

4 - 13 - HYDROGENATOMET

La oss avslutte torturen med å analysere hydrogenatomet. Schrödingerlikningen i tre romlige dimensjoner er

$$i\hbar\dot{\Psi} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\Psi + V\Psi.$$

der m_e er elektronmassen. Den enkleste modellen som spår noe fornuftig om hydrogenatomet, får du ved å sette inn det elektrostatiske potensialet

$$V(x) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|x|}$$

der q er elektronprotonladningen og r er avstanden fra origo, som settes fast i protonet. Likningen blir

$$i\hbar\dot{\Psi}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\Psi(x, t) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|x|}\Psi(x, t)$$

og dette problemet lar seg faktisk fullstendig løse med penn og papir, men da trenger vi alle triksene vi har lært. Derfor er hydrogenatomet en fornuftig apoteose. Vi løser selvfølgelig med å separere variable, og jeg håper du husker at dette gjøres på en spesiell måte i tid og at vi får

$$\Psi(x, t) = e^{-Eit/\hbar}\psi(x)$$

der ψ tilfredsstiller den tidsuavhengige schrödingerlikningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|x|}\psi = E\psi.$$

Siden det elektrostatiske potensialet kun avhenger av avstanden til origo, tenker vi det er lurt å prøve kulekoordinater, så la oss nå anta

$$\psi(x) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

og separere videre.

1 Bruk uttrykket for laplaceoperatoren i kulekoordinater og vis at

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d}{dr}\left(r^2R'(r)\right) + \left(\frac{q^2r}{4\pi\epsilon_0} + Er^2\right)R(r) = \gamma R(r)$$

og at

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

der γ er en foreløpig ubestemt separasjonskonstant.

Likningen for R er ikke så vanskelig å håndtere, men vi må nesten vite noe om λ for å komme igang med analysen, og denne informasjonen gjemmer seg i likningen for Y , som er noe verre å håndtere slik den står. Derfor er det på sin plass å innføre litt mer formalisert kvantefysikk - dette vil faktisk spare oss for en del arbeid. Du husker kanskje at operatoren som gir bevegelsesmengde langs e_k er

$$\hat{p} = L_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}.$$

Det klassiske drivmomentet er $x \times p$, så da kommer det kanskje ikke som noe sjokk at det kvantemekaniske drivmomentet er

$$\begin{aligned} L &= -i\hbar x \times \nabla \\ &= -i\hbar \left(\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) e_1 + \left(x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} \right) e_2 + \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) e_3 \right) \\ &= L_1 e_1 + L_2 e_2 + L_3 e_3. \end{aligned}$$

Når kvantefysikere skriver L^2 , mener de

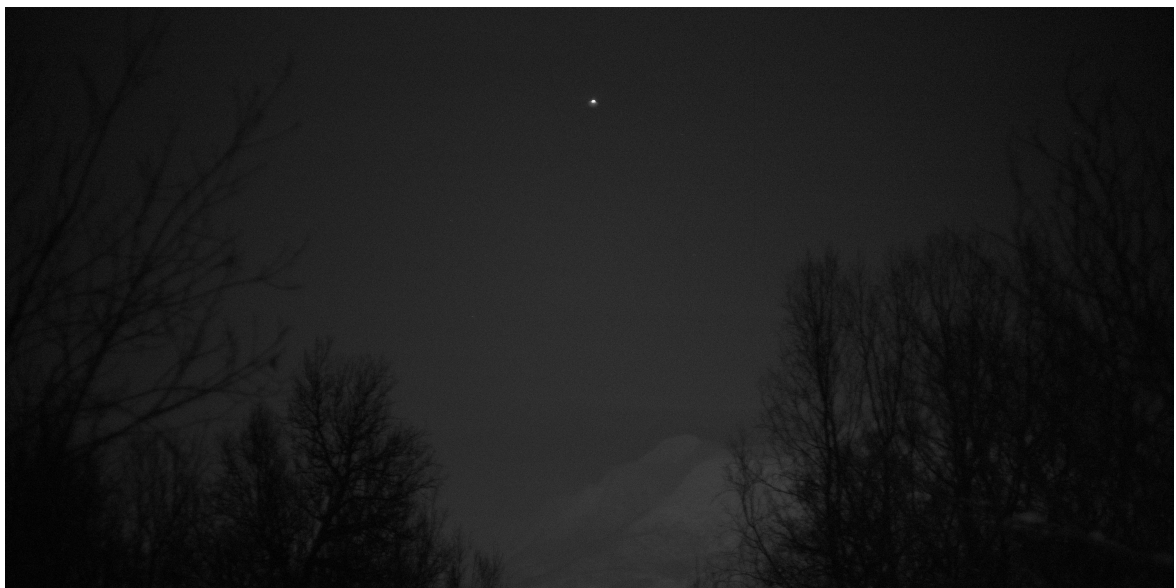
$$\begin{aligned} L^2 &= L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 \\ &= \hbar^2 \left(\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right)^2 + \left(x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} \right)^2 + \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial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

