

Radialligning med isotrop $V(r)$

[PCH 5.6 ; DFG 4.1 ; IØ 5.4]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] R \cdot Y_{lm} = E R \cdot Y_{lm}$$

- Bruk $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ og multipliser ligningen med $-2\mu/\hbar^2 Y_{lm}$
- Innfør $u(r) = r \cdot R(r)$; da er $R'' + \frac{2}{r} R' = \frac{u''}{r}$
- Multipliser ligningen for u med $-\hbar^2 r/2\mu$

Gir en TUSL i 1D,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' + V_{\text{eff}}^l u = E u$$

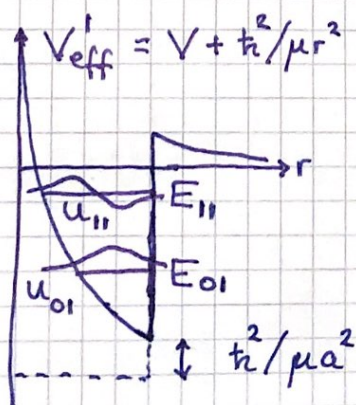
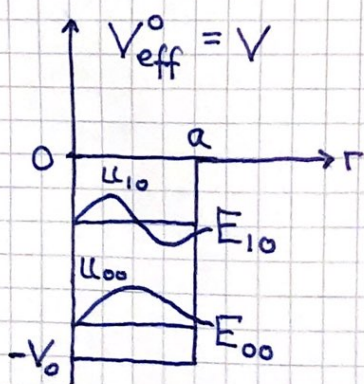
med et l -avhengig effektivt potensial

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

Når $l > 0$, blir området nær $r=0$ klassisk forbudt pga det frastøtende sentrifugalbidraget

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Eks: $V(r) = -V_0$ for $r \leq a$; $V(r) = 0$ for $r > a$



Bundne tilstander

$u_{n_r l}(r)$ med

$n_r = 0, 1, \dots$

nul punkter ;

energiegenverdier

$$E_{n_r l} = E_{00}, E_{01}, \dots$$

Coulombpotensialet. Hydrogenatomet

[PCH 5.7 ; DFG 4.2 ; IØ 5.5]

$$V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

$$Z = 1, 2, 3, \dots \text{ for } H, He^+, Li^{2+}, \dots$$

Vi fokuserer på relativbevegelsen til de to partiklene elektronet (masse m_e) og kjernen (masse $M \gg m_e$; $M = m_p \approx 1836 m_e$ for hydrogen). Tyngdepunktbevegelsen til atomet (ionet) er uinteressant her.

Relativbevegelsen tilsvarer en partikkel med redusert masse μ gitt ved

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M}$$

$$\text{For H-atomet : } \mu = 0.9995 m_e \approx m_e$$

Vi innfører dimensjonsløs koordinat og energi:

$$\rho = r \cdot \sqrt{-8\mu E/\hbar^2}$$

$$\lambda = (Ze^2/4\pi\epsilon_0\hbar) \cdot \sqrt{-\mu/2E}$$

der $E < 0$; vi skal finne bundne tilstander.

Vi dividerer ligningen med $4E$ og får:

$$u'' + \left[\frac{\lambda}{g} - \frac{l(l+1)}{g^2} - \frac{1}{4} \right] u = 0 ; \quad u'' = \frac{d^2 u}{dg^2} \quad (97)$$

$l=0$: $u'' + [\lambda/g - 1/4] u = 0$

Vi "prøver" $u = g e^{-g/2}$, som gir $u'' = e^{-g/2} (g/4 - 1)$

og dermed $e^{-g/2} (g/4 - 1 + \lambda - g/4) = 0$

som er oppfylt dersom $\lambda = 1$, dvs (med $Z=1$)

$$E = - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

$l > 0$: Vi prøver nå $u = g^{l+1} e^{-g/2}$, som gir

$$u'' = e^{-g/2} \left(\frac{1}{4} g^{l+1} - (l+1) g^l + l(l+1) g^{l-1} \right) \text{ slik at}$$

likningen er oppfylt for $\lambda = l+1$.

