

6.4 Hydrogenatomet

3 radiallikninga (6.34), multipliser over med r , og definer $u = rR$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} u(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u(r) + V(r) u(r) = E u(r) \right], \quad u(r) = rR(r)$$

Bølgefunksjon og energi bør avhenge av l , siden l inngår i likninga.
Grensebetingelse i origo, siden $\psi \propto \frac{u}{r}$:

$$u(r) \rightarrow 0 \text{ for } r \rightarrow 0$$

4 hydrogenatomet:

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Klassisk, innfør reduert masse, μ , og origo i massesenter:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$E = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{d\vec{r}_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{d\vec{r}_2}{dt} \right)^2 + V(r) \quad (6.41)$$

$$m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 = 0 \quad (\text{origo i massesenter})$$

$$\Rightarrow \vec{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r}$$

$$\vec{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r}$$

$$\Rightarrow E = \frac{1}{2} \mu \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + V(r), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Kvanteanalogi for hydrogenatomet:

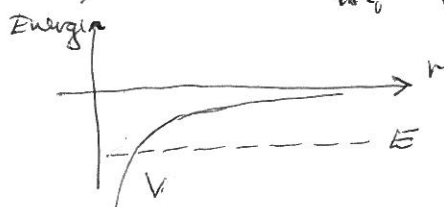
$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V$$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

(6.42)

Utskr
Bare liten korreksjon $\mu = 0.9995 m_e$
men vi inkluderer den i beregningene!

E alltid negativ, for bundne tilstander i hydrogenatomet,
der $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ (Coulombpotensial):



$$\text{Slett nå } E = -\epsilon \quad (\epsilon > 0)$$

o/o

og få en ny form for radiallikninga:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = \frac{2\mu}{\hbar^2} \epsilon u \quad (\epsilon > 0) \quad (6.44)$$

Løsningsmetode:

Som for ^{1D} harmonisk oscillator -

- * spalt av asymptotisk oppførsel
- * aut. multiplikativ rekkeløsning for resten
- * krever endelig orden (polynom)
- * (finn også en nedre grense for potensene)

For $r \rightarrow \infty$:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \epsilon u$$

$\Rightarrow$

$$u = e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r}$$

(6.45)

Gå videre, nå, med

$$u(r) = v(r) e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r}$$

(6.46)

Her er $v(r)$ en funksjon som skal bestemmes.

$$\frac{du}{dr} = \frac{dv}{dr} e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r} - \frac{\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar} v e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r}$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{d^2 v}{dr^2} e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r} - 2 \frac{\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar} \frac{dv}{dr} e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r} + \frac{2\mu\epsilon}{\hbar^2} v e^{-(\sqrt{2\mu\epsilon}/\hbar)r}$$

Ved innsetting:

ett ledd faller mot energileddet på høyre side, et nytt for-derivert-ledd blir med, og eksponensialfunksjonen blir felles multiplikativ faktor i alle ledd og kan divideres ut:

$$\frac{d^2 v}{dr^2} - \frac{2\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar} \frac{dv}{dr} + \frac{2\mu\epsilon}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} v - \frac{l(l+1)}{r^2} v = 0 \quad (6.47)$$

Prøveløsning med rekke, ikke noe konstantledd, pga. kravet $u(0) = 0$:

$$v(r) = \sum_{p=1}^{\infty} A_p r^p \quad (6.48)$$

Ved innsetting, må prøve at koeffisientene for alle potenser av r blir 0. Rekker for hvert ledd i summen:

$$(3. \text{ ledd}) \quad \frac{v}{r} = \sum_{p=1}^{\infty} A_p r^{p-1}$$

$$(4. \text{ " }) \quad \frac{v}{r^2} = \sum_{p=1}^{\infty} A_p r^{p-2} = \sum_{p=0}^{\infty} A_{p+1} r^{p-1}$$

$$(2. \text{ " }) \quad \frac{dv}{dr} = \sum_{p=1}^{\infty} p A_p r^{p-1}$$

$$(1. \text{ " }) \quad \frac{d^2 v}{dr^2} = \sum_{p=1}^{\infty} p(p-1) A_p r^{p-2} = \sum_{p=0}^{\infty} p(p+1) A_{p+1} r^{p-1}$$

Ved innsettning: Koeffisient for r^{p-1} lik 0 gir

$$[p(p+1) - l(l+1)] A_{p+1} = \left[\frac{2p\sqrt{2\mu E}}{\hbar} - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \right] A_p \quad (6.49)$$

Noter at for $l=p$ blir venstre side lik 0, dvs. $A_p=0$.
Men når vi så senker p , dvs. $A_p=0$ på venstre side,
blir $A_{p-1}=0$ på høyre side, osv. osv. helt ned til $A_1=0$!

l har en gitt fast verdi for hver løsning, dvs.:

Bare $A_{l+1}, A_{l+2}, \dots$
kan være forskjellig
fra 0!

På den annen side:

r_l må ha en endelig rekke (et polynom) for at løsnings-
formen $\exp\{-(\sqrt{2\mu E}/\hbar)r\}$ skal gjelde for store r !
(Akkurat som argumentasjonen for Hermite-polynomene
for 1D harmonisk oscillator.)