og her kommer en oppgave som er hårete og lang, men ikke spesielt vanskelig.

2] Vis at L^2 er $-\hbar^2$ ganger vinkeldelen av laplaceoperatoren i kulekoordinater:

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

(Hint: Skriv L_1 , L_2 og L_3 i kulekoordinater og regn i vei.)



Konklusjonen etter forrige oppgave er at vinkellikningen fra oppgave 1 kan skrives

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

der

$$\lambda = 2m_e \gamma.$$

Nå er det faktisk enklere og mer generelt å hente ut informasjon om λ ved å studere drivmomentoperatoren enn ved å studere vinkellikningen direkte, så det skal vi gjøre. Det første steget er å introdusere **kommutatoren**¹ mellom to lineæroperatører

$$[A, B] = AB - BA$$

og nå er det bare å regne i vei. Det neste steget er å vise at

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

og at

$$[L^2, L_1] = [L^2, L_2] = [L^2, L_3] = 0$$

og så må vi innføre **stigeoperatorene**²

$$L_+ = L_1 + iL_2 \quad L_- = L_1 - iL_2$$

og vise at

$$[L_3, L_+] = \hbar L_+ \quad [L_3, L_-] = \hbar L_-$$

og at

$$[L^2, L_+] = [L^2, L_-] = 0$$

og at

$$L^2 = L_+ L_- + L_3^2 - \hbar L_3 = L_- L_+ + L_3^2 + \hbar L_3.$$

- 3] Værsgod sett igang.
(Du får bruk for regnereglene her: https://en.wikipedia.org/wiki/Lie_algebra)



¹https://en.wikipedia.org/wiki/Lie_algebra

²https://en.wikipedia.org/wiki/Ladder_operator

La oss nå anta at L^2 og L_3 har en felles egenvektor Y :

$$L^2 Y = \lambda Y \quad L_3 Y = \mu Y$$

Siden $L_+ Y$ og $L_- Y$ kommuterer med L^2 , er det lett å se at $L_+ Y$ og $L_- Y$ er egenvektorer for L^2 :

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

Hvorvidt L^2 og L_3 faktisk *har* en felles egenvektor Y er et spørsmål for funksjonalanalysen³ og ikke helt trivielt å vise, men det har ikke så mye å si for oss, for vi skal analysere hydrogenatomet, og da kommer vi til å finne de egenvektorene vi trenger. Man sier "stigeoperatorer" fordi

$$L_3 L_+ Y = (\mu + \hbar) L_+ Y \quad \text{og} \quad L_3 L_- Y = (\mu - \hbar) L_- Y.$$

4 Vis dette.

Vi får altså en stige. Denne stigen må stoppe i begge retninger, siden

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

5 Vis dette.

(Hint: Bruk at $L^2 - L_3^2 = L_1^2 + L_2^2$ og at L_1 og L_2 er hermittisk lineæropoperatorer.)

Til slutt er det nå bare å bruke

$$L^2 = L_+ L_- + L_3^2 - \hbar L_3 = L_- L_+ + L_3^2 + \hbar L_3$$

og så ser vi at

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

der l er et hel- eller halvtall.

6 Vis dette.



³https://en.wikipedia.org/wiki/Hilbert_space

Nå som vi vet at $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$ der l er et helt eller et halvt tall, vet vi at $\gamma = \hbar^2 l(l+1)/2m_e$ og nå er det ikke så ille å regne ut Θ , Φ og R . Vinkellikningen kan separeres videre ved å anta at

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi).$$

og det sier seg selv at Θ må være en 2π -periodisk funksjon siden det å legge til 2π bare er å gå én gang rundt hydrogenatomet.

7 Vis at $\Theta''(\theta) + m^2\Theta = 0$ der m er et heltall.

Likningen over er så enkel at det var pensum i TMA4101 å løse den, og løsningen for en gitt m er alle lineærkombinasjoner på formen

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

Likningen for Φ er mer komplisert:

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

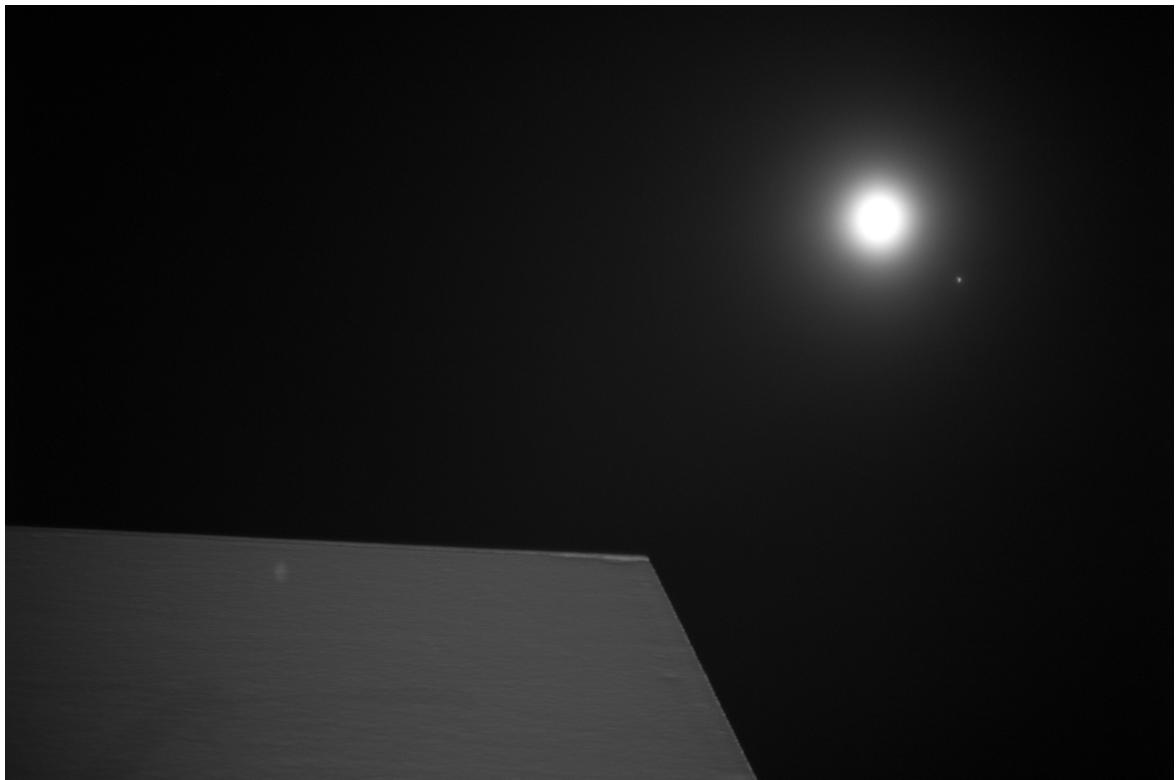
Denne er ikke så god å håndtere som den står, men en koordinattransformasjon gjør susen.

