VI. Rörelsemängdsmomentets kvantisering

VI.1. Klassiskt rörelsemängdsmoment

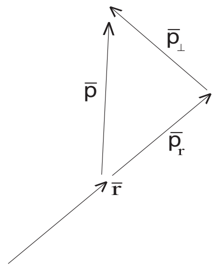
Rörelsemängdsmomentet för massan $\mu = mM/(m+M)$ definieras klassiskt som

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times \mu\mathbf{v} = \mathbf{r} \times \mu\frac{d\mathbf{r}}{dt} \tag{1}$$

Vi antar att kraften är en Coulombkraft och skriver tidsderivatan av rörelsemängdsmomentet som

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mu\frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{r} \times \mu\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \\ &= \mathbf{0} + \mathbf{r} \times \mathbf{F}_{Coulomb} \\ &= \mathbf{0}\end{aligned} \tag{2}$$

då Coulombkraften är radiell, enligt



Figur 1: Separation av rörelsemängden i ett vinkelberoende och ett radiellt beroende.

$$\mathbf{F}_{Coulomb} = -\frac{dV}{dr}\mathbf{r}^{\circ} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Qq}{r}\mathbf{r}^{\circ} \tag{3}$$

där $\mathbf{r}^{\circ}$ är enhetsvektorn i radiens riktning. Om tidsderivatan av rörelsemängdsmomentet är noll, så är rörelsemängdsmomentet en tidskonstant vektor som alltid pekar i samma riktning. Rörelsen sker därför i ett plan.

Vi delar nu upp rörelsemängden i två vinkelräta komponenter, enligt

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_r + \mathbf{p}_{\perp} = \mu\frac{dr}{dt}\mathbf{r}^{\circ} + \mu r\frac{d\chi}{dt}\mathbf{r}^{\circ}_{\perp} \tag{4}$$

Vi har nu separerat det radiella beroendet och vinkelberoendet. Vi får:

$$p^2 = p_r^2 + p_\perp^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \tag{5}$$

eftersom

$$L = ||\mathbf{L}|| = ||\mathbf{r} \times \mathbf{p}|| = rp\sin(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = rp_\perp \tag{6}$$

Energiekvationen blir

$$\begin{aligned} E &= K + V \\ &= \frac{p^2}{2\mu} + V \\ &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V \end{aligned} \tag{7}$$

eller

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}} \tag{8}$$

Vi kommer att försöka omvandla denna till en operatorekvation i den följande sektionen.

