

TMA4106 Oblig: Kvantemekanisk Analyse av Hydrogenatomet

Andrine O. Johnsen

April 2025

1 Introduksjon til prosjekt

1.1 Begrunnelse

Noe av det første jeg lærte i starten av semesteret i TMT4130, uorganisk kjemi, var at orbitaler er løsninger på Schrödinger-ligningen (bølgefunksjoner). Videre fikk jeg vite at dette var så mye vi trengte å kunne om Schrödinger ligningen og dens løsninger i dette emnet, i alle fall fra et kvantemekanisk og matematisk ståsted. Dette irriterte meg meget helt frem til seinere i semesteret hvor vi plutselig i TMA4106 skal løse akkurat denne ligningen!

2 Mitt prosjekt

2.1 Mitt prosjekt

For å binde disse to emnene litt sammen og for å forstå litt mer hva det er jeg har holdt på med i uorganisk kjemi dette semesteret, har jeg bestemt meg for at min oblig blir å finne den kvantifiserte energien til elektronet og 1s orbitalen til hydrogen og å finne avstanden fra kjernen det er 90% sannsynlig å finne elektronet.

2.2 Kvantetall og orbital

Før jeg begynner med alt dette, må jeg nevne litt om kvantetall og utseende til 1s-orbitalen:

Som sagt betegnes hver løsning av Schrödinger-ligningen som

$$\psi_{n,l,m_l}$$

og er karakterisert av et sett kvantetall n , l og m_l . Hovedkvantetallet er n og angir kvantifisert energi, l er orbitalvinkelmomentkvantetall og angir kvantifisert banespinn (fasongen til orbitalen), m_l er magnetisk kvantetall og angir den kvantifiserte orienteringen av vinkelmomentet, altså retningen i rommet.

For elektroner i orbitaler, gjelder også kvantetallet m_s , altså magnetisk spinnkvantetall. To elektroner i samme orbital har ulike m_s som angir spinn opp/ned for elektronet.

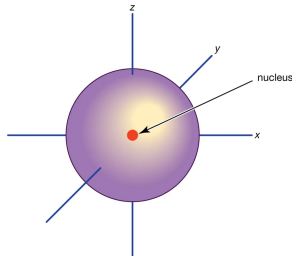
De mulige verdiene for kvantetallene er:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\m_l &= -l, \dots, 0, \dots, l \\m_s &= \pm \frac{1}{2}\end{aligned}$$

Kvantetallene til hydrogen sin 1s orbital er relativt enkle:

$$\begin{aligned}n &= 1 \\l &= 0 \\m_l &= 0\end{aligned}$$

Det som er veldig greit med hydrogen, er at det er et relativt lite og enkelt atom. Det har atomnummer 1 som vil si at det kun har ett proton og dermed også ett elektron. De også har kun 1s-orbitaler som er enkle og kuleformede. Se figur 1.



Figur 1: 1s orbital

2.3 Schrödinger-ligningen for hydrogenatomet

For å finne kvantifisert energi og sannsynlighetsfunksjonen, må jeg ta utgangspunkt i Schrödinger-ligningen (1):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1)$$

Men som man ser i ligning (1), er alle funksjonene avhengig av tid. Det er ikke nødvendig å ta hensyn til tid for dette systemet siden hydrogenatomet (i sin

grunnform) er et stasjonært system med konstant energi. Altså avhenger den ikke av tid. Dermed kan vi gjøre to antagelser som gjør det lettere å regne på systemet:

- **Tidsharmonisk:** Vi antar at hvordan elektronet beveger seg i rommet og hvordan den endrer seg i tid, kan behandles hver for seg. Det gjør ligningen enklere å løse:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad (2)$$

- **Statisk potensialfelt:** Energien i systemet endrer seg ikke med tid. Systemet er stabilt over tid:

$$V(x, t) = V(x) \quad (3)$$

Med disse antagelsene blir ligning (1) litt lettere å løse:

$$i\hbar \frac{\partial f(t)\psi(x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f(t)\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)f(t)\psi(x) \quad (4)$$

Deler på $f(t)$ og $\psi(x)$ sånn at venstresiden kun avhenger av t og høyresiden kun av x :

$$\frac{1}{f(t)} \cdot \frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2\psi(x)} + V(x) = E \quad (5)$$

Begge sider må være lik en konstant, som vi kaller E , som er kvantifisert energi. Fra ligning (5) får vi to deler med to ulike løsninger. Videre skal vi kun fokusere på den andre (romdelen), men jeg tar med begge to:

Tidsdel:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} f(t) \Rightarrow f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (6)$$

Romdel:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (7)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (8)$$

der:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (9)$$

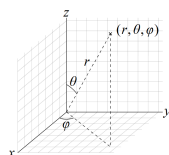
H er Hamiltonoperatoren og vi får:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (10)$$

Dette er den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen.

For et system med to partikler, som det vi har, blir plasseringen i rommet best gitt ved sfæriske koordinater: r , θ og ϕ . r er radius, ϕ og θ er vinkler, der ϕ måles fra den positive x-aksen i xy-planet og kan være mellom 0 og 2π , og θ måles fra den positive z-aksen mot xy-planet og kan være mellom 0 og π . Se figur 2. Den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen blir da:

$$\hat{H}(r, \theta, \phi)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (11)$$



Figur 2: sfæriske koordinater

Den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen (i sfæriske koordinater) for et elektron rundt en positivt ladet kjerne er da:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (12)$$

Siden den angulære delen ikke avhenger av radiusen, r , kan vi separere variablene i ligning (12) ved å anta en bølgefunksjonen er et produkt av to funksjoner:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (13)$$

$R_{n,l}(r)$ er den radielle funksjonen som beskriver avstand fra kjernen. $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ er den angulære funksjonen og beskriver retningen i rommet. En løsning som inneholder både $R_{n,l}(r)$ og $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ og gir energien E_n , avhenger kun av ett kvantetall, nemlig n . Det kreves vanligvis flere kvantetall for å gi en fullstendig beskrivelse av bølgefunksjonen, men siden kvantetallene til atomorbitalen til hydrogen er $n = 1$, og resten lik 0, gjelder ikke dette her.

2.4 Kvantifisert energi

Løser du Schrödinger-ligningen for kvantifisert energi for hydrogenatomet, får du:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (14)$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (15)$$

Der:

- E_n er den kvantifiserte energien til elektronet på nivå n
- m_e er massen til elektronet ($\approx 9.11 \times 10^{-31}$ kg)
- e er elementærladningen ($\approx 1.60 \times 10^{-19}$ C)
- ϵ_0 er permittiviteten i vakuum ($\approx 8.85 \times 10^{-12}$ C² N⁻¹ m⁻²)
- \hbar er Plancks konstant ($\approx 6.63 \times 10^{-34}$ J s)
- \hbar er den reduserte Planck-konstanten ($\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.05 \times 10^{-34}$ J s)
- n er hovedkvantetallet (et heltall $n = 1, 2, 3, \dots$)

Utrykket i ligning (14) kan også skrives ved Rydbergs hjelp av konstant:

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^3 c} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \quad (16)$$

Da får vi:

$$E_n = -hcR_\infty \frac{Z^2}{n^2} \quad (17)$$

Som vi ser passer godt med ligning (15). Når $Z = 1$, som den er for hydrogen, ser vi at den eneste faktoren som endrer seg for hvert av energinivåene er

$$\frac{1}{n^2}$$

$$\begin{array}{ll} E_1 = -13.6 \text{ eV} & \text{for } n = 1 \\ E_2 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{4} & \text{for } n = 2 \\ E_3 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{9} & \text{for } n = 3 \end{array}$$

Der: E_1 er den laveste energien for H og er 1 Rydberg (Ry). Derfor omtaler vi dette energinivået ofte som R og vi får:

$$\begin{array}{ll} E_1 = -R & \text{for } n = 1 \\ E_2 = -\frac{R}{4} & \text{for } n = 2 \\ E_3 = -\frac{R}{9} & \text{for } n = 3 \end{array}$$

2.5 Enkel sammenligning med Bohr-modellen

Bohr-modellen var et viktig steg i utviklingen av atomteori, men sammenlignet med den kvantemekaniske modellen har den flere begrensninger.

- **Bohr-modellen** antar at elektronet går i faste, sirkulære baner rundt kjernen og at det bare er visse baner som er tillatt. Energien er kvantisert, men modellen sier ingenting om bølgefunksjoner eller sannsynlighet.
- **Kvantemekanisk modell** viser at elektronet ikke har en bestemt bane, men beskrives av en bølgefunksjon. Orbitalene viser hvor det er sannsynlig å finne elektronet, ikke hvor det faktisk går.
- Bohr-modellen fungerer greit for hydrogen, men feiler for mer komