet til venstre ein gong rundt z -aksen).

Som du kanskje skjønar (ved å teikne ein rettvinkla trekant med hypotenus lik 1 og éin katet lik $\cos \theta$), er kurvene i figuren til venstre sirkler. Korleis ser polardiagramma for vinkelfunksjonane $Y_{1,\pm 1}$ ut? (Teikn skisse.)

¹I og med at polarvinkelen θ går frå 0 til π , er polardiagrammet eigentleg berre høgre halvpart av figuren til venstre. Det er ganske vanleg å ta med speilbiletet på venstre side for å minne om rotasjons-symmetrien i figuren til høgre.



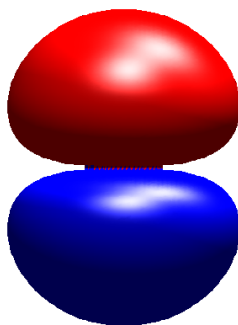
d) Figurane 1–4 nedanfor viser polardiagramma for fire ulike $|Y_{lm}|$ med same l . Kva er m i fig. 1? Kva er då l ? [Husk at Y_{lm} er proporsjonal med $\sin^{|m|}\theta$ og med eit polynom i $\cos\theta$ av grad $l - |m|$. Talet på nullpunkt for $0 < \theta < \pi$ er lik denne graden, altså lik $l - |m|$.] Kva er m -verdiane i figurene 2-4?



Dersom vinkelfunksjonen Y i ein orbital $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ er lik null for ein vinkel $\theta = \theta_0$ (der $0 < \theta < \pi$), vil dette gje opphav til ei nodeflate i orbitalen. Forklar med enkle ord kva slags nodeflater dei fire vinkelfunksjonane ovanfor gjev opphav til.

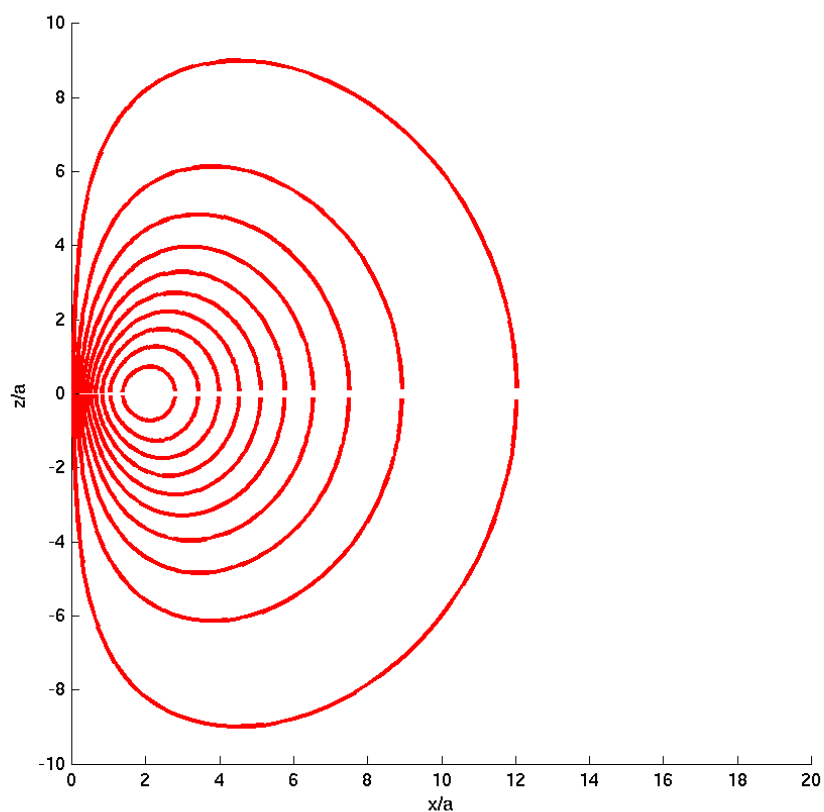
e) La oss nå ta for oss orbitalen $\psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi)$, som er produktet av vinkelfunksjonen Y_{10} og radialfunksjonen $R_{21}(r) \propto re^{-r/2a}$. Radialfunksjonen er maksimal for $r = 2a$ og har ingen nodar, så vi kan lett se den for oss. Då er det vanskelegare å sjå for seg korleis produktet ψ av desse to funksjonane varierer som funksjon av r og θ (Er ψ avhengig av ϕ ?) . Dersom vi fyrst held r fast (dvs tar oss en tur på ei kuleflate med radius r), så fortel vinkelfunksjonen korleis ψ varierer. Held vi derimot *vinklane* fast, og spaserer utover langs ei rett linje frå origo, er det R som funksjon av r , multiplisert med verdien av Y , som gjelds. Figuren viser eit “bilete” av denne orbitalen, som er ei flate med lik sannsynlegheit. Vel vi ein mindre verdi for sannsynlegheiten, blir flata større og endrer også litt form.