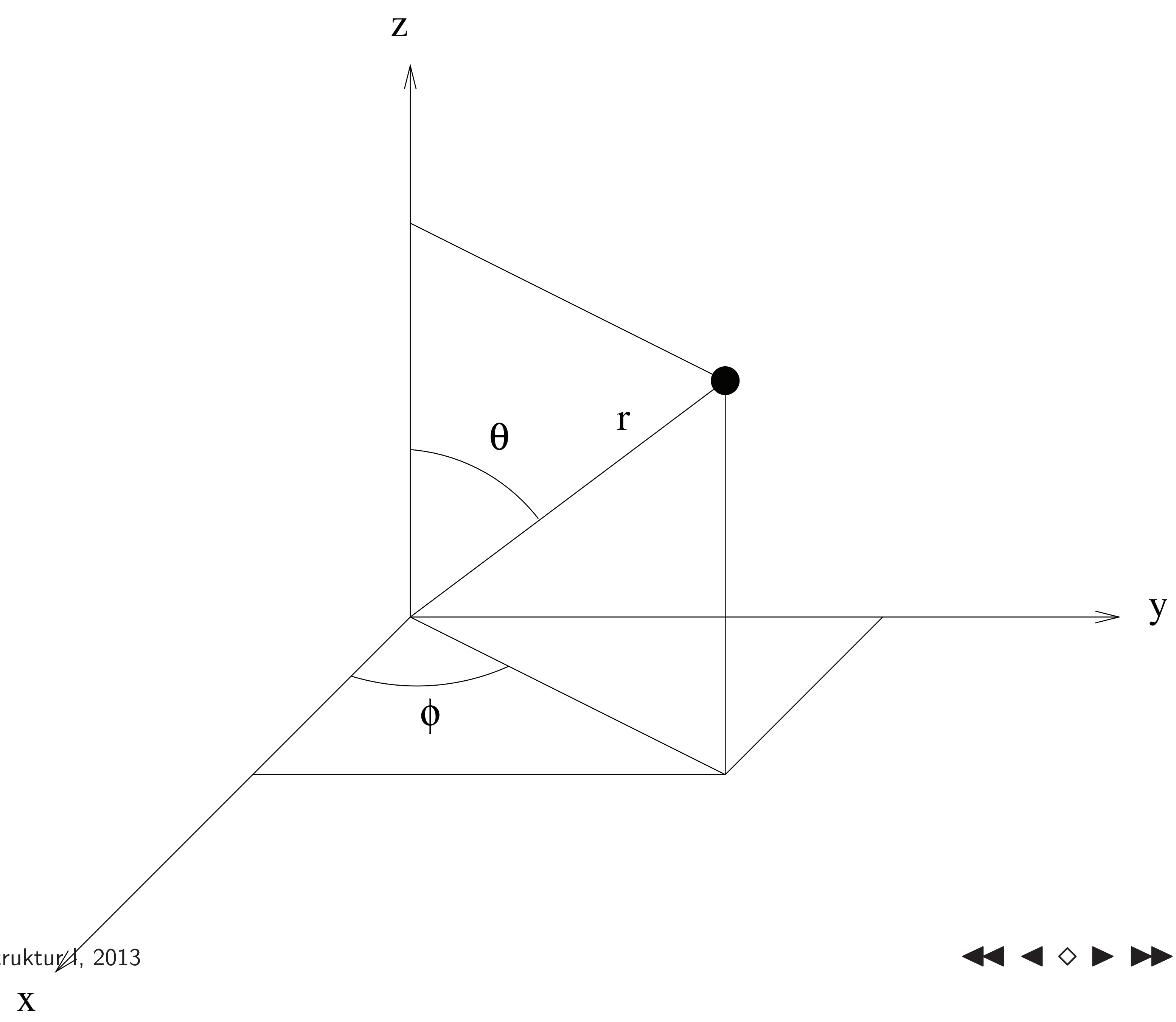
VI.2. Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater

Den tidsberoende Schrödingerekvationen är i kartesiska (x, y, z)-koordinater

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(x, y, z)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{9}$$

Vi vill nu skriva denna med hjälp av de sfäriska koordinaterna (r, θ, ϕ). Den sfäriska transformationen är

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\,\cos\phi && (10)\\ y &= r\sin\theta\,\sin\phi && (11)\\ z &= r\cos\theta && (12) \end{aligned}$$



Figur 2: Den sfäriska transformationen

Vi gör oss först av med $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Vi antar nu specialfallet att det som ∇^2 opererar på endast beror av r (och eventuellt av t), och inte av θ eller ϕ.

Allmänt gäller att

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Vi använder regeln för derivering av yttre och inre funktioner:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial x} &= \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} \\ &= \frac{x}{r}\frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial r} \end{aligned} \tag{13}$$

Vi fortsätter och använder ytterligare regeln för derivering av produkt:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) \\
&= \frac{1}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r} + x\frac{\partial r^{-1}}{\partial x}\frac{\partial\Psi}{\partial r} + \frac{x}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) \\
&= \frac{1}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3}\frac{\partial\Psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}
\end{aligned}
\tag{14}
$$

För y och z erhålls motsvarande uttryck, med x utbytt mot respektive variabel. Man får slutligen:

$$
\nabla^2\Psi(r,t) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) \tag{15}
$$

eller

$$\nabla^2\Psi = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) \tag{16}$$

Vi har nu fått en ny operator p_r^2:

$$p_r^2 \to \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) \tag{17}$$

Nu återstår att finna uttrycket för den effektiva potentialen

$$V_{\text{eff}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} + V \tag{18}$$

i Schrödingerekvationen, d.v.s. att skriva L^2 i explicit form. Vi vet att

$$\begin{aligned} L^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 && (19) \\ L_x &= yp_z - zp_y && (20) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
L_y &= zp_x - xp_z &(21)\\
L_z &= xp_y - yp_x &(22)\\
p_x &\to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} &(23)\\
p_y &\to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} &(24)\\
p_z &\to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} &(25)
\end{aligned}
$$

och att $L^2/2\mu r^2$ endast beror av vinklarna θ och ϕ. L^2-operatorn kommer således endast att innehålla θ- och ϕ-derivator. Vi beräknar L_z explicit:

$$
L_z = xp_y - yp_x \to \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\left(r\sin\theta\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial y} - r\sin\theta\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (26)
$$

