

LØSNING ØVING 6

Løsning oppgave 6 – 1 Grunntilstanden i hydrogenlignende atom

a. Vi merker oss først at vinkelderivasjonene i Laplace-operatoren gir null bidrag til $\nabla^2\psi$, siden $\psi(r)$ ikke avhenger av vinklene θ og ϕ . Vi har at

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = Ce^{-r/a} \cdot \left(-\frac{1}{a}\right) \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = Ce^{-r/a} \cdot \left(\frac{1}{a^2}\right),$$

slik at $\widehat{H}\psi$ blir

$$\widehat{H}\psi = Ce^{-r/a} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ra} \right) - \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\hbar^2}{m_e a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \right] \psi.$$

Her ser vi at faktoren foran ψ på høyresiden kommer ut som en konstant bare dersom vi sørger for at $1/r$ -leddet forsvinner, dvs dersom vi setter

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2 Z} = \frac{a_0}{Z}.$$

Med denne verdien for a er ψ altså en egenfunksjon til Hamilton-operatoren \widehat{H} med egenverdien

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot Z^2 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \cdot Z^2 = E_1 \cdot Z^2.$$

Her har vi understreket de to praktiske uttrykkene for Rydberg-energien, som er ca 13.6 eV. Som vi har sett tidligere (i Tillegg 1) og som vi også skal se nedenfor, kan vi bruke a som et mål for utstrekningen av denne orbitalen. Her ser vi at denne “skaleres” omvendt proporsjonal med Z , mens energien er proporsjonal med Z^2 .

b. Sannsynlighetstettheten

$$|\psi(r)|^2 = (\pi a^3)^{-1} e^{-2r/a}$$

er maksimal i origo, og avtar som vi ser eksponensielt med økende r .

Vi ser også at både bølgefunksjonen $\psi(r)$ og sannsynlighetstettheten $|\psi(r)|^2$ bare avhenger av r , ikke av vinklene. Da må det være korrekt å si at orbitalen $\psi(r)$ er kulesymmetrisk (ingen vinkelavhengighet). Siden operatoren $\widehat{\mathbf{L}}$ bare inneholder derivasjoner mhp vinklene, finner vi at $\widehat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0$. Tilstanden $\psi(r)$ er altså en egentilstand til $\widehat{\mathbf{L}}$ med egenverdi lik null ($\widehat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0 \cdot \psi(r)$). Dreieimpulsen er altså lik null i denne tilstanden. (Husk at i Bohr-modellen var dreieimpulsen lik \hbar i grunntilstanden.)¹

Forventningsverdien av posisjonen, $\langle \mathbf{r} \rangle = \hat{\mathbf{e}}_x \langle x \rangle + \hat{\mathbf{e}}_y \langle y \rangle + \hat{\mathbf{e}}_z \langle z \rangle$, dvs “tyngdepunktet” av den tredimensjonale sannsynlighetsfordelingen er ganske enkelt lik $\vec{0}$ når sannsynlighetsfordelingen er kulesymmetrisk.

¹Den kulesymmetriske sannsynlighetstettheten innebærer at elektronet er “snart her og snart der”. Klassisk er dette vanskelig å forestille seg når vi vet at dreieimpulsen er lik null. Moralen er at de klassiske forestillingene våre kommer til kort, her som så ofte ellers.

c. Normeringsbetingelsen er lett å bruke når sannsynlighetstettheten er kulesymmetrisk som her. Sannsynlighetstettheten er da den samme over alt i et kuleskall med infinitesimal tykkelse dr og overflate $4\pi r^2$, slik at sannsynligheten for å finne elektronet i kuleskallet med volum $4\pi r^2 dr$ er

$$P_{\text{rad}}(r)dr = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr = 4\pi r^2 |C|^2 e^{-2r/a} dr.$$

Normeringsintegralet kan vi da skrive slik:

$$1 = \int |\psi(r)|^2 d^3r = \int_0^\infty \underbrace{4\pi r^2 |C|^2 e^{-2r/a}}_{P_{\text{rad}}(r)} dr = |C|^2 4\pi (a/2)^3 \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx = |C|^2 \pi a^3.$$

Med et praktisk fasevalg har vi da $C = (\pi a^3)^{-1/2}$, slik at radialtettheten er

$$P_{\text{rad}}(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 = \frac{4r^2}{a^3} e^{-2r/a}.$$

