

## LØSNING ØVING 6

### Løsning oppgave 18 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  $\theta$  og  $\phi$ . 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  $\psi$  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  $\psi$  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.)<sup>1</sup>

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.

<sup>1</sup>Den 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

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

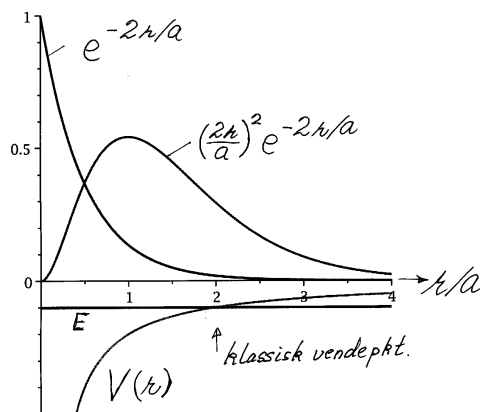
Innsetting av formelen for radialtettheten gir

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

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 nokså 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 “tetteste 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 energiegenfunksjoner krummer *mot* aksene 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  $\psi''$  og  $\psi'$  inngår, så vi kan ikke trekke de samme konklusjonene om krumning av  $\psi$  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 aksene i klassisk tillatte områder. Du kan jo more deg med å sjekke at funksjonen  $r \exp(-r/a)$  har denne egenskapen.

## Løsning oppgave 19 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

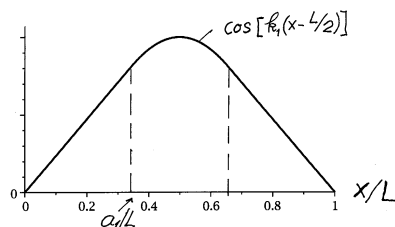
$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2}[V_0 + E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1.$$

Egenfunksjonen  $\psi_1$  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  $\psi_1$  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  $\psi_1$  og  $\psi_1'$  og dermed også  $\psi_1'/\psi_1$  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  $\psi_1$  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  $k_1L = 4$ ). Det som bestemmer  $a_1$  og dermed  $a_1/L$  for dette tilfellet er kontinuiteten av  $\psi_1$  og  $\psi_1'$ , og dermed av  $\psi_1'/\psi_1$ , i punktet  $x = a_1$  (eventuelt i  $x = L - a_1$ ). For  $0 < x < a$  er løsningen som vi har sett lineær,

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

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

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = -k_1 \tan[k_1(x - L/2)] \quad \Longrightarrow \quad \left. \frac{\psi_1'}{\psi_1} \right|_{x=a_1^+} = -k_1 \tan[k_1L(a_1/L - \frac{1}{2})].$$

Kontinuiteten gir altså

$$\frac{1}{a} = -k_1 \tan[k_1L(a_1/L - \frac{1}{2})] \quad \text{eller} \quad k_1L \frac{a_1}{L} \tan[k_1L(\frac{1}{2} - a_1/L)] = 1, \quad \text{q.e.d.,}$$

eller, med  $k_1L = 4$ ,

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

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.