Vi uttnyttjar nu deriveringsregeln,

$$\frac{\partial}{\partial\phi} = \frac{\partial x}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial z} = -r\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial x} + r\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial y} + 0$$

vilken tillsammans med ekvation 26 direkt ger

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}.$$

Vi har nu erhållit ytterligare en ny operator L_z:

$$L_z \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{27}$$

På motsvarande sätt kan de övriga komponenterna av L beräknas. Slutligen erhålls

$$L^2 \to \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \tag{28}$$

Vår tredje nya operator är L^2:

$$L^2 \to \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \tag{29}$$

Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater är alltså

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right) + \Lambda^2\Psi\right) + V(r)\Psi = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{30}$$

Vi gör nu en ansats

$$\Psi = \psi(r, \theta, \phi)e^{-iEt/\hbar} \tag{31}$$

som analogt med det endimensionella fallet i föregående kapitel ger oss

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi \tag{32}$$

och *den tidsoberoende Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater* (toSE)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\Lambda^2\psi\right)+V(r)\psi=E\psi \tag{33}$$

VI.3. Separering av variabler

Vi gör följande ansats för att lösa toSE:

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = RY \tag{34}$$

där Y kallas *klotytfunktion*. Insättning ger

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr} Y\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E - V(r))RY = -R\Lambda^2 Y$$

Division med RY ger

$$\frac{1}{R}\left(\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E - V(r))R\right) = -\frac{\Lambda^2 Y}{Y}$$

I vänstra ledet förekommer endast r-beroende, och i högra ledet endast θ- och ϕ-beroende. Vi sätter bägge led lika med en konstant λ i analogi med det endimensionella fallet. Vi erhåller två ekvationer:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R=\lambda R \tag{35}$$

och

$$-\Lambda^2 Y=\lambda Y \tag{36}$$

Vi löser ekvation (36) först. Vi gör ansatsen

$$Y=Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)=\Theta\Phi \tag{37}$$

och erhåller efter insättning och division med $\Theta\Phi$:

$$\frac{1}{\Phi}\left(-\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right)=\frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\lambda\sin^2\theta\,\Theta\right) \tag{38}$$

På samma sätt som ovan erhåller vi

$$-\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2\Phi$$

eller

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \tag{39}$$

där vi denna gång valt att skriva konstanten som m^2, och

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \lambda \sin^2\theta\,\Theta = m^2\Theta$$

eller

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \tag{40}$$

Ekvation (39) har lösningarna

$$\Phi(\phi) = Ce^{im\phi} \tag{41}$$

där m kan vara positivt eller negativt och C är en komplex koefficient, vars värde erhålls ur normaliseringen

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = \int_0^{2\pi} ||C||^2 d\phi = 2\pi ||C||^2$$

som ger $C = 1/\sqrt{2\pi}$. Φ skall upprepa sig efter ett helt varv, så vi får kravet

$$\Phi(\phi + 2\pi) = e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} e^{im2\pi} = e^{im\phi} = \Phi(\phi)$$

som ger

$$e^{im2\pi} = \cos(m2\pi) + i\sin(m2\pi) = 1$$

eller

$$m \in \mathbb{Z} = \{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\} \tag{42}$$

Vi övergår nu till att lösa ekvation (40). Vi utför substitutionen $z = \cos\theta$ (z är en tillfällig hjälpvariabel, inte den tredje komponenten av läget), så att $dz = -\sin\theta\, d\theta$. Vi skriver $\Theta_{m=0}(\theta) = P_l(z)$ och erhåller efter insättning en ny differentialekvation:

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP}{dz}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-z^2}\right)P = 0 \tag{43}$$