8 La $p(s) = \Phi(\arccos(s))$ og utled **legendres assosierte likning**⁴

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

og finn løsningene. Det vanligste er å skrive p som en potensrekke og så prøve å regne ut koeffisientene.

(Hint: Begynn med spesialtilfellet $m = 0$ og bruk den heltallige løsningen av l .)



⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Associated_Legendre_polynomials

Likningen for R er

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d}{dr} \left(r^2 R'(r) \right) + \left(\frac{q^2 r}{4\pi\epsilon_0} + Er^2 \right) R(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e} R(r)$$

eller

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

om du vil. Å løse denne er litt mer involvert enn den for Y . Vi er ferdige med å separere variable, men det går fremdeles an å vinne noe på å splitte R videre opp. Den klassiske strategien er å analysere hvordan R oppfører seg (1) langt ute og (2) tett på kjernen og så skrelle av oppførselen ved å skrive R som produkter av funksjonene vi hoster opp på denne måten. La oss først skrelle av noen fysiske konstanter. Det vanlige er å innføre parametrene

$$\alpha^2 = -\frac{2Em_e}{\hbar^2} \quad \text{og} \quad \rho_0 = \frac{m_e q^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha}$$

og variablene

$$\rho = 2\alpha r \quad \text{og} \quad S(\rho) = R(\rho/2\alpha)$$

slik at likningen blir

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

Siden konvensjonen er at potensiell energi er null uendelig langt vekk fra kjernen, må bundne tilstander ha $E < 0$.⁵

9 Utled likningen og finn motivasjonen for ρ ved å studere hva som skjer langt fra kjernen.

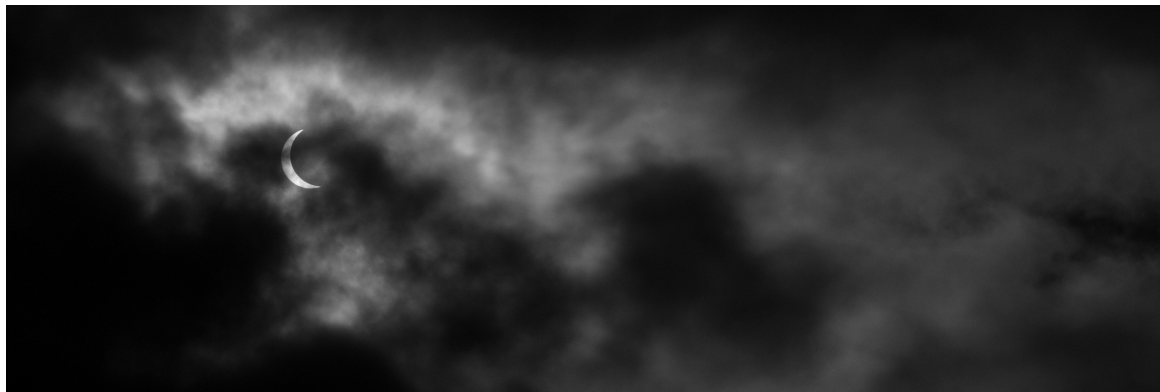
Langt ut fra protonet bør jo bølgefunksjonen helst gå mot null siden elektronet stort sett holder seg tett på kjernen. Dette kan vi utnytte ved å skrive

$$S(\rho) = e^{-\rho/2} F(\rho)$$

og skrive om likningen til

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

10 Utled denne og prøv en løsning på potensrekkeform slik som i oppgave 8.



⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Bound_state

Forholdet mellom koeffisientene til rekkeutviklingen av en eventuell løsning vil gå som $1/k$ når k blir stor:

$$\frac{a_{k+2}}{a_{k+1}} = \frac{(k+2) - \rho_0}{(k+2)(k+3) - l(l+1)} \sim \frac{2}{k}$$

