4 - 13 - HYDROGENATOMET - LF

1 Laplaceoperatoren i kulekoordinater er

$$\Delta f = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{r^2\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)$$

så den tidsuavhengige schrödingerlikningen blir

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{r^2\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)\right) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi.$$

Hvis vi nå ganger med r^2, får vi

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)\right) - \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0}\psi = Er^2\psi.$$

og setter alle r-tingene på dene ene siden, får vi

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0}\psi + Er^2\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)\right)$$

Hvis vi nå setter inn $\psi(x) = R(r)Y(\theta,\varphi)$, får vi

$$\begin{aligned}
Y(\theta,\varphi)\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dr}\Big(r^2R'(r)\Big) &+ \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0}R(r)Y(\theta,\varphi) + Er^2R(r)Y(\theta,\varphi)\\
&= -R(r)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)\right)
\end{aligned}$$

og deler vi likningen på $R(r)Y(\theta,\varphi)$ får vi

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R(r)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dr}\Big(r^2R'(r)\Big) &+ \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0} + Er^2\\
&= -\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)\right).
\end{aligned}$$

Siden den ene siden nå kun avhenger av radien og den andre kun av vinklene, må begge sider være konstante, og vi får de to likningene

$$\gamma = \frac{1}{R(r)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dr}\Big(r^2R'(r)\Big) + \frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0} + Er^2$$

og

$$\gamma = -\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)\right).$$

2 Her gjelder det å huske tilbake til oppgave 1 i økt 4-2. Likningen som relaterer stigningene med hensyn på den kartesiske basisen og og kulekoordinatbasisen, er

$$\begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial\theta} & \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} e_r^T \\ \frac{1}{r\sin\varphi}e_\theta^T \\ \frac{1}{r}e_\varphi^T\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3}\end{pmatrix}$$

La oss skrive dette ut i detalj slik:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta\sin\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\varphi \\ -\frac{1}{r\sin\varphi}\sin\theta & \frac{1}{r\sin\varphi}\cos\theta & 0 \\ \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi & \frac{1}{r}\sin\theta\cos\varphi & -\frac{1}{r}\sin\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$

Dette ser nok litt forvirrende ut siden derivasjonsoperatoren står til venstre for kulekoordinatjacobien, så la oss skrive det ut på likningsform slik:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} &= \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin\varphi}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} &= \cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}$$

Nå er det bare å sette inn i uttrykket for L og huske at

$$x = \begin{pmatrix} r\cos\theta\sin\varphi \\ r\sin\theta\sin\varphi \\ r\cos\varphi \end{pmatrix}$$

Det er litt jobb, men du får

$$\begin{aligned} i\hbar L_1 =& r\sin\theta\sin\varphi\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &- r\cos\varphi\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin\varphi}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ =& -\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar L_2 =& r\cos\varphi\left(\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &- r\cos\theta\sin\varphi\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ =& -\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar L_3 =& -r\sin\theta\sin\varphi\left(\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &+ r\cos\theta\sin\varphi\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin\varphi}\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ =& \frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned}$$

og

$$
\begin{aligned}
L^2 =& L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 \\
=& -\hbar^2 \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right)^2 + -\hbar^2 \left(x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} \right)^2 + -\hbar^2 \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right)^2 \\
=& -\hbar^2 \left(\left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)^2 + \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \right)^2 \right) \\
=& -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2\varphi} \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \right) + \frac{1}{\sin\varphi} \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \right)
\end{aligned}
$$

Merk at operatorer ganges ut litt annerledes enn skalarer siden rekkefølgen på derivasjonene ikke nødvendigvis kommuterer. Hvis du blir forvirret er det bare å slenge inn et skalarfelt og derivere og dobbeltsjekke. Her er utregningene i detalj. La

$$
D_1 = -\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad \text{og} \qquad D_2 = -\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}.
$$