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

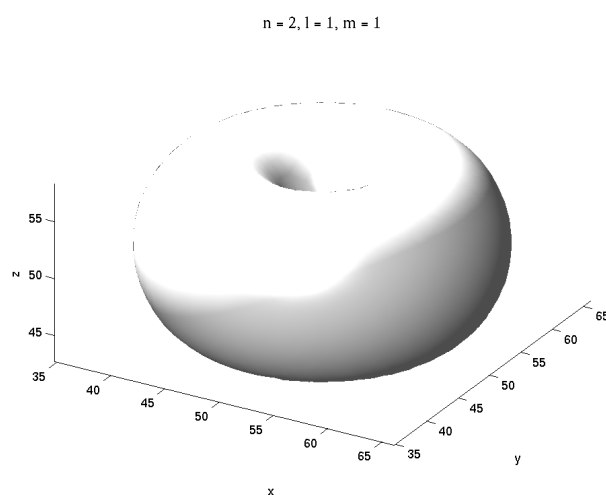


Sjølve bølgjefunksjonen er positiv (og konstant) på øvre flate, og like stor og negativ på nedre flate. Korleis harmonerer dette med pariteten til Y_{10} ? Kva nodeplan har denne orbitalen? I figuren kan det sjå ut som om det er kontakt mellom dei to flatene. Er dette tilfelle? Denne orbitalen kallar ein gjerne $2p_z$ -orbitalen (2 for hovedkvantetallet, p fordi $l = 1$ og z fordi $Y_{10} \propto \cos \theta = z/r$).

f) Orbitalane $\psi_{21,\pm 1} = R_{21}Y_{1,\pm 1}$ kan vi på same vis kalle $2p_{\pm}$ -orbitalane. Figuren nedanfor viser halvparten av eit snitt i xz -planet av desse orbitalane. Meir presist er $|\psi_{21,\pm 1}| = R_{21}(r)|Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi)|$ konstant langs kvar kurve. Ei slik kurve kan difor kallast ei “lik-sannsynlegheitskurve”.



Ved å rotere disse kurvene ein runde rundt z -aksen fås “lik-sannsynleghets-flater”, som har form som ein slags smultring.



Figuren viser ei slik “lik-sannsynleghets-flate” for smultring-orbitalane. Har vi ei nodeflate her?

I mange problem *treng* vi ikkje orbitalar som er eigenfunksjoner til \hat{L}_z . Spesielt i kjemien jobbar ein ofte med real- og imaginærdelane av ψ_{nlm} (som kvar for seg er fullgode energieigen-

funksjonar). Desse reelle eigenfunksjonane er då på forma

$$\Re(e^{im\phi}) = \cos m\phi \quad \text{og} \quad \Im(e^{-im\phi}) = \sin m\phi$$

(som *ikkje* er eigenfunksjonar til \hat{L}_z). Døme er p -orbitalane

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

og

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

Beskriv med ord og enkle skisser korleis $2p_x$ - og $2p_y$ -orbitalane ser ut og er orientert, samanlikna med $2p_z$ -orbitalen

$$\psi_{2p_z} = \psi_{210} = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}.$$