Kvantemekanikk i 3 dimensjoner

March 14, 2022

I det følgende skal vi betrakte tre-dimensjonale kvantemekaniske systemer. Mye er nesten 1-til-1 analogt med en-dimensjonale potensialer, men det dukker også opp helt nye konsepter i 3D som drivmoment.

Partikkel i 3D boks

Vi starter med å se på partikkel i en tre-dimensjonal boks, dette kan beregnes helt analogt med i en 1D. Vi har nå at Hamilton operatoren som

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}) \tag{1}$$
$$= \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + V(x,y,z) \tag{2}$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V(x,y,z) \tag{3}$$

hvor vi har at energien er summen av kinetisk og potensiell energi og at bevegelsesmengden kan dekomponeres i bevegelsesmengden i x, y og z retning. Vi får da T.U.S.L. som

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V(x,y,z)\Big)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \tag{4}$$

en partiell differensialligning. Vi har nå at

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & x,y,z \in (0,L) \\ \infty & x,y,z \notin (0,L) \end{cases} \tag{5}$$

Vi kan dekomponere dette probleme ved hjelp av separasjon av variable og følgende Ansatz

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \tag{6}$$

slik at vi får 3 ordinære differensialligninger istedenfor den mer vriene-å-løse partielle differensialligningen. Vi setter inn for Ansatzen vår i T.U.SL. og finner

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(YZ\frac{\partial^2}{\partial x^2}X + XZ\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y + XY\frac{\partial^2}{\partial z^2}Z) + V(x,y,z)XYZ = EXYZ \tag{7}$$
$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{X}\frac{\partial^2}{\partial x^2}X + \frac{1}{Y}\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial z^2}Z) + V(x,y,z) = E \tag{8}$$

Vi får nå tre ordinære differensialligninger siden vi har at inne i boksen hvor $V(x) = 0$ og må ha at hvert av leddene på venstre side må være lik en konstant og vi får da

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}X(x) = E_x X(x) \tag{9}$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y(y) = E_y Y(y) \tag{10}$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}Z(z) = E_z Z(z) \tag{11}$$

hvor $E = E_x + E_y + E_z$. Dette er for hver komponent helt identisk med det en-dimensjonale problemet og vi får da

$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin(\frac{n_x \pi x}{L}) \sin(\frac{n_y \pi y}{L}) \sin(\frac{n_z \pi z}{L}) \qquad x,y,z \in (0,L) \tag{12}$$

og vi har energien som

$$E = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} \tag{13}$$

$$= \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \tag{14}$$

Drivmoment

Vi ser nå på systemer som er sfærisk symmetrisk. Noen potensialer er ikke separable i Cartesiske koordinater, men det viser seg at de ofte er separable i sfæriske koordinater om vi antar at $V = V(r)$. Dvs. sfærisk symmetriske potensialer er separable i sfæriske koordinater. Vi starter med å betrakte bevegelsesmengde operatoren i 3D i Cartesiske koordinater

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}(\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i}_x + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{i}_y + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{i}_z) = \frac{\hbar}{i}\nabla \tag{15}$$

og vi har

$$\hat{\mathbf{p}}^{\mathbf{2}} = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) = -\hbar\nabla^2 \tag{16}$$

hvor

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{17}$$

kalles Laplace operatoren. I sfæriske koordinater har vi Laplace operatoren som

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{18}$$

Vi skal i det følgende betrakte drivmoment til en kvantemakanisk partikkel. Vi har fra klassisk fysikk at

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{19}$$

Som vi kan betrakte komponent for komponent i Cartesiske koordinater

$$L_y = yp_z - zp_y \tag{20}$$

$$L_y = zp_x - xp_z \tag{21}$$

$$L_z = xp_y - yp_x \tag{22}$$

Som i kvantemakanikken da blir, når vi opphøyer klassiske variabler til kvantemakaniske operatorer