Da er

$$
\begin{aligned}
D_1^2 f &= \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)^2 f \\
&= \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) f \\
&= \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) f \\
&= \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} + \sin\theta \frac{\partial f}{\partial\varphi} \right) \\
&= \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\varphi} \right) \\
&\quad + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\varphi} \right) \\
&= \frac{\cos^2\varphi}{\sin^2\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\varphi} \right) \\
&\quad + \sin\theta \cos\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi} \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \sin^2\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial\varphi} \right)
\end{aligned}
$$

og

$$\begin{aligned}
D_2^2 f &= \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^2 f \\
&= \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) f \\
&= \left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(-\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta} + \cos\theta\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right) \\
&= \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) - \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right) \\
&\quad - \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\cos\theta\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right) \\
&= \frac{\cos^2\varphi}{\sin^2\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) - \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right) \\
&\quad - \cos\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \cos^2\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)
\end{aligned}$$

så nå er det bare å bruke produktregelen på de leddene som ikke er skrevet ut og sjekke at alt stemmer.

$\boxed{3}$ Vi beregner

$$\begin{aligned}
\frac{-1}{\hbar^2}[L_1, L_2] &= \left(x_2\frac{\partial}{\partial x_3} - x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\left(x_3\frac{\partial}{\partial x_1} - x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\right) \\
&\quad - \left(x_3\frac{\partial}{\partial x_1} - x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\right)\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_3} - x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\right) \\
&= x_2\frac{\partial}{\partial x_3}\left(x_3\frac{\partial}{\partial x_1}\right) - x_2\frac{\partial}{\partial x_3}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\right) - x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_3\frac{\partial}{\partial x_1}\right) + x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\left(x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\right) \\
&\quad - x_3\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_3}\right) + x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_3}\right) + x_3\frac{\partial}{\partial x_1}\left(x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\right) - x_1\frac{\partial}{\partial x_3}\left(x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\right) \\
&= x_2\frac{\partial}{\partial x_1} + x_2x_3\frac{\partial}{\partial x_3 x_1} - x_2x_1\frac{\partial}{\partial x_3^2} - x_3^2\frac{\partial}{\partial x_2 x_1} - x_3x_1\frac{\partial}{\partial x_2 x_3} \\
&\quad - x_2x_3\frac{\partial}{\partial x_1 x_3} + x_1x_2\frac{\partial}{\partial x_3^2} + x_3^2\frac{\partial}{\partial x_1 x_2} - x_1\frac{\partial}{\partial x_2} - x_3x_1\frac{\partial}{\partial x_2 x_3} \\
&= x_2\frac{\partial}{\partial x_1} - x_1\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{1}{i\hbar}L_3
\end{aligned}$$

slik at

$$[L_1, L_2] = i\hbar L_3.$$

De to andre beregningene er like.

Siden L_1^2 og L_1 kommuterer, får vi

$$\begin{aligned}[L^2, L_1] =&[L_1^2, L_1] + [L_2^2, L_1] + [L_3^2, L_1] \\ =&L_1^2 L_1 - L_1 L_1^2 + L_2^2 L_1 - L_1 L_2^2 + L_3^2 L_1 - L_1 L_3^2 \\ =&L_2^2 L_1 - L_1 L_2^2 + L_3^2 L_1 - L_1 L_3^2 = [L_2^2, L_1] + [L_3^2, L_1]\end{aligned}$$

og nå kunne vi satt inn uttrykkene for L_k og regna i vei, men det er enklere å bruke regneregel 4 her: `https://en.wikipedia.org/wiki/Commutator#Lie-algebra_identities`
og skrive

$$\begin{aligned}[L_2^2, L_1] + [L_3^2, L_1] =&L_2[L_2, L_1] + [L_2, L_1]L_2 + L_3[L_3, L_1] + [L_3, L_1]L_3 \\ =&- i\hbar L_2 L_3 - i\hbar L_3 L_2 + i\hbar L_3 L_2 + i\hbar L_2 L_3 = 0\end{aligned}$$

slik at $[L^2, L_1] = 0$. De andre beregningene er like.

Så regner vi

$$[L_3, L_+] = [L_3, L_1 + iL_2] = [L_3, L_1] + i[L_3, L_2] = i\hbar L_2 + \hbar L_1 = \hbar L_+$$

og så videre.

$\boxed{4}$ Lett!

$$\begin{aligned}L_3 L_+ Y =&L_3 L_+ Y + L_+ L_3 Y - L_+ L_3 + Y \\ =&L_+ L_3 Y + [L_3, L_+]Y \\ =&L_+ L_3 Y + \hbar L_+ Y \\ =&L_+(L_3 + \hbar)Y = (\mu + \hbar)L_+ Y\end{aligned}$$

Merk ellers at egenverdien μ må ha samme benevning som $\hbar$, altså joule sekund.

$\boxed{5}$ Vi har

$$(L^2 - L_3^2)Y = (\lambda - \mu^2)Y.$$

Siden L_1 er hermittisk, er egenverdiene reelle, og da må L_1^2 være positivt definitt. Det samme gjelder for L_2^2 og følgelig for summen av dem. Men da må også $L^2 - L_3^2$ være positivt definitt, og følgelig er

$$\lambda - \mu^2 \geq 0.$$

Merk nå at λ må ha samme benevning som $\hbar^2$.

$\boxed{6}$ Vi kan fortsette som i oppgave 4 og se ved induksjon at

$$L_3 L_+^n Y = (\mu + n\hbar)L_+^n Y$$

men når $(\mu + n\hbar)^2$ når opp til λ må dette stoppe opp på en eller annen måte siden $L^2 - L_3^2$ er en hermittisk lineæroperator og vi ikke kan ha $(\mu + n\hbar)^2 \geq \lambda$. Den eneste måten å få dette til på er at $L_+^m Y = 0$ for en eller annen m. Av samme grunn må $L_-^n Y = 0$ for en eller annen n. La oss kalle de korresponderende egenvektorene for Y_l og Y_k og egenverdiene til L_3 for $l\hbar$ og $k\hbar$ der l og k er benevningsløse tall. (Husk at μ må ha samme benevning som $\hbar$.) Egenvektorlikningene til disse med hensyn på L_2 blir

$$\begin{aligned} L^2 Y_l &= \left(L_- L_+ + L_3^2 + \hbar L_3\right) Y_l \\ &= \left(0 + l^2\hbar^2 + \hbar^2 l\right) Y_l \\ &= \hbar^2 l(l+1) Y_l \end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned} L^2 Y_k &= \left(L_+ L_- + L_3^2 - \hbar L_3\right) Y_k \\ &= \left(0 + k^2\hbar^2 - \hbar^2 k\right) Y_l \\ &= \hbar^2 k(k-1) Y_k \end{aligned}$$

så det er klart at de er egenvektorer til L^2. Men siden L^2 kommuterer med L_+ og L_-, kan vi beregne at

$$L^2 L_+ Y = L_+ L^2 Y = L_+ \lambda Y = \lambda L_+ Y$$

og

$$L^2 L_- Y = L_- L^2 Y = L_- \lambda Y = \lambda L_- Y$$

så vi må ha

$$\hbar^2 l(l+1) = \lambda = \hbar^2 k(k-1).$$

Likningen $l(l+1) = k(k-1)$ er en annengradslikning i l for hver verdi av k, og abc-formelen gir

$$\begin{aligned} l &= \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k(k-1)}}{2} \\ &= \frac{-1 \pm 2\left(k - \frac{1}{2}\right)}{2} = -\frac{1}{2} \pm \left(k - \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

slik at enten $l = -k$ eller $l = k - 1$. Den siste likningen er ikke mulig siden $l \geq k$, så vi må ha $l = -k$. Siden det for hvert valg av l finnes både $\mu_l = l\hbar$ og $\mu_{-l} = -l\hbar$ og du skal kunne gå i hele steg mellom disse ved å bruke L_+ og L_-, må det nesten være slik at l er enten et helt eller et halvt tall.

$\boxed{7}$ Så med all vår nye kunnskap kan vi skrive likningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)\right) = \gamma Y(\theta,\varphi)$$

om til

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y_l(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y_l(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)\right) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e} Y_l(\theta,\varphi)$$

eller

$$\frac{1}{\sin^2\varphi}\left(\frac{\partial^2 Y_l(\theta,\varphi)}{\partial\theta^2}\right)+\frac{1}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\sin\varphi\frac{\partial Y_l(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)=-l(l+1)Y_l(\theta,\varphi)$$