Dette impliserer at rekkeutviklingen går omtrent som en eksponensialfunksjon med positiv eksponent, og dette kan vi ikke ha noe av, for det blir ikke noen normaliserbar bølgefunksjon. Vårt eneste håp er derfor å satse på at kanskje ρ_0 er et heltall slik at rekken terminerer når $2(k+2) = \rho_0$ og det produseres polynomløsninger. Det er klart av forrige oppgave at om en vanlig potensrekkeløsning finnes, starter den tidligst på $k = l$. Derfor skreller vi av litt ved å sette

$$F(\rho) = \rho^l L(\rho),$$

slik at

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

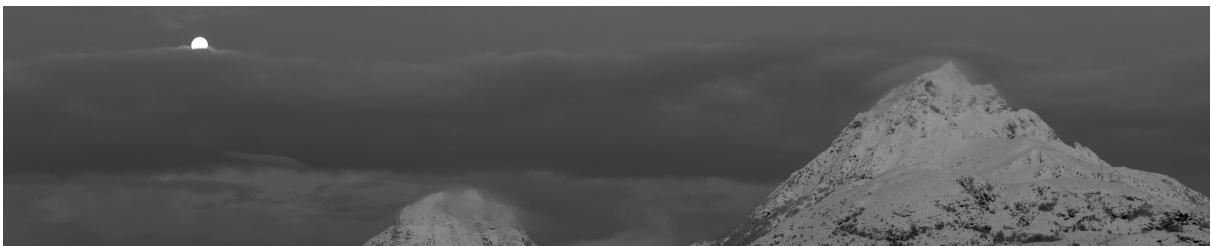
Dette kalles **den assosierte laguerrelikningen**.⁶ Løsningene til denne bygges fra løsningene til den noe enklere **laguerrelikningen**

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

og vi ender opp med en haug med forskjellige polynomløsninger.

- 11** Utled den assosierte laguerrelikningen, løs vaniljevarianten og finn ut hvordan du bygger løsninger til den assosierte likningen.
(Den enkleste løsningen for laguerre vanilla er faktisk laplacetransform, se eks 3 i 6.7 i Kreyszig.)

Schrödingers analyse av hydrogenatomet regnes som et av de viktigste arbeidene i teoretisk fysikk i det tjuende århundret, og derfor er det flere nobelprisvinnere som har skrevet elementære lærebøker om det.⁷ Bølgefunksjonene til de forskjellige elektronskallene får du nå vet å sette alt sammen og normalisere. Det blir et svineri uten sidestykke, og de fleste slår seg til ro⁸ med å se på fine figurer av elektronskallene og studere formlene for energinivåene.⁹ Ideelt sett skulle vi nå involvert relativitetsteorien, begynt på spinn og funnet den relativistiske korreksjonen¹⁰ til balmerserien¹¹ men du blir reddet av gongongen - dette var det vi rakk. God påske.



⁶https://en.wikipedia.org/wiki/Laguerre_polynomials

⁷Du finner Linus Paulings versjon her:

<https://archive.org/details/ost-physics-introductiontoqu031712mbp/mode/2up>

og Feynmans versjon her:

https://www.feynmanlectures.caltech.edu/III_19.html

og en gjennomgang av Schrödingers originale løsning her:

<https://arxiv.org/abs/2007.14798>

Griffiths "Introduction to Quantum Mechanics" er kanskje den enkleste boken å lese.

⁸<https://www.frontiersin.org/journals/ecology-and-evolution/articles/10.3389/fevo.2023.1191274/full>

⁹https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen-like_atom

¹⁰https://en.wikipedia.org/wiki/Balmer_series

¹¹https://en.wikipedia.org/wiki/Fine_structure