Ettersom høyere potenser av g muligens også fungerer, prøver vi nok en gang en potensrekke,

$$u(g) = e^{-g/2} v(g) \quad \text{med} \quad v(g) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k g^{l+1+k}$$

Likningen for $v(g)$ blir

$$v'' - v' + \left[\frac{\lambda}{g} - \frac{l(l+1)}{g^2} \right] v = 0$$

og innsetting av potensrekke gir rekursjonsformelen

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{l+k-\lambda}{k \cdot (2l+1+k)} ; \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

For $k \gg 1$ er $c_k / c_{k-1} \approx 1/k$, dvs $v(g) \sim e^g$,
dvs $u(g) \sim e^{g/2} \rightarrow \infty$ når $g \rightarrow \infty$, dvs rekke
må bryte av, dvs $\lambda = \text{et heltall } n \geq l+1$.

(98)

$$\Rightarrow \lambda = n = l+1 + n_r \quad ; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

n = hovedkrantetall

n_r = radielt kuantetall

$$\left. \begin{array}{l} l=0 \Rightarrow n=1, 2, 3, \dots \\ l=1 \Rightarrow n=2, 3, \dots \end{array} \right\} \text{dvs } n=l+1, l+2, \dots$$

Dvs: For gitt n er $l=0, 1, \dots, n-1$

Energiegenverdiene:

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\mu c^2 \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{2 n^2}$$

$$\approx -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Degenerasjon: For gitt n er $l=0, 1, \dots, n-1$
og for gitt l er $m=0, \pm 1, \dots, \pm l$

$$\Rightarrow g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-5) + (2n-3) + (2n-1)$$

$$= 2n + 2n + 2n + \dots = 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}}$$

Coulombpotensialet er spesielt: E avhenger av summen av n_r og l .

Andre isotrope potensial i 3D vil gi energier som avhenger av både n_r og l , med degenerasjonsgrad $g_l = 2l+1$.

For elektroner kommer spinndegenerasjon $g_s=2$ i tillegg, for hver eneste orbital $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.

Siden $n = l+1 + n_r$, har vi ^{her} ikke 3 men 2 uavhengige kvantetall. Vanlig å bruke l og n (men vi kunne ha brukt l og n_r):

$$R_{nl} = \rho^l e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} c_k \rho^k ; \quad c_k = c_{k-1} \cdot \frac{k - (n_r + l)}{k(k + 2l + 1)}$$

($k = 1, 2, \dots, n_r$)

Her er summen over k et Laguerre-polynom av grad n_r .

Bohr-radien:

Innsetting for E_n gir $\rho = r \cdot \frac{2}{na}$ med $a = \frac{\hbar}{\mu c Z \alpha}$.

Med H-atomet, dvs $Z=1$ og $\mu \approx m_e$, er

$$a \approx a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

Radialfunksjoner (unormerte) for $n=1, 2, 3$:

n_r	l	n	$R_{nl}(r)$	Orbitalnavn
0	0	1	$\exp(-r/a)$	1s
1	0	2	$\exp(-r/2a)(1 - r/2a)$	2s
0	1	2	— " — (r/a)	2p
2	0	3	$\exp(-r/3a)(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2)$	3s
1	1	3	— " — $(r/a - r^2/6a^2)$	3p
0	2	3	— " — (r^2/a^2)	3d

Normering: $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (100)

$$\iiint |\Psi|^2 d^3r = 1 \quad ; \quad d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Vi normerer R_{nl} og Y_{lm} hver for seg:

$$\Rightarrow \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = \int_0^\infty u_{nl}^2(r) dr = 1 \quad (u_{nl} = R_{nl} \cdot r)$$

$\Rightarrow u_{nl}^2 \cdot dr = dP_{nl}$ = sanns. for å finne elektronet i kuleskall mellom r og $r+dr$.

Radialtetthet: $\frac{dP_{nl}}{dr} = u_{nl}^2$

Ortogonalitet: $\iiint \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d^3r = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$

Forventningsverdier (av isotrope størrelser):

$$\begin{aligned} \langle f(r) \rangle_{nlm} &= \iiint f(r) R_{nl}^2 Y_{lm}^2 r^2 dr d\Omega \\ &= \int_0^\infty f(r) u_{nl}^2(r) dr \end{aligned}$$

Eks: Radiell utstrekning av en bølgefunksjon kan uttrykkes som $\langle r \rangle$, men også f.eks. som $\langle 1/r \rangle^{-1}$.

$$\langle 1/r \rangle_{nlm}^{-1} = \left\{ \int_0^\infty \frac{1}{r} u_{nl}^2 dr \right\}^{-1} = \dots = n^2 a$$

(= radien i Bohrs klassiske baner)

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a}{2} (3n^2 - l^2 - l)$$

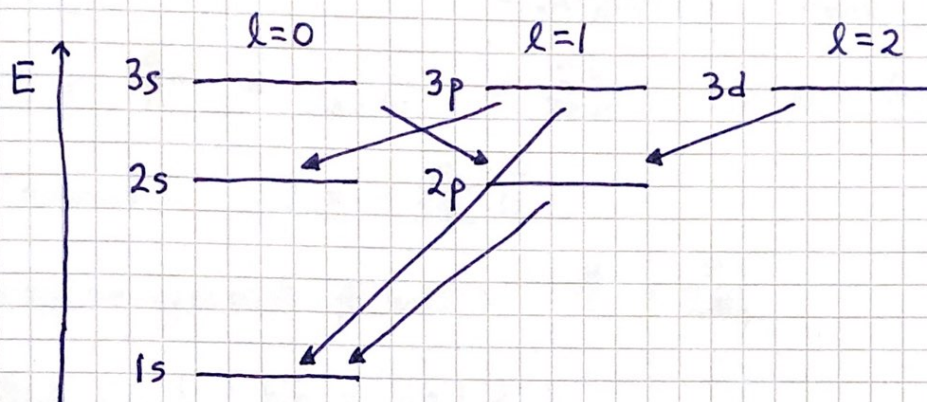
Med f.eks. $n=3, l=0$: $\langle 1/r \rangle^{-1} = 9a$; $\langle r \rangle = \frac{27}{2} a$

Utvalgsregler for strålingsoverganger

(101)

[PCH 9.1 ; DFG 9.3.3 ; IØ 5.5.c]

H-atomet (og andre atomer) kan absorbere og emittere fotoner. Som nevnt har fotonet spinn $\pm \hbar$ og dreieimpulsbevarelse gir derfor tillatte overganger dersom $\Delta l = \pm 1$ (og i tillegg $\Delta m = 0, \pm 1$) for elektronet.



Balmeresenien : Mellom $n=2$ og $n > 2$

Lyman --- : --- $n=1$ og $n > 1$

Paschen --- : --- $n=3$ og $n > 3$

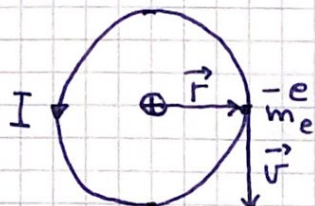
For et elektron i $2s$ -tilstanden må andre mekanismer enn emisjon av foton til for å komme seg til grunntilstanden ($1s$). Derfor er levetiden τ i $2s$ -tilst. lang:

$$\tau_{2s} \approx 0.1s \quad ; \quad \tau_{2p} \approx 1ns$$

Dreieimpuls, magnetfelt og spinn

[PCH 8.3 ; DFG 4.4 ; IØ 6.1.1.c , 12.1]