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} \tag{23}$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \tag{24}$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \tag{25}$$

Siden vi nå vil beskrive angulær bevegelsesmengde så er det enklest å bruke sfæriske koordinater. Vi har at relasjonen mellom sfæriske og Cartesiske koordinater er

$$x = r\sin(\theta)\cos(\phi) \tag{26}$$
$$y = r\sin(\theta)\sin(\phi) \tag{27}$$
$$z = r\cos(\theta) \tag{28}$$

Dette gir

$$\frac{\partial x}{\partial \phi} = -y \tag{29}$$
$$\frac{\partial y}{\partial \phi} = x \tag{30}$$
$$\frac{\partial z}{\partial \phi} = 0 \tag{31}$$
$$\tag{32}$$

Dette gir videre at

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial x}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial z} \tag{33}$$
$$= -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y} \tag{34}$$

Dette gir da at z-komponenten av drivmoment operatoren er forholdsvis enkel

$$\hat{L}_z = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{35}$$

siden rotasjon om z-aksen bare krever forrandring i azimutal vinkelen. Rotasjon om x- eller y-aksen krevere endring i både azimutal og polar vinkel og er derfor noe mer kompleks. Vi har at

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\big(-\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial \theta} - cot(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial \phi}\big) \tag{36}$$
$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\big(\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial \theta} - cot(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial \phi}\big) \tag{37}$$

Vi har da

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{38}$$
$$= -\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \theta}\big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial \theta}\big) + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\Big] \tag{39}$$

Vi vil nå finne eigenfunksjonene til $\hat{\mathbf{L}}^2$. Vi starter med å merke oss at

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{40}$$

som vi ser må være tilfellet siden $\hat{L}_z$ deriverer mhp. ϕ og $\hat{\mathbf{L}}^2$ ikke har noen direkte ϕ avhengighet annen enn andrederivert-operatorenm og vi vet at rekkefølgen av partiell-deriverte er likegyldig hvilket gir oss at $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z$ kommuterer. Det viser seg at vi også har

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0 \tag{41}$$

men dette er litt emr infløkt å vise; man må regne ut kommutatoren for å se det.

Dette betyr da at $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z$ har et komplett sett av simultane eigenfunksjoner. Dette betyr at vi kan beregne eigenfunksjonene til $\hat{L}_z$ identisk til $\hat{\mathbf{L}}^2$ som formodentlig er enklere.

Vi har benytter oss av seperasjon av variabler og skriver $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ som er eigenfunksjonen til både $\hat{\mathbf{L}}^2$ og $\hat{L}_z$ slik at

$$\hat{L}_z Y(\theta,\phi) = L_z Y(\theta,\phi) \tag{42}$$
$$\hat{L}_z \Theta(\theta)\Phi(\phi) = L_z \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{43}$$

Slik at vi får

$$\hat{L}_z Y(\theta,\phi) = L_z Y(\theta,\phi) \tag{44}$$
$$\Rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Theta(\theta)\Phi(\phi) = L_z\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{45}$$
$$\Rightarrow \Theta(\theta)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = \Theta(\theta)L_z\Phi(\phi) \tag{46}$$
$$\Rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = L_z\Phi(\phi) \tag{47}$$

Som gir at

$$\Phi(\phi) = e^{i\frac{L_z\phi}{\hbar}} \tag{48}$$

hvor vi ser bort i fra konstanten som burde ha kommet fra løsningen i differensialligningen, vi setter heller konstanten til slutt når vi normaliserer $Y(\theta,\phi)$. hvor vi ser bort i fra konstanten som burde ha kommet fra løsningen i differensialligningen, vi setter heller konstanten til slutt når vi normaliserer $Y(\theta,\phi)$. Dette er da en eigenfunksjon for $\hat{L}_z$, siden vi kan ha $\Theta(\theta)$ som hva som helst, e.g. en konstant.

Dette uttrykket ligener umiskinnelig på uttrykket for bevegelsesmengdens eigenfunksjon. Men det er en stor forskjell, siden vi her trenger å ha at når ϕ forrandrer seg med 2π så må vi komme tilbake til det samme stedet. Vi trenger derfor å ha at

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \tag{49}$$

Siden om dette ikke er tilfellet og vi har e.g. $\Phi(0) \neq \Phi(2\pi)$ så er ikke den deriverte definert ved $\phi = 0$. Dette er ekvivalent med at den deriverte mhp. x (og derfor bevegelsesmengden) er uendelig om bølgefunksjonen ikke er kontinuerlig. Dette gir da

$$e^{i\frac{L_z(\phi+2\pi)}{\hbar}} = e^{i\frac{L_z\phi}{\hbar}} \tag{50}$$
$$\Rightarrow e^{i\frac{2\pi L_z}{\hbar}} = 1 \tag{51}$$

Hvor vi vet at vi har at $e^{ix} = 1$ når x er heltallsmultiplum av π slik at vi får

$$L_z = m_l\hbar \qquad \forall m_l \in \mathbb{N} \tag{52}$$

Dvs vi har alltid at z-komponenten av drivmomentet er kvantisert, og de tillatte verdiene er heltallsmultiplum av $\hbar$.

Vi vil nå bestemme θ avhengigheten til $Y(\theta,\phi)$ og vi har eigenverdiligningen

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta,\phi) \tag{53}$$

hvor vi faktorerer ut en faktor av $\hbar^2$ av eigenverdien, slik at $l(l+1)$ er dimensjonsløs. Vi taper ingen generalitet på å uttrykke eigenverdien på denne måten, og vi skal snart se hvorfor vi velger å skrive den på denne formen. Dette gir

$$-\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\big) + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]\Theta(\theta)\Phi(\phi) = l(l+1)\hbar^2\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{54}$$
$$\Rightarrow -\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\big) + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]\Theta(\theta)e^{i\phi m_l} = l(l+1)\hbar^2\Theta(\theta)e^{i\phi m_l} \tag{55}$$
$$\Rightarrow -\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\big) - \frac{m_l^2}{\sin^2(\theta)}\Big]\Theta(\theta) = l(l+1)\hbar^2\Theta(\theta) \tag{56}$$
$$\Rightarrow \Big[\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\big) + l(l+1)\sin^2(\theta) - m_l^2\Big]\Theta(\theta) = 0 \tag{57}$$

Dette er Legendre's ligning for argument $\cos(\theta)$ og løsningene til dette er

$$\Theta(\theta) = NP_l^{m_l}(\cos(\theta)) \tag{58}$$

assosierte Legendre funksjonene

$$P_l^{m_l}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m_l|}{2}}\big(\frac{\partial}{\partial x}\big)^{|m_l|}P_l(x) \tag{59}$$

hvor $P_l(x)$ igjen er Legendre polynomene gitt e.g. ved Rodrigues formel som sier at

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\big(\frac{\partial}{\partial x}\big)^l(x^2-1)^l \tag{60}$$

Det l'te Legendre polynomet $P_l(x)$ er et l'te ordens polynom som er enten jevnt eller odde avhengig av pariteten til l. Men $P_l^m{}_l(x)$ er ikke generelt et polynom siden vi får en faktor $\sqrt{1-x^2}$ når m_l er odde. Vi ser videre at når $m_l < l$ så får vi at $P_l^{m_l}(x) = 0$ og vi ser at Rodrigues formel kun gir mening for ikke-negative heltall.

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{61}$$

$$m_l = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l \tag{62}$$

Det finnes dog løsninger for andre verdier av m_l og l av Legendre's ligning, men det viser seg at de løsningen da ikke er endelige ved $\theta = 0$ og $\theta = \pi$. Disse løsningene er derfor ikke normaliserbar og følgelig ikke fysikalske, og vi må forkaste de. Vi har da at løsningene er $Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = NP_l^{m_l}(\theta)e^{im_l\phi}$ som vi kan bestemme konstanten til vha normaliseringsbetingelsen. Vi finner da de sfæriske harmoniske er

$$Y_l^{m_l} = (-1)^{m_l}\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^{m_l}(\cos(\theta))e^{im_l\phi} \tag{63}$$

Vi har at de sfæriske harmoniske er ortonormale

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(Y_l^{m_l'}{}')^* Y_l^{m_l}\sin(\theta)d\theta d\phi = \delta_{m_l,m_l'}\delta_{l,l'} \tag{64}$$

Slik at vi har både eigenverdienen til kvadratet og z-komponenten til drivmomentet som kvantisert. Vi skriver de sfæriske harmoniske som $Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$ og eigenverdiligningene

$$\hat{L}_z Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = m_l\hbar Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \qquad m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots \tag{65}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \qquad l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{66}$$

Vi ser på absoluttverdien til drivmomentet

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \tag{67}$$

og merker oss at dette alltid er strengt større enn den maksimale projeksjonen av drivmomentet på z-aksen

$$L_{z,max} = l\hbar \tag{68}$$

Siden m_l alltid er mindre enn eller lik l. Hvilket vil si at vi aldri kan legge hele drivmomentet, som er en vektor, stringent i z-retning.

Vi kan forstå dette ved å betrakte kommutatoren og uskarphetsrelasjonene mellom drivmoment-operatorene i de forskjellige retningene. Vi har e.g.

$$
\begin{aligned}
[\ \hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},\ z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}] && (69)\\
&= [y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}, z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}] + [z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}] && (70)\\
&= y[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}, z]\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}[z, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}]x && (71)\\
&= y[\hat{p}_z, \hat{z}]\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}[\hat{z}, \hat{p}_z]x && (72)\\
&= -i\hbar y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}xi\hbar && (73)\\
&= i\hbar(-y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}x) && (74)\\
&= i\hbar\hat{L}_z && (75)
\end{aligned}
$$

hvor vi har brukt kommutator-identiten

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C} + \hat{D}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{D}] + [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{D}] \tag{76}$$

og at hvert av leddene som deriverer med hensyn på en variabel kommutere med ledd som ikke avhenger av den variabelen.

Vi ser da at x- og y-komponenten til drivmomentet ikke kommuterer og vi vet da at vi har en uskarphetsrelasjonen mellom de. Vi får

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2}|\langle L_z \rangle| \tag{77}$$

Det vil si at om vi har en partikkel i en eigentilstand av $\hat{L}_z$ med eigenverdi $m_l\hbar \neq 0$ så følger det at z-komponenten til partikkel er kjent med sikkerhet, men siden $\langle L_z \rangle$ så er ΔL_x og ΔL_y begge ulik 0. Dette betyr at det er en iboende uskarphet i L_x og L_y og vi ser at vi i kvantemekanikk ikke har et begrep om at drivmomentet er en vektor i rommet som peker i en bestemt retning, siden det impliserer at vi kjenner L_x, L_y og L_z skarpt samtidig.

Vi betrakter dette i kontrast til lineær bevegelsesmengde hvor vi har

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = \ [\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x}] = 0 \tag{78}$$

slik at vi kan bestemme de forskjellige komponentene til bevegelsesmengden skarpt samtidig.