Merk at radialtettheten $P_{\text{rad}}(r)$ er sannsynligheten pr “radius-enhet”. Legg også merke til at faktoren r^2 i denne formelen kommer av at volumet av kuleskallet er proporsjonalt med r^2 . Dette er grunnen til at radialtettheten har sitt maksimum for $r > 0$ (i motsetning til sannsynligheten pr volumenheter, som jo er maksimal i origo for denne orbitalen). Ved derivasjon finner vi at radialtettheten er maksimal når

$$\frac{dP_{\text{rad}}(r)}{dr} \propto e^{-2r/a} [2r + r^2(-2/a)] = 0,$$

dvs for $r = a$. (For $r = 0$ er $P_{\text{rad}} = 0$.) Ut fra dette kan vi si at den mest sannsynlige avstanden mellom elektronet og “kjernen” for denne orbitalen er $r = a = a_0/Z$, der a_0 er Bohr-radien.

d. Analogt med beregningen av normeringsintegralet ovenfor finner vi at forventningsverdien av elektronets avstand fra kjernen er

$$\langle r \rangle = \int r |\psi(r)|^2 d^3r = \int_0^\infty r |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr \equiv \int_0^\infty r P_{\text{rad}}(r) dr.$$

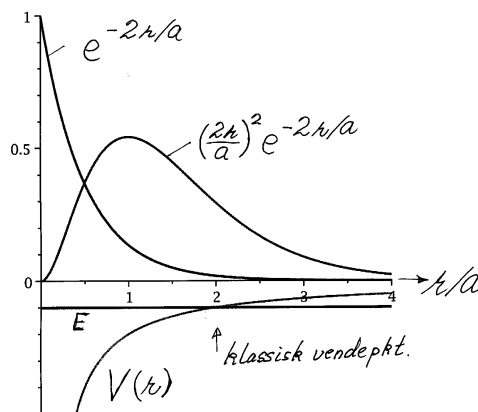
Innsetting av formelen for radialtettheten gir

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_{\text{rad}}(r) dr = \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a} dr = \frac{4}{a^3} \left(\frac{a}{2}\right)^4 \int_0^\infty u^3 e^{-u} du = \frac{a}{4} \cdot 3! = \frac{3}{2}a,$$

som kan tas som *ett* mål for størrelsen av atomet når det er i grunntilstanden. (Vi skal se at det finnes flere slike mål for størrelsen.)

e. Det klassisk tillatte området er der hvor $E > V(r)$. For grunntilstanden er dette området altså bestemt av ulikheten

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} > -\frac{\hbar^2}{m_e a} \frac{1}{r} \implies r < 2a.$$



Figuren viser funksjonene $\exp(-2r/a)$ og $(2r/a)^2 \exp(-2r/a)$ (altså $|\psi|^2$ og $P_{\text{rad}}(r)$ i nok så vilkårlige enheter) som funksjoner av r/a . Vi har også tatt med potensialkurven og energilinja (i vilkårlige enheter). Skjæringspunktet mellom disse gir det klassiske vendepunktet (venderadien blir det her). Sannsynligheten for å finne elektronet utenfor det klassisk tillatte området er selvsagt arealet under kurven for $P_{\text{rad}}(r)$, utenfor $r/a = 2$ (når hele arealet settes lik 1). På øyemål kan en vel anslå at arealet for $r/a > 2$ er ca 25 % av hele arealet under kurven.

f. La oss regne ut sannsynligheten for å finne elektronet utenfor en radius r_0 :

$$\begin{aligned} P_{r>r_0} &= \int_{r_0}^{\infty} P_{\text{rad}}(r) dr = \frac{4}{a^3} \int_{r_0}^{\infty} r^2 e^{-2r/a} dr = \frac{1}{2} \int_{2r_0/a}^{\infty} u^2 e^{-u} du \\ &= \frac{1}{2} [(-u^2 - 2u - 2)e^{-u}]_{2r_0/a}^{\infty} = (2\frac{r_0^2}{a^2} + 2\frac{r_0}{a} + 1)e^{-2r_0/a}. \end{aligned}$$

For $r_0 = 2a$ fås $P_{r>2a} = 13e^{-4} = 0.238$. Så overslaget ovenfor var ikke så verst. (Men det må innrømmes at fasiten var kjent.)

g. Ut fra den kulesymmetriske *sannsynlighetsfordelingen* for posisjonen er det fristende å si at det hydrogenlignende atomet i grunntilstanden er kuleformet, eller i hvertfall “rundt”, men uansett hvilken betegnelse vi bruker, får vi prøve å huske på at det vi egentlig kan uttale oss om er bølgefunksjonen og sannsynlighetstettheten, som begge er kulesymmetriske i dette tilfellet.