Klassisk atom:



$$L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times m_e \vec{v}| = r m_e v$$

$$\mu = |\vec{\mu}| = |I \vec{A}| = I \cdot \pi r^2$$

= magnetisk moment

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi r/v} = \frac{e v}{2\pi r} \Rightarrow \mu = \frac{1}{2} e v r$$

Dermed: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$

Gyromagnetisk forhold: $\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m_e}$

Bohr: $L = n\hbar$; $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\mu = n \cdot e\hbar/2m_e = n \cdot \mu_B$$
 ; $\mu_B = \text{Bohr magneton}$

Schrödinger: $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$; $l = 0, 1, \dots, n-1$

$$L_z = m\hbar$$
 ; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

Magnetisk dipol i magnetfelt $\vec{B}$:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \text{dreiemoment på dipolen}$$

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \text{pot. energi}$$

$$\vec{F} = -\nabla V = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \text{kraft på dipolen}$$

$$\Rightarrow \vec{F} = 0 \text{ når } \vec{B}\text{-feltet er uniformt}$$

Larmor - precesjon :

N2 for rotasjon : $\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$

Med $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ og $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \times \vec{L}$$

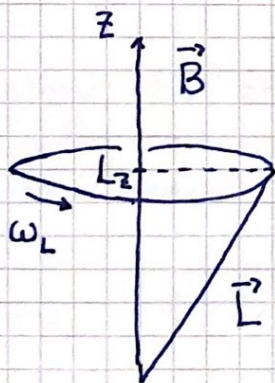
Må ha samme løsning som lign. for uniform sirkelbevegelse, $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$, eller

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r}$$

Med $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$ roterer $\vec{r}$ omkring z-aksen,
 $x(t) = r \cos \omega t$, $y(t) = r \sin \omega t$, $z = \text{konst.}$

Med $\vec{B} = B \hat{z}$ vil dermed $\vec{L}$ rotere (precesere)
 om z-aksen med Larmorfrekvensen

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e}$$



$$L_x(t) = L_0 \cos \omega_L t$$

$$L_y(t) = L_0 \sin \omega_L t$$

$$L_z = \text{konst.}$$

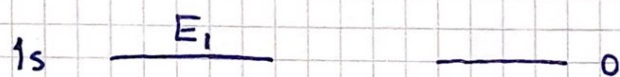
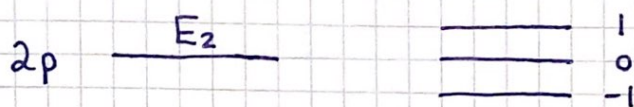
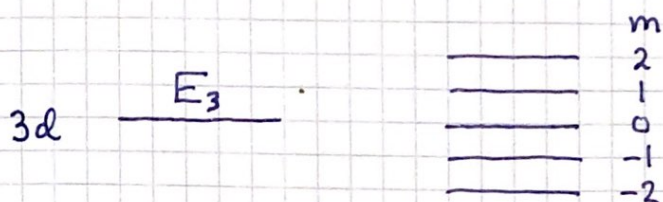
$$L_0^2 = L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$$

Zeemaneffekt (P. Zeeman, 1897, NP 1902) :

(104)

Et $\vec{B}$ -felt opphever degenerasjonen for tilstander med $l > 0$. Med $\vec{B} = B \hat{z}$:

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} L_z B = \frac{e\hbar}{2m_e} m B = m \mu_B B ; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$



$B = 0$

$B \neq 0$

- Hvor stor er $\Delta E = \mu_B B$ med $B = 7T$?
- Hvor mange tillatte strålingsoverganger har vi her ?

$$\Delta E = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \cdot 7T \approx 0.4 \text{ meV}$$

9 tillatte mellom 3d og 2p, 3 mellom 2p og 1s.
(Men bare 3 ulike fotonenergier mellom 3d og 2p, og tilsvarende mellom 2p og 1s.)