Hydrogenatomet

Vi skal nå se og regne på Hydrogenatomet. Vi vet at vi har et elektristk påtensiale mellom protonet og elektronet i Hydrogen atomet, så vi anntar derfor et Coulomb potensialet som vi har som

$$V_C(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{79}$$

vi vet er sentralsymmetrisk. Vi har at e er elementærladningen altså ladningen til elektronet, ϵ_0 er vakuumpermittiviteten og Z er atomtallet som for Hydrogenatomet må være $Z = 1$, men vi kan også uten videre betrakte ionisert Helium med $Z = 2$. Vi har da T.U.S.L. som

$$E\psi = \hat{H}\psi \tag{80}$$
$$= (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_C(r))\psi \tag{81}$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{r^2\sin(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big)\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi \tag{82}$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2\Big)\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi \tag{83}$$

hvor vi eksplisit ser at all vinkel-avhengigheten til Hamilton-operatoren er gitt i $\hat{\mathbf{L}}^2$ som gjør at vi får følgende Ansatz

$$\psi = R(r)Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \tag{84}$$

Dette gir ved innsettelse i T.U.S.L

$$ER(r)Y_l^{m_l} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big)R(r)Y_l^{m_l} + \frac{1}{2mr^2}\hat{\mathbf{L}}^2R(r)Y_l^{m_l} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}R(r)Y_l^{m_l} \tag{85}$$
$$\Rightarrow ER(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big)R(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}R(r) \tag{86}$$

Vi gjennomfører et variabel bytte for å forenkle dette litt

$$u(r) = rR(r) \tag{87}$$

Dette gir

$$Eu(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r) + \Big(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Big)u(r) \tag{88}$$

som vi merker at er lik den en-dimensjonale S.L. men med et nytt effektivt potensiale

$$V_{eff} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{89}$$

Vi har her at den første termen er et sentrifugal ledd, og den kalles ofte sentrifugal barrieren. Dette leddet holder for $l > 0$ elektronet vekke ifra protonet.

Vi starter med å se på ligningene for partikler som er langt ifra origo, altså for $r \gg 0$. Vi har her at

$$\frac{1}{r} \to 0 \tag{90}$$
$$\frac{1}{r^2} \to 0 \tag{91}$$
$$\tag{92}$$

Slik at vi får ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r) = Eu(r) \qquad (r \to \infty) \tag{93}$$

Dette ser vi har løsninger

$$u(r) = e^{\pm\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r}r \qquad (r \to \infty) \tag{94}$$

hvor vi antar at vi er interessert i bundne partikler med $E < 0$. Vi forkaster de løsningene som divergerer for $r \to \infty$, slik at vi bare har leddet med negativt fortegn i eksponenten.

Vi ser videre på det andre ekstremtilfellet får partikler som er veldig nære origo, slik at $r \ll 0$, og vi får da

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r) = \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) \qquad (r \to 0) \tag{95}$$

Vi får da følgende løsninger

$$u(r) = r^- l \qquad (r \to 0) \tag{96}$$
$$u(r) = r^{l+1} \qquad (r \to 0) \tag{97}$$

Hvor vi skal se bort i fra den første løsningen r^{-l} siden dette vil føre til normaliseringproblemer. Vi kan se at vi har en løsning

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r) &= \frac{\partial^2}{\partial r^2}r^{l+1} &(98)\\ &= (l+1)lr^{l-1} &(99)\\ &= (l+1)lr^{-2}r^{l+1} &(100)\\ &= \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) &(101)\end{aligned}$$

Vi har altså nå funnet oppførselen til den radiale delen av bølgefunksjonen for store og små verdier av r. Vi kan derfor skrive

$$u(r) = r^{l+1}F(r)e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r} \tag{102}$$

eller ekvivalent

$$R(r) = r^l F(r)e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r} \tag{103}$$

På denne formen kan vi enklere finne bølgefunksjonen, men vi må fortsatt massere ligningene noe før vi kan løse de. Vi innfører nå et variabelbytte

$$\rho = \frac{\sqrt{-8mE}}{\hbar}r \tag{104}$$

Vi får da

$$R(r) = \rho^{l+1}F(r)e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{105}$$

hvor vi har inkorporert en konstant i $F(r)$, og radial delen av T.U.S.L blir

$$\frac{\partial^2 u(\rho)}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u(\rho) + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4})u(\rho) = 0 \tag{106}$$

hvor

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{m}{-2E}} \tag{107}$$

Ved innsettelse for $u(\rho)$ i T.U.S.L får vi da følgende uttrykk for $F(r)$

$$\frac{\partial^2 F(\rho)}{\partial r^2} + (\frac{2l+2}{\rho} - 2)\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l+1}{\rho})F(\rho) = 0 \tag{108}$$

Dette ser ved første øyenkast ikke så mye bedre ut en der vi startet, men dette kan vi løse ved en rekke-utvikling Ansatz. Vi har

$$F(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \tag{109}$$

Ved innsettelse får vi nå

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k\rho^{k-2} + (\frac{2l+2}{\rho} - 1)\sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^{j-1} + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l+1}{\rho})\sum_{t=0}^{\infty} c_t\rho^t = 0 \tag{110}$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k\rho^{k-2} + (2l+2-\rho)\sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^{j-2} + (\lambda - (l+1))\sum_{t=0}^{\infty} c_t\rho^{t-1} = 0 \tag{111}$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k\rho^{k-2} + (2l+2)\sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^{j-2} - \sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^{j-1} + (\lambda - (l+1))\sum_{t=0}^{\infty} c_t\rho^{t-1} = 0 \tag{112}$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)c_k\rho^{k-2} + \sum_{j=0}^{\infty}(2l+2)jc_j\rho^{j-2} + \sum_{t=0}^{\infty}(-t + \lambda - (l+1))c_t\rho^{t-1} = 0 \tag{113}$$

Vi gjør variabel bytte $k' = k-1$ og $j' = j-1$ slik at

$$\Rightarrow \sum_{k'=0}^{\infty} k'(k'+1)c_{k'+1}\rho^{k'-1} + \sum_{j'=0}^{\infty}(2l+2)(j'+1)c_{j'+1}\rho^{j'-1} + \sum_{t=0}^{\infty}(-t+\lambda-(l+1))c_t\rho^{t-1} = 0 \tag{114}$$

Vi kan nå kalle alle summasjonsvariablene det samme, e.g. k og trekke de inn i samme sum

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty}\Big[(k(k+1) + (2l+2)(k-1))c_{k+1} + (-k+\lambda-(l+1))c_k\Big]\rho^{k-1} = 0 \tag{115}$$

Som gir oss

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k(k+1) + (2l+2)(k-1))} \tag{116}$$

Ligningen er oppfylt for en rekke-utvikling løsning så lenge koeffisientene oppfyler dette. Vi ser på hva som skjær for de høyere ordens leddene $k \to \infty$ hvor vi har

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \sim \frac{1}{k} \tag{117}$$

Dette er dog den asymptotiske oppførselen til e^{ρ} og hvis dette er tilfellet er det ikke mulig å ha en normaliserbar løsning. Vi må derfor kreve at rekke-løsningen teminerer for k går helt til uendelig. Dette er tilfellet når

$$\lambda = l + 1 + n_r \qquad n \in \mathbb{N}_+ \tag{118}$$

hvor altså vi må kreve at n_r er et heltall. Videre definerer vi

$$n = l + 1 + n_r \tag{119}$$

Det betyr at $F(\rho)$ vil være et polynom av n'te grad, og disse polynomene kalles Laguerre-polynomer, og vi ser at vi trenger å alltid ha

$$l < n - 1 \tag{120}$$

Vi har videre at siden λ er en funksjon av E og visa versa så har vi funnet at energien her igjen er kvantisert. Vi har

$$\lambda = l + 1 + n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{m}{-2E}} \tag{121}$$

$$\Rightarrow n^2 = -\frac{Z^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\frac{m}{2E} \tag{122}$$

$$\Rightarrow E = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 n^2} \tag{123}$$

$$\tag{124}$$

som nå gir oss energinivåene for et elektron bundet i et Hydrogen-atom.