LØYSING ØVING 6

Løysing oppgåve 1 Grunntilstanden i hydrogenliknande atom

a) Vi merkar oss fyrst at vinkelderivasjonane i Laplace-operatoren gjev null bidrag til $\nabla^2\psi$, sidan $\psi(r)$ er uavhenging av vinklane θ og ϕ. Vi har at

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

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

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

Her ser vi at faktoren foran ψ på høgresida er ein konstant berre dersom $1/r$-leddet er lik null. Dette er tilfellet når

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

Med denne verdien for a er ψ altså ein eigenfunksjon til Hamilton-operatoren $\hat{H}$ med eigenverdien

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

Her har vi streka under dei to praktiske uttrykka for Rydberg-energien, som er ca 13.6 eV. Som vi har sett tidlegare (i Tillegg 1), kan vi bruke a som eit mål for utstrekninga av denne orbitalen. Her ser vi at denne skalerer omvendt proporsjonal med Z, medan energien er proporsjonal med Z^2.

b) Sannsynlegheitstettheiten

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

er maksimal i origo, og avtar som vi ser eksponensielt med aukande r. Vi ser også at både bølgjefunksjonen $\psi(r)$ og sannsynlegheitstettheiten $|\psi(r)|^2$ er funksjonar av r, ikkje av vinklane. Då er det rett og seie at orbitalen $\psi(r)$ er kulesymmetrisk. Sidan operatoren $\hat{\mathbf{L}}$ berre inneheld derivasjonar mop vinklane, finn vi at $\hat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0$. Tilstanden $\psi(r)$ er altså ein eigentilstand til $\hat{\mathbf{L}}$ med eigenverdi lik null: $\hat{\mathbf{L}}\psi(r) = 0\cdot\psi(r)$. Dreieimpulsen er altså lik null i denne tilstanden. Hugs at i Bohr-modellen er 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 sannsynlegheitsfordelinga er ganske enkelt lik $\vec{0}$ når sannsynlegheitsfordelinga er kulesymmetrisk.

c) Normeringskravet er lett å bruke når sannsynlegheitstettheiten er kulesymmetrisk som i denne oppgåva. Sannsynlegheitstettheiten er då den same overalt i eit kuleskall med infinitesimal tjukkleik dr og overflate $4\pi r^2$, slik at sannsynlegheiten for å finne elektronet i kuleskallet med volum $4\pi r^2 dr$ er

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

[1] Den kulesymmetriske sannsynlegheitstettheiten impliserer at elektronet er "her og der". Klassisk er dette vanskeleg å forestille seg når vi veit at dreieimpulsen er lik null. Moralen er at dei klassiske forestillingane våre ofte kjem til kort.

Normeringsintegralet kan vi då skrive slik:

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

Med eit praktisk faseval har vi då $C = (\pi a^3)^{-1/2}$, slik at radialtettheiten er

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

Merk at radialtettheiten $P_{\rm rad}(r)$ er sannsynlegheiten pr "radius-ening". Legg og merke til at faktoren r^2 i denne formelen kjem av at volumet av kuleskallet er proporsjonalt med r^2 (Jacobi-determinanten i målet i kulekoordinatar). Dette er grunnen til at radialtettheten har eit maksimum for $r > 0$ (i motsetning til sannsynlegheiten pr volumenhet, som er maksimal for $r = 0$ i denne orbitalen). Ved derivasjon finn vi at radialtettheiten er maksimal når

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

dvs for $r = a$. (For $r = 0$ er $P_{\rm rad} = 0$.) Ut frå dette kan vi seie at den mest sannsynlege avstanden mellom elektronet og kjerna for denne orbitalen er $r = a = a_0/Z$, der a_0 er Bohr-radien.

d) Analogt med utrekninga av normeringsintegralet ovanfor finn vi at forventningsverdien av elektronets avstand frå kjerna er

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

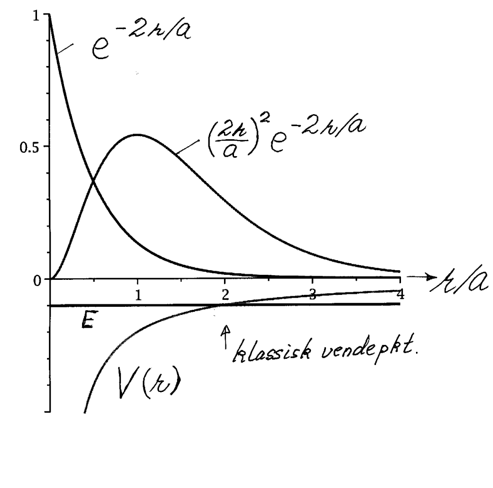
Innsetting av formelen for radialtettheiten gjev

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

Dette kan vi ta som *eitt* mål for kor stort atomet er når det er i grunntilstanden.

e) Det klassisk tillatne området er gjeve ved $E > V(r)$. For grunntilstanden er dette området altså gjeve ved ulikheiten

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



Figuren viser funksjonane $\exp(-2r/a)$ og $(2r/a)^2\exp(-2r/a)$, altså $|\psi|^2$ og $P_{\rm rad}(r)$ i vilkårlege einingar, som funksjonar av r/a. Vi har og tatt med potensialkurva og energilinja. Skjæringspunktet mellom desse gjev det klassiske vendepunktet (vende*radien* blir det her). Sannsynlegheiten for å finne elektronet utanfor det klassisk tillatne området er sjølsagt arealet under kurva for $P_{\rm rad}(r)$, utanfor $r/a = 2$ (når heile arealet er lik 1). På augemål kan ein estimere at arealet for $r/a > 2$ er ca 25 % av heile arealet under kurva.

f) La oss *rekne ut* sannsynlegheiten for å finne elektronet utanfor ein radius r_0:

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

For $r_0 = 2a$ fås $P_{r>2a} = 13e^{-4} = 0.238$. Så overslaget ovanfor var ikkje så verst.

g) Ut frå den kulesymmetriske *sannsynlegheitsfordelinga* for posisjonen er det fristande å seie at det hydrogenliknande atomet i grunntilstanden er kuleforma, eller “rundt”. Uansett, vi får prøve å hugse på at det einaste vi kan uttale oss om er bølgjefunksjonen og sannsynlegheitstettheiten, som begge er kulesymmetriske i dette tilfellet.

Men i motsetning til ei kule, har atomet openbert inga overflate, som dannar eit skille mellom atomet og resten av verda. Med andre ord, sjøl om *forma* er kulesymmetrisk, ser vi at det er vanskeleg å uttale seg presist om *storleiken*, siden $|\psi|^2$ i prinsippet er forskjellig frå null for alle r. Det enklaste er kanskje å seie at ”radien” a er eit *mål for storleiken* og at a_0 er eit mål for storleiken til eit H-atom; jf. Bohr-radius. Merk at for $r = a$ er sannsynlegheitstettheiten redusert med ein faktor e^2, altså ca 7.4 gonger mindre enn i origo. Eit anna mål for kor stort atomet er, er den inverse av forventningsverdien $\langle\, 1/r\,\rangle$. Denne forventningsverdien viser seg å vere $1/a$. Dette kan du lett kontrollere ved å rekne ut integralet $\int_0^\infty (1/r)P_{\rm rad}dr)$. Zumdahl refererer til ei kuleflate som omsluttar 90 % av sannsynlegheiten. Dette svarer til ein radius $\approx 2.6\,a$; jf formelen i e) som gjev $P_{r>2.6a} = 0.11$. Ovanfor så vi at vi kan ta $\langle\, r\,\rangle = 3a/2$ som eit mål på storleiken.