Vi granskar först specialfallet $m = 0$:

$$\frac{d}{dz}\left((1-z^2)\frac{dP_l}{dz}\right) = -\lambda P_l$$

Vi gör ansatsen att P_l är ett polynom av graden l, d.v.s. $P_l(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots + a_l z^l = \ldots + a_l z^l$. Insättning ger

$$\ldots + l(l-1)a_l z^{l-2} - l(l+1)a_l z^l = - \ldots \lambda a_l z^l$$

Vi identifierar koefficienterna framför z av samma grad. Den högsta graden på z i ekvationen ovan är z^l:

$$-l(l+1)a_l z^l = - \ldots \lambda a_l z^l$$

λ uppfyller alltså

$$\lambda = l(l+1)$$

Man kan sedan visa att funktionen

$$\begin{aligned}\Theta_{lm}(\theta) = P_{lm}(z = \cos\theta) &= (1-z^2)^{m/2}\frac{d^m P_l(z)}{dz^m} \\ &= (1-z^2)^{m/2}\frac{d^m}{dz^m}(\sum_{k=0}^{l} a_k z^k), \quad m > 0 \end{aligned} \tag{44}$$

med

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+1)(k+2)} a_k$$

löser den ursprungliga differentialekvationen där $m \geq 0$. P_l kallas *Legendrepolynom*. Man kan också visa att

$$\begin{aligned} l &\in \mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, 3, \ldots\} && (45) \\ m &= -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l && (46) \end{aligned}$$

Klotytfunktionerna kan då skrivas

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_{lm}(\phi) = N P_{lm}(z = \cos\theta) e^{im\phi} \tag{47}$$

där N är en normaliseringsfaktor. Klotytfunktionerna finns listade i Tabell 6.1, för några värden på l och m. Den matematiska lösningen har gett oss talen m och l, som kallas för det magnetiska kvanttalet och bankvanttalet eller sidokvanttalet l. Dessa kvanttal har en central betydelse, som vi senare skall visa, då vi behandlar atomer med en elektron.

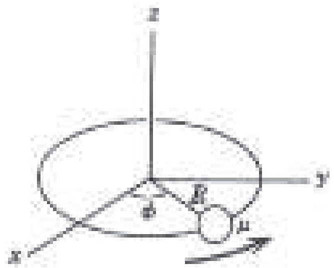
l = 0	m = 0	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
l = 1	m = 1	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$
	m = 0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
	m = -1	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$
l = 2	m = 2	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi}$
	m = 1	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$
	m = 0	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	m = -1	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$
	m = -2	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$

Tabell 1: De första sfäriskt harmoniska funktionerna

VI.4. Rotationsrörelse

Rotationen är en naturlig rörelse hos en molekyl. Vi kan förvänta oss att rotationsrörelsen är kvantiserad på mikronivån.

Vi skall nu studera en partikel som är bunden till att röra sig i cirkulär bana. Partikeln har rörelsemängden $M\mathbf{v}$ och rörelsemängdsmomentet $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{p} = \mathbf{R} \times M\mathbf{v}, |L| = MvR$, då $\mathbf{R} \perp \mathbf{v}$.



Figur 3: Partikelrörelse i en cirkel

Partikelns tröghetsmoment är $I = MR^2$. Rotationsenergin är $E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2$, där $\omega = \frac{v}{R}$ vinkelhastigheten.

För vår partikel gäller $L = MvR = MR^2\frac{v}{R} = I\omega \Rightarrow$

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I(\frac{L}{I})^2 = \frac{L^2}{2I} \tag{48}$$

Vi utnyttjar nu de Broglievåglängden för partikeln och påstår att bara ett helt antal vågor kan accepteras, vilket ger

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2\pi R, & n &= 1, 2, \ldots \\ \Rightarrow p &= \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi R} = \frac{n\hbar}{R}, & n &= 1, 2, \ldots \\ \Rightarrow L &= Rp = n\hbar \\ \Rightarrow E_{rot} &= n^2\frac{\hbar^2}{2I}, & n &= 1, 2, \ldots \end{aligned}$$

Med vårt utgångsantagande visar vi att energin är kvantiserad och finner ett uttryck för den kvantiserade energin i detta fall.

VI.5. Egenvärdesekvationer och kvanttal

Med ansatsen

$$\Psi = \psi(r, \theta, \phi) e^{-iEt/\hbar} \tag{49}$$

kunde vi skriva den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}\right) + \Lambda^2 \Psi\right) + V(r)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{50}$$

i formen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \Lambda^2 \psi\right) + V(r)\psi = E\psi \tag{51}$$

och med ansatsen

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{52}$$

kunde denna splittras upp i två differentialekvationer

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E - V(r))R = \lambda R = l(l+1)R, \quad l \in \mathbb{N}_0 \tag{53}$$

och

$$-\Lambda^2 Y = \lambda Y = l(l+1)Y, \quad l \in \mathbb{N}_0 \tag{54}$$

Den senare kunde ytterligare splittras upp i två differentialekvationer, av vilken den enklare hade lösningen

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}, \quad m \in \mathbb{Z} \tag{55}$$

så att $m = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l$. Om t.ex. $l = 2$ så kan m bara anta värdena $-2, -1, 0, 1, 2$. På vägen upptäckte vi två operatorer,

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{56}$$

och

$$L^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \tag{57}$$

Ekvation 57 = ekvation 28. Dessa opererar på klotytfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Vi använder dessa för att skriva två egenvärdesekvationer (ekvationer av typen [operator] [funktion] = [operatoregenvärde] $\times$ [funktion]).

$$\begin{aligned} L_z Y &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial Y}{\partial \phi} \\ &= \frac{\hbar}{i} imY \\ &= \hbar m Y \end{aligned} \tag{58}$$

som uttrycker att z-komponenten av rörelsemängdsmomentet är kvantiserad och bara kan anta värden som är heltalsmultipler av $\hbar$. Vi beräknar egenvärdet för L^2 via egenvärdesekvationen och uttnyttjar ekvation 54.

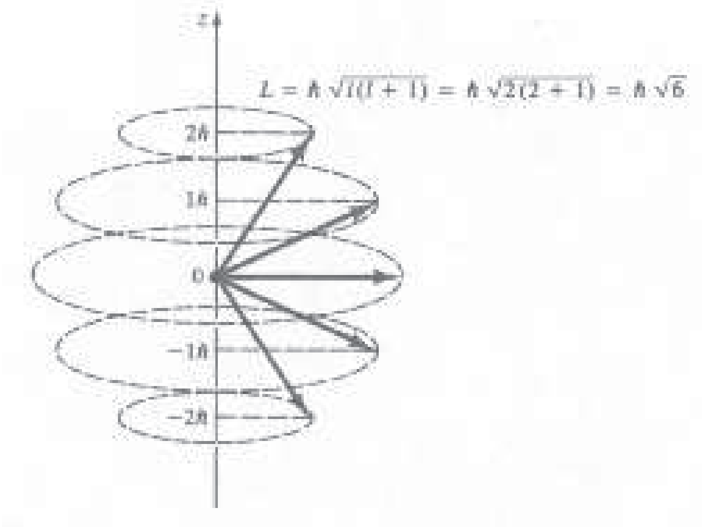
$$
\begin{aligned}
L^2 Y &= \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 Y \\
&= -\left(\frac{\hbar^2}{-1}\right)\left(-\Lambda^2 Y\right) \\
&= \hbar^2 \lambda Y \\
&= \hbar^2 l(l+1) Y
\end{aligned}
\tag{59}
$$

som uttrycker att rörelsemängdsmomentet är kvantiserat enligt

$$
L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \tag{60}
$$

Jämför med Bohrs postulat $L = n\hbar$! För stora l gäller $L \approx \hbar\sqrt{l^2} = \hbar l$.

Mot varje värde på l (*sidokvanttal* eller *bankvanttal*) svarar $2l+1$ stycken värden på m (*magnetiskt kvanttal*). Det betyder att för varje absolutvärde på rörelsemängdsmomentet så finns det $2l+1$ möjliga z-komponenter av detta.



Figur 4: Rörelsemängdsmomentets vektormodell ($l = 2$).

VI.6. Paritet

Vi granskar nu paritetsoperatorn P i tre dimensioner. När P opererar på Ψ (eller ψ) så speglas läget (x, y, z) genom origo, $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Under förutsättning att potentialen är symmetrisk kring origo (vilket den är om $V = V(r)$) så gäller det att

$$P_{op}\psi = P\psi$$

Vi skriver:

$$\begin{aligned} P_{op}\psi(x, y, z) &= P_{op}\psi(r, \theta, \phi) \\ &= \psi(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = R(r)\Theta(\pi - \theta)\Phi(\pi + \phi) \\ &= R(r)(-1)^{l+m}\Theta(\theta)(-1)^m\Phi(\phi) \\ &= (-1)^l R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ &= (-1)^l \psi(r, \theta, \phi) \end{aligned} \tag{61}$$

$$= \quad P\psi(x, y, z)$$

och ser att

$$P = (-1)^l$$

Vågfunktionen ψ har alltså jämn paritet om l är jämnt, och udda paritet om l är udda. (Detaljerade härledningar finns i B&M 6.6.)

VI.7. Allmänt om den radiella vågfunktionen

Den radiella differentialekvationen är

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E-V(r))R=\lambda R=l(l+1)R, \quad l\in\mathbb{N}_0 \tag{62}$$

eller

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left(V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l(l+1)\right)R=ER \tag{63}$$

∇^2-operatorn kan som vi visade tidigare skrivas på två olika sätt 15 och 16. Då vi utnyttjar den andra formen 16 och multiplicerar med r fås

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}(rR)+V_{\mathrm{eff}}(rR)=E(rR) \tag{64}$$

där

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \tag{65}$$

Vi ser en viss likhet med den endimensionella toSE

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Det är redan klart att R kommer att bero av l, eftersom denna parameter ingår i den radiella ekvationen. I analogi med det endimensionella fallet, där vi erhöll indexet (energikvanttalet) n, antar vi att vi också i detta fall kommer att erhålla ett energikvanttal från lösningen av den radiella ekvationen, vars lösning då kan betecknas $R = R_{nl}$. Energin kommer att bero av n, men också av l, så vi skriver $E = E_{nl}$. Den totala vågfunktionen kan då skrivas

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) e^{-iE_{nl}t/\hbar} \tag{66}$$

Den radiella ekvationen löses i följande kapitel.

VI.8. Ytterligare om egenvärdesekvationer

Vi repeterar nu de tre viktigaste egenvärdesekvationerna som vi stött på i samband med Schrödinge-rekvationen i sfäriska koordinater. När vi gjorde ansatsen $\Psi(r,\theta,\phi,t) = \psi(r,\theta,\phi)e^{-iEt/\hbar}$ erhöll vi ekvationen

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi$$

När vi kvantiserade rörelsemängdsmomentet dök operatorerna

$$L_z \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{67}$$

och

$$L^2 \to \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\Lambda^2 \tag{68}$$

upp. Dessa opererar på klotytfunktionerna Y_{lm}, men också på den totala vågfunktionen Ψ_{nlm} (eftersom vinkelberoendet endast förekommer i klotytfunktionerna blir nettoresultatet att de enbart verkar på Y_{lm}). Dessa tre uttryck säger att Ψ_{nlm} är en samtidig egenfunktion till energin, rörelsemängdsmomentet och rörelsemängdsmomentets z-komponent. *Dessa tre storheter kan samtidigt mätas exakt, mellan dem existerar inga osäkerhetsrelationer.*

VI.9. Mera om väntevärden samt ortogonalitet

Vågfunktionen Ψ_{nlm} måste normaliseras innan den kan användas. För volymelementet $d\tau$ gäller

$$d\tau = dV = d^3r = dxdydz = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega \tag{69}$$

Vi erhåller (se figur 5)

$$1 = \int_{\text{hela världen}} ||\Psi_{nlm}||^2 d\tau \tag{70}$$

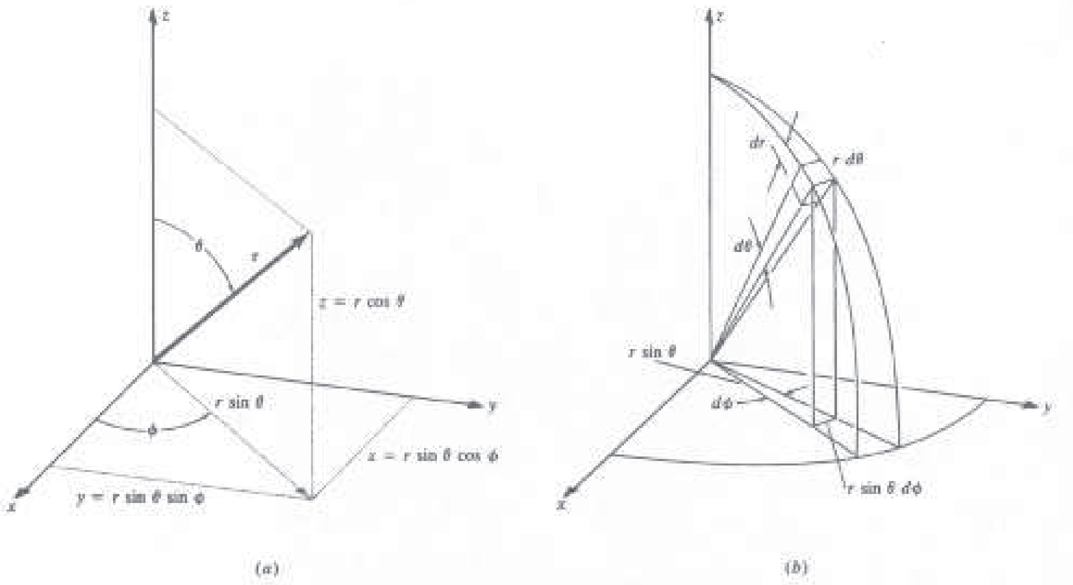
$$= \int_0^\infty ||R_{nl}||^2 r^2 dr \int_{\text{alla rymdvinklar}} ||Y_{lm}||^2 d\Omega$$

$$= \int_0^\infty r^2 ||R_{nl}||^2 dr \tag{71}$$

$$= \int_0^\infty P_{nl}(r)dr \tag{72}$$

då klotytfunktionerna i Tabell 7.1 är normaliserade. Sannolikheten att finna partikeln på avståndet r från origo är alltså $P_{nl}(r)$.

Väntevärdet av en storhet F skrivs allmänt som



Figur 5: Volymelementet dτ i sfäriska koordinater.

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*_{nlm} F \Psi_{nlm} d\tau \tag{73}$$

Vi beräknar tre viktiga väntevärden.

$$
\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \int \Psi^*_{nlm} E_{op} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi^*_{nlm} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi^*_{nlm} E_{nl} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= E_{nl} \int \Psi^*_{nlm} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= E_{nl}
\end{aligned} \tag{74}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle L_z \rangle &= \int \Psi^*_{nlm} L_{z(op)} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi^*_{nlm} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{nlm} d\tau
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \int \Psi^*_{nlm} \hbar m \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar m \int \Psi^*_{nlm} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar m
\end{aligned} \tag{75}
$$

$$
\begin{aligned}
\left\langle L^2 \right\rangle &= \int \Psi^*_{nlm} L^2_{op} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi^*_{nlm} \left(-\hbar^2 \Lambda^2 \right) \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi^*_{nlm} \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar^2 l(l+1) \int \Psi^*_{nlm} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar^2 l(l+1)
\end{aligned} \tag{76}
$$

Ortogonalitetsegenskaperna hos egenfunktionerna ψ_{nlm} skrivs

$$\int \Psi^*_{n'l'm'}\Psi_{nlm}d\tau = 0, \quad \text{om } (n', l', m') \neq (n, l, m) \tag{77}$$

Två vågfunktioner som inte har något med varandra att göra är *ortogonala*. Egenfunktionerna måste höra till samma tillstånd, för att ekvationerna ovan skall gälla.

Det gäller också att

$$\int Y^*_{l'm'}Y_{lm}d\Omega = 0, \quad \text{om } (l', m') \neq (l, m) \tag{78}$$

Uppgifter

[1] Härled $\nabla^2\Psi(r,t) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)$ (6.15) och $\nabla^2\Psi(r,t) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi)$ (6.16)

[2] a.) Gå igenom de räknesteg, som leder fram till bestämmningen av konstanten $\lambda = l(l+1)$.
b.) l och m är kvanttal. Ge en beskrivning i ord hur man kommit fram till dessa.

[3] En partikel med massan μ rör sig fritt på en yta med radien R. Ange den klassiska energin med tillhjälp av rörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ och använd operatorformuleringen för att erhålla Schrödingerekvationen. Låt funktionen Ψ vara en energiegenfunktion med energiegenvärdet E och den tidsoberoende delen av ψ. Hur ser differentialekvationen för ψ ut? (B & M 6.7).

[4] Ta klotytfunktionen Y_{22} ur tabell 6.1 och visa att den satisfierar operatorekvationen $-\Lambda^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}$ och normaliseringsvillkoret $\int |Y_{lm}|^2 d\Omega$. (B & M 6.8).