Men i motsetning til en kule har dette atomet åpenbart ingen “overflate”, som danner et skille mellom atomets indre og omgivelsene. Så selv om *formen* er kulesymmetrisk, ser vi at det er vanskeligere å uttale seg presist om *størrelsen*, siden $|\psi|^2$ jo i prinsippet er forskjellig fra null for alle r (for et isolert atom). Det enkleste er vel å si at “radien” a er et *mål for størrelsen* (og at a_0 er et mål for størrelsen av et H-atom; jf betegnelsen Bohr-radius). Merk at for $r = a$ er sannsynlighetstettheten redusert med en faktor e^2 , altså ca 7.4 ganger mindre enn i origo. Et annet mål for størrelsen er den inverse av forventningsverdien $\langle 1/r \rangle$. Denne forventningsverdien viser seg å være $1/a$ (noe du lett kan kontrollere ved å regne ut integralet $\int_0^{\infty} (1/r) P_{\text{rad}} dr$), og antyder igjen at parameteren a er et fornuftig mål for størrelsen.

Zumdahl refererer til en kuleflate som omslutter 90 % av sannsynligheten. Dette svarer til en radius $\approx 2.6a$; jf formelen i pkt. e, som gir $P_{r>2.6a} = 0.11$.

Ovenfor så vi at også $\langle r \rangle = 3a/2$ kunne tas som et mål for størrelsen.

For hydrogen ($Z = 1$) ville en mer empirisk definisjon være å ta utgangspunkt i massetettheten for flytende hydrogen, og regne seg fram til en radius knyttet til en antagelse om “tettteste kulepakning” (som i og for seg ikke er helt realistisk for væskefasen). Her, og ellers når H-atomet er “i kontakt med” (eventuelt bundet til) andre atomer, er det viktig å være klar over at “elektron-tettheten” vil avvike fra den vi har for et isolert atom.

Kommentar til denne oppgaven: For endimensjonale problemstillinger har vi lært at energieigenfunksjoner krummer *mot* aksen i klassisk tillatte områder, rett og slett fordi den relative krumningen er negativ i disse områdene ifølge den tidsuavhengige Schrödingerligningen: $\psi''/\psi = (2m/\hbar^2)[V(x) - E]$. Da kan det kanskje virke forvirrende at bølgefunksjonen $\psi(r) \propto \exp(-r/a)$ i denne oppgaven krummer bort fra r -aksen for alle r . Forklaringen er som følger: For et kulesymmetrisk potensial og for en kulesymmetrisk egenfunksjon (som her) tar den tidsuavhengige Schrödingerligningen en annen form enn ovenfor:

$$\nabla^2\psi(r) = \frac{2m}{\hbar^2}[V(r) - E]\psi(r), \quad \text{med} \quad \nabla^2\psi(r) = \left[\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right].$$

Her ser vi at både ψ'' og ψ' inngår, så vi kan ikke trekke de samme konklusjonene om krumning av ψ som i én dimensjon. Derimot skal vi se (i Tillegg 5) at funksjonen $u(r) = r\psi(r)$ oppfyller ligningen

$$\frac{u''}{u} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(r) - E],$$

så *denne* vil krumme mot aksen i klassisk tillatte områder. Du kan jo more deg med å sjekke at funksjonen $r \exp(-r/a)$ har denne egenskapen.

Løsning oppgave 6 – 2 Modifisert boks

a. For $a = L/2$, dvs mens vi har det opprinnelige boks-potensialet, er

$$\psi_1'' = -\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1,$$

og løsningen er som vi husker en halvbølge(-sinus) med noder i $x = 0$ og $x = L$, slik at $k_1L = \pi$. Grunntilstanden har da energien

$$E_1(a = L/2) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

For $a = 0$, dvs med potensialet $V(x) = -V_0 = -(4\hbar)^2/(2mL^2)$ for $0 < x < L$, har vi at

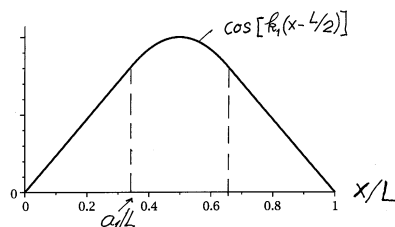
$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2}[V_0 + E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1.$$

Eigenfunksjonen ψ_1 og bølgetallet k_1 blir akkurat som ovenfor, men energien blir nå

$$E_1(a = 0) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - V_0 = (\pi^2 - 16) \frac{\hbar^2}{2mL^2};$$

energien er nå (selvsagt) senket med beløpet V_0 , og er negativ.

b. For det tilfellet at $E_1 = 0$ ser vi at $V(x) = E_1$ i områdene som “ikke er gravd ut”, altså for $0 < x < a$ og $L - a < x < L$. Grunntilstanden ψ_1 må da være lineær i disse områdene, mens den krummer mot akse for $a < x < L - a$ (hvor $E_1 - V(x) = V_0$, slik at dette er et klassisk tillatt område). I “overgangene” husker vi at løsningen skal være glatt (dvs at ψ_1 og ψ'_1 og dermed også ψ'_1/ψ_1 er kontinuerlige). Prinsippskissen blir da



der kurven har kosinusform i midten og er lineær på begge sidene.

c. Da E_1 alltid må ligge høyere enn bunnen av potensialet, dvs $E_1 > -V_0$ (slik at $-V_0 - E_1 < 0$), har vi at

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[-V_0 - E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1 \quad \text{for } a < x < L - a.$$

I dette området er altså ψ_1 alltid sinusformet. Da den dessuten skal være symmetrisk (med hensyn på midten av boksen), må vi ha

$$\psi_1 = A \cos[k_1(x - L/2)] \quad \text{for } a < x < L - a.$$

For tilfellet $E_1 = 0$ ser vi at bølgetallet er

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV_0} = \frac{4}{L}$$

(slik at $k_1 L = 4$). Det som bestemmer a_1 og dermed a_1/L for dette tilfellet er kontinuiteten av ψ_1 og ψ'_1 , og dermed av ψ'_1/ψ_1 , i punktet $x = a_1$ (eventuelt i $x = L - a_1$). For $0 < x < a$ er løsningen som vi har sett lineær,

$$\psi_1 = Bx \quad \implies \quad \left. \frac{\psi'_1}{\psi_1} \right|_{x=a_1^-} = \frac{1}{a}.$$

For $a < x < L - a$ har vi tilsvarende

$$\frac{\psi'_1}{\psi_1} = -k_1 \tan[k_1(x - L/2)] \quad \implies \quad \left. \frac{\psi'_1}{\psi_1} \right|_{x=a_1^+} = -k_1 \tan[k_1 L(a_1/L - \frac{1}{2})].$$

Kontinuiteten gir altså

$$\frac{1}{a} = -k_1 \tan[k_1 L(a_1/L - \frac{1}{2})] \quad \text{eller} \quad k_1 L \frac{a_1}{L} \tan[k_1 L(\frac{1}{2} - a_1/L)] = 1, \quad \text{q.e.d.,}$$

eller, med $k_1 L = 4$,

$$4 \frac{a_1}{L} \tan[2 - 4a_1/L] = 1.$$

Noen forsøk med kalkulatoren gir

$$\frac{a_1}{L} \approx 0.342.$$

[Figuren ovenfor viser den nøyaktige egenfunksjonen for dette tilfellet.]

Kommentar: Det kan være av interesse å se på grunntilstandsenergien E_1 som funksjon av a . Figuren nedenfor er basert på beregning for et utvalg av a -verdier. Ved disse beregningene må en skille mellom tilfellet $a < a_1$, som gir negativ energi E_1 og dermed en løsning på formen $B \sinh(\kappa_1 x)$ for $0 < x < a$, og tilfellet $a_1 < a < L/2$, som gir en løsning på formen $B \sin(q_1 x)$ i det samme området.