Kommentar til denne oppgåva: For eindimensjonale problem har vi lært at energieigenfunksjonar krummar *mot* aksen i klassisk tillatne område, rett og slett fordi den relative krumninga er negativ. Dette følgjer frå den tidsuavhengige Schrödingerlikninga $\psi''/\psi = (2m/\hbar^2)[V(x)-E]$. Då kan det kanskje virke forvirrande at bølgjefunksjonen $\psi(r) \propto \exp(-r/a)$ krummar bort frå r-aksen for alle r. Forklaringa er: For eit kulesymmetrisk potensial og for ein kulesymmetrisk eigenfunksjon er den tidsuavhengige Schrödingerlikninga på ei anna form, nemleg:

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

Her ser vi at både ψ'' og ψ' inngår i liknnga, slik at vi kan ikkje trekke dei same konklusjonane om krumning av ψ som i éin dimensjon. Derimot skal vi sjå i Tillegg 5 at funksjonen $u(r) = r\psi(r)$ tilfredsstiller

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

slik at u vil krumme mot aksen i klassisk tillatne område. Du kan sjøl sjekke at funksjonen $r\exp(-r/a)$ har denne eigenskapen.

Løysing oppgåve 2 **Modifisert boks**

a) For $a = L/2$, dvs med det opprinnelige boks-potensialet, er

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

og løysinga er ei halvbølgje(-sinus) med nodar i $x = 0$ og $x = L$, slik at $k_1 L = \pi$. Grunntilstanden har då 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

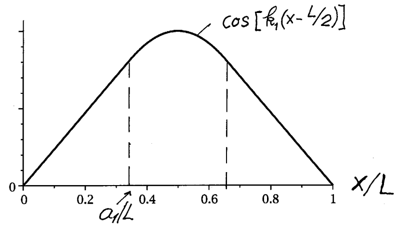
$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E_1]\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2}[V_0 + E_1]\psi_1 \equiv -k_1^2\psi_1.$$

Eigenfunksjonen ψ_1 og bølgjetalet k_1 blir akkurat som ovanfor, 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 senka med beløpet V_0, og er negativ.

b) For tilfellet der $E_1 = 0$ ser vi at $V(x) = E_1$ i områda som "ikkje er gravd ut", altså for $0 < x < a$ og $L - a < x < L$. Grunntilstanden ψ_1 må da vere lineær i desse områda, medan den krummar mot aksen for $a < x < L - a$ (der $E_1 - V(x) = V_0$, slik at dette er eit klassisk tillate område). I "overgangane" hugsar vi at løysinga skal vere glatt. Dvs at ψ_1 og ψ_1' og dermed også ψ_1'/ψ_1 er kontinuerlege. Prinsippskissa blir då



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

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

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

I dette området er altså ψ_1 alltid sinusforma. Då bølgjefunksjonen dessutan skal vere symmetrisk med omsyn på midten av boksen, må ein ha

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

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

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

(slik at $k_1 L = 4$). Det er kontinuiteten av ψ_1 og ψ_1', og dermed av ψ_1'/ψ_1, i punktet $x = a_1$ som gjev verdien a_1 og dermed a_1/L. For $0 < x < a$ er løysinga som vi har sett lineær,

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

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

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

Kontinuiteten gjev altså

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

eller, med $k_1 L = 4$,

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

Eit par forsøk med kalkulatoren gjev

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

[Figuren ovanfor viser den nøyaktige eigenfunksjonen for dette tilfellet.]
Kommentar: Det kan vere interessant å sjå på grunntilstandsenergien E_1 som funksjon av a. Figuren nedanfor er basert på ei utrekning for ymse verdiar på a. Ved desse utrekningane må ein skille mellom tilfellet $a < a_1$, som gjev negativ energi E_1 og dermed ei løysing på forma $B\sinh(\kappa_1 x)$ for $0 < x < a$, og tilfellet $a_1 < a < L/2$, som gjev ei løysing på forma $B\sin(q_1 x)$ i det same området.