Det oppnår vi, ved å kreve at høyre side av (6.49) blir null
for en eller annen p -verdi der $p \geq l+1$, når vi arbeider
oss oppover i p -verdier. Kall denne p -verdien for n .
Her har vi fremdeles $A_p \neq 0$, dvs. det er innholdet av
hakeparentesen som blir lik 0:

$$\frac{2n\sqrt{2\mu E}}{\hbar} - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} = 0$$

Med $E = -\epsilon$, løser vi og finner energiværdi:

$$\begin{aligned} E &= - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \\ &= -13.6 \text{ eV} \frac{1}{n^2} \end{aligned} \quad (6.50)$$

Kravet om polynom medførte energikvantisering,
akkurat som for 1D harmonisk oscillator!

Og resultatet er akkurat det samme som for
Bohrs atommodell (se kapittel 1)!

Vi har funnet en skranke for dreieimpulsen:

$$l \leq n-1$$

Radialbølgefunksjonene kan nå skrives eksplisitt,
ved hjelp av:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = \frac{v(r)}{r} e^{-(\sqrt{2\mu E}/\hbar)r}$$

Exponentialfunksjonen er det de hensiktsmessig å skalere radien med lengdestørrelsen

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{12\mu\epsilon}$$

ders.:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$$

BOHR-RADIEN

Laveste normaliserte radialbølgefunksjoner:

$$\begin{aligned} R_{10} &= \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-r/a_0} \\ R_{20} &= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} 2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ R_{21} &= \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \end{aligned}$$

Ut fra (se side 130 i læreboka)

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

kan vi da skrive opp de totale bølgefunksjonene -

SE SIDE 139

Tillatte kvantetallverdier for hydrogenatomet:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \text{ hovedkvantetall } (\Rightarrow \text{energi}) \\ l &\leq n-1 \text{ bestemmer total kvadrert } \vec{L} \\ m_l &\in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\} \text{ bestemmer } L_z \end{aligned}$$

Merk degenerasjonen:

E_n avhenger utelukkende av n , selv om l inngår i likninga.

En "tilfeldig" degenerasjon, i den forstand at den opptrer bare for Coulomb-potensialet, men ikke for et generelt sferisk symmetrisk potensial - man vil generelt også ha l -avhengighet.

Tilstandsmultiplisitet for gitt E_n : $2n^2$

Resultatet framkommer slik:

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{n}{2} [2 \cdot 1 + (n-1) \cdot 2] \\ = 2 \cdot \frac{n}{2} \cdot 2 \cdot n \\ = 2n^2 \quad \text{q.e.d.}$$

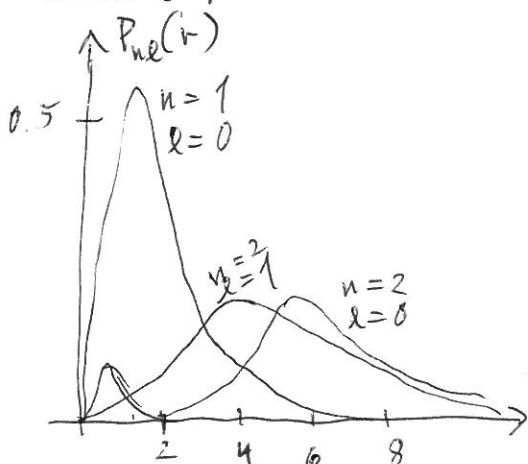
L_z -verdier for gitt l
sum over tillatte l -verdier for gitt n
tillatte s_z -tilstander for elektronspinnet
(det lover vi i kapittel 8!)

Resultatene har et vesentlig avvik fra Bohr-modellen:

Ystedenfor distinkte "baner" for elektronene, kan vi bare snakke om sannsynligheter for å finne elektronene i gitt volum V :

$$P = \int_V |\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

Integrer over vinkler og få radiell sannsynlighets- tetthet:



$$P_{nl}(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\phi |\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr$$

Jo større n , jo større midlere radii for elektronene!

Det finnes noen små korreksjoner til energinivåene gitt i likning (6.50).
 Disse opptrer ~~ikke~~ via visse korreksjonsbidrag til Coulombpotensialet, og behandles i perturbasjonsteori, som i overveiende grad er utajet pensum (kapittel 9)!

Eksempel 6.3

Finne $\langle r \rangle$ for et elektron i grunntilstanden for hydrogen!

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

Forventningsverdi:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 r |\psi_{100}|^2$$

Integrer ut vinklene:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$$

Radialintegrasjon gjenstår:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= 4\pi \frac{1}{\pi} \frac{1}{a_0^3} \int_0^\infty dr r^3 e^{-2r/a_0} & \left(\frac{2r}{a_0} = s, dr = \frac{a_0}{2} ds \right) \\ &= \frac{1}{4} a_0 \int_0^\infty ds s^3 e^{-s} \\ &\quad \underbrace{\int_0^\infty s^3 e^{-s} ds}_{\Gamma(4) = 3!} \\ &= \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$

Ved innsettning av konstantene i a_0 , fås $\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0 = 8 \times 10^{-11} \text{ m}$.
 Derfor snakker man ofte om "hydrogenatomradius" ca. 10^{-10} m .

— * —

DIGRESJON:

Energien i likning (6.50) kan omskrives:

$$\begin{aligned} E &= - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \\ &= - \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

der $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ er finstrukturkonstanten,
 en dimensjonsløs størrelse som forener elektromagnetisme,
 relativitet og kvantemekanikk. En Nobelpris
 venter på den som begrunner hvorfor

$$\alpha = 1/137.036...$$