Vi setter $Y_l(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ inn i denne likningen og får og får

$$\frac{\Phi(\phi)}{\sin^2\varphi}\Theta''(\theta)+\frac{\Theta(\theta)}{\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)=-l(l+1)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

og så deler vi på $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ og får

$$\frac{1}{\Theta(\theta)\sin^2\varphi}\Theta''(\theta)+\frac{1}{\Phi(\varphi)\sin\varphi}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)=-l(l+1)$$

som kan skrives om til

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\Theta''(\theta)=-\frac{\sin\varphi}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)+l(l+1)\sin^2\varphi.$$

Følgelig er

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\Theta''(\theta)$$

og

$$-\frac{\sin\varphi}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)+l(l+1)\sin^2\varphi$$

begge konstante, slik at

$$\Theta''(\theta)=\alpha\Theta(\theta)$$

og

$$-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)+l(l+1)\Phi(\varphi)\sin^2\varphi=\alpha\Phi(\varphi).$$

Siden Θ må være periodisk er det klart at $\alpha<0$, og det peneste er nå (akkurat som i TMA4106) å sette $\gamma=-m^2$ og

$$\Theta_m(\theta)=A_m\cos m\theta+B_m\sin m\theta,$$

men for vårt formål er det nå mer praktisk å skrive dette som

$$\Theta_m(\theta)=A_m e^{im\theta}+B_m e^{-im\theta}.$$

og så husker vi på at $m^2\le l(l+1)$, siden $\hbar m$ er egenverdien til L_3.

$\boxed{8}$ Dersom $p(s)=\Phi(\arccos(s))$ er $p'(s)=-\Phi'(\arccos(s))/\sqrt{1-s^2}$ eller

$$\frac{d}{d\varphi}=-\sqrt{1-s^2}\frac{d}{ds}$$

om du foretrekker det. For øvrig er $\sin\varphi=\sin(\arccos(s))=\sqrt{1-s^2}$, så likningen

$$\sin\varphi\frac{d}{d\varphi}\Big(\Phi'(\varphi)\sin\varphi\Big)=\left(m^2-l(l+1)\sin^2\varphi\right)\Phi(\varphi)$$

blir

$$(1-s^2)\frac{d}{ds}\Big((1-s^2)p'(s)\Big) = \left(m^2 - l(l+1)(1-s^2)\right)p(s)$$

eller

$$\frac{d}{ds}\Big((1-s^2)p'(s)\Big) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{(1-s^2)}\right)p(s) = 0$$

La oss begynne med spesialtilfellet $m = 0$, slik at

$$\frac{d}{ds}\Big((1-s^2)p'(s)\Big) + l(l+1)p(s) = 0$$

eller

$$(1-s^2)p''(s) - 2sp'(s) + l(l+1)p(s) = 0$$

Det vanlige er å gjette på en løsning på potensrekkeform:

$$p(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n s^n$$

Dersom vi er i det absolutte konvergensområdet til denne, kan vi derivere og få

$$p'(s) = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n s^{n-1} \qquad \text{og} \qquad p''(s) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n s^{n-2}$$

som innsatt i likningen gir

$$(1-s^2)\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n s^{n-2} - 2s\sum_{n=1}^{\infty} n a_n s^{n-1} + l(l+1)\sum_{n=0}^{\infty} a_n s^n = 0$$

eller

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

Sammenlikner vi koeffisientene på hver potens av s, får vi

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} - n(n-1)a_n - 2na_n + l(l+1)a_n = 0$$

slik at

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+2)(n+1)}.$$

Her ser vi at for $s = \pm 1$ vil rekken divergere med mindre vi kombinerer heltallsløsningen $\lambda = l(l+1)$ med kravet at $a_0 = 0$ eller $a_1 = 0$ alt etter om l er odde eller jevn. Da vil rekken terminere og så får vi polynomløsninger. Disse polynomene kalles **legendrepolynomene**[1] P_l og det er de du får ut om du gramschmidter $1, s, s^2, \cdots$. De dukker visst opp i nevralnett, og det er de du skal bruke om du ønsker å beregne et integral numerisk til en helt insane presisjon.[2]

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Legendre_polynomials

[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Gauss-Legendre_quadrature

Dersom $m \neq 0$, blir likningen noe mer komplisert, men løsningene er **de assosierte legendre-funksjonene**[3]

$$P_l^m(s) = (-1)^m (1-s^2)^{m/2} \frac{d^m}{ds^m} P_l(s).$$

Det litt for kjedelig å regne seg frem til denne formen, så vi kan ta det for god fisk. Det generelle studiet av likninger i denne kategorien kalles **sturmliouvilleteori**[4] og er litt hardt for oss, men noen av dere vil nok støte på det senere.

$\boxed{9}$ Dersom r er stor blir alt som er delt på r veldig lite, så vi står igjen med

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} R''(r) + ER(r) = 0$$

og siden $E < 0$ for bundne tilstander blir løsningen

$$R(r) \approx e^{-r\sqrt{-2Em_e}/\hbar}$$

Dette motivererer

$$\alpha^2 = -\frac{2Em_e}{\hbar^2} \qquad \text{og} \qquad \rho = 2\alpha r.$$

Det finnes også en løsning med positiv eksponent, men den skroter vi siden $|\Psi|^2$ skal være en sannsynlighetstetthet. Det finnes også en integrasjonskonstant jeg ikke skrev opp. Kjerneregelen gir

$$S'(\rho) = \frac{1}{2\alpha} R'(\rho/2\alpha) \qquad \text{og} \qquad S''(\rho) = \frac{1}{4\alpha^2} R''(\rho/2\alpha)$$

så likningen for S blir

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\Big(4\alpha^2 S''(\rho) + \frac{8\alpha^2}{\rho} S'(\rho)\Big) + \left(\frac{2\alpha q^2}{4\pi\rho\epsilon_0} + E\right) S(\rho) = \frac{4\alpha^2\hbar^2 l(l+1)}{2m_e\rho^2} R(r).$$

eller (vi deler ut $E = -\alpha^2\hbar^2/2m_e$)

$$4S''(\rho) + \frac{8}{\rho} S'(\rho) - \left(1 - \frac{4\rho_0}{\rho} + \frac{4l(l+1)}{\rho^2}\right) S(\rho) = 0.$$

$\boxed{10}$ Vi beregner

$$S'(\rho) = e^{-\rho/2}\left(F'(\rho) - \frac{1}{2}F(\rho)\right)$$

og

$$\begin{aligned} S''(\rho) =& -\frac{1}{2}e^{-\rho/2}\Big(F'(\rho) - \frac{1}{2}F(\rho)\Big) + e^{-\rho/2}\Big(F''(\rho) - \frac{1}{2}F'(\rho)\Big) \\ =& e^{-\rho}\Big(F''(\rho) - F'(\rho) + \frac{1}{4}F(\rho)\Big). \end{aligned}$$

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Associated_Legendre_polynomials
[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Sturm-Liouville_theory

Vi setter denne inn i likningen og deler ut $e^{-\rho/2}$ og får

$$F''(\rho) - F'(\rho) + \frac{1}{4}F(\rho) + \frac{2}{\rho}\Big(F'(\rho) - \frac{1}{2}F(\rho)\Big) - \left(\frac{1}{4} - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)F(\rho) = 0$$

eller

$$F''(\rho) + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)F'(\rho) - \left(\frac{1-\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)F(\rho) = 0.$$

Antar vi en løsning på potensrekkeform:

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^n \qquad F'(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} na_n\rho^{n-1} \qquad F''(\rho) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\rho^{n-2}$$

og setter inn, får vi

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\rho^{n-2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)\sum_{n=1}^{\infty} na_n\rho^{n-1} - \left(\frac{1-\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^n = 0.$$

La oss rydde litt:

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\rho^{n-2} + 2\sum_{n=1}^{\infty} na_n\rho^{n-2} - \sum_{n=1}^{\infty} na_n\rho^{n-1}$$
$$-(1-\rho_0)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^{n-1} - l(l+1)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^{n-2} = 0$$

og skrive om indeksene:

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)a_{n+2}\rho^n + 2\sum_{n=0}^{\infty}(n+1)a_{n+1}\rho^{n-1} - \sum_{n=0}^{\infty}(n+1)a_{n+1}\rho^n$$
$$-(1-\rho_0)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^{n-1} - l(l+1)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^{n-2} = 0$$

og så er det bare å brette opp ermene og studere koeffisientene til forskjellige potenser av ρ:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\rho^2}: &\qquad -l(l+1)a_0\\
\frac{1}{\rho}: &\qquad 2a_1 - (1-\rho_0)a_0 - l(l+1)a_1\\
1: &\qquad 6a_2 - a_1 - (1-\rho_0)a_1 - l(l+1)a_2\\
\vdots &\\
\rho^k: &\qquad (k+2)(k+3)a_{k+2} - (k+1)a_{k+1} - (1-\rho_0)a_{k+1} - l(l+1)a_{k+2}
\end{aligned}$$

Av dette ser vi at alle koeffisienter helt opp til $(k+2)(k+3) = l(l+1)$ må være null. Denne kan være sann på to måter; og den positive (og eneste korrekte) løsningen er $k = l - 2$, og dette betyr at a_l er den første koeffisienten som kan være ulik null.

11 Vi beregner

$$\begin{aligned} F(\rho) &= \rho^l L(\rho) \\ F'(\rho) &= l\rho^{l-1}L(\rho) + \rho^l L'(\rho) \\ F''(\rho) &= l(l-1)\rho^{l-2}L(\rho) + 2l\rho^{l-1}L'(\rho) + \rho^l L''(\rho) \end{aligned}$$

og setter inn i likningen for F og får

$$\begin{aligned} &l(l-1)\rho^{l-2}L(\rho) + 2l\rho^{l-1}L'(\rho) + \rho^l L''(\rho) \\ &\qquad + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)\left(l\rho^{l-1}L(\rho) + \rho^l L'(\rho)\right) - \left(\frac{1-\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\rho^l L(\rho) = 0 \end{aligned}$$

og deler vi ut ρ^{l-1} og rydder litt, får vi

$$\rho L''(\rho) + (2(l+1) - \rho)L'(\rho) + (\rho_0 - l + 1)\,L(\rho) = 0.$$

Vaniljelaguerre er

$$\rho L_n''(\rho) + (1-\rho)L_n'(\rho) + nL_n(\rho) = 0$$

og laplacer vi denne og rydder, får vi ($L_n(0)$ kansellerer)

$$(s - s^2)\frac{d}{ds}\mathcal{L}\Big(L_n\Big) + (n + 1 - s)\mathcal{L}\Big(L_n\Big) = 0$$

som har løsning

$$\mathcal{L}\Big(L_n\Big) = \frac{(s-1)^n}{s^{n+1}}.$$

Nå er det bare å se at

$$\mathcal{L}\Big(\frac{d^n}{d\rho^n}\left(\rho^n e^{-\rho}\right)\Big) = \frac{n!s^n}{(s+1)^{n+1}}$$

slik at

$$\mathcal{L}\left(\frac{e^{-\rho}}{n!}\frac{d^n}{d\rho^n}\left(\rho^n e^{-\rho}\right)\right) = \frac{(s-1)^n}{s^{n+1}}.$$

Dette betyr at laguerrepolynomene tilfredsstiller rekursjonen

$$L_n(\rho) = \frac{e^{-\rho}}{n!}\frac{d^n}{d\rho^n}\left(\rho^n e^{-\rho}\right).$$

Dette gir laguerrepolynomene på en konstant nær. Det finnes mange andre måter å definere dem på, for eksempel

$$L_n(\rho) = \sum_{n=0}^{n}\binom{n}{k}\frac{(-1)^k}{k!}\rho^k$$

eller ved rekursjonen

$$\rho L_n'(\rho) = n\Big(L_n(\rho) - L_n'(\rho)\Big)$$

eller

$$L_n(\rho) = \frac{1}{n!}\left(\frac{d}{d\rho} - 1\right)^n \rho^n.$$

Løsningene L_n^k til den assosierte laguerrelikningen

$$\rho L''(\rho) + (2(l+1) - \rho)L'(\rho) + (\rho_0 - l - 1)\, L(\rho) = 0$$

kan nå skrives

$$L_n^k(\rho) = (-1)^k \frac{d^k}{d\rho^k} L_{n+k}(\rho)$$

der $k = 2(l+1)$ og $n = \rho_0 - l - 1$.[5]

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Principal_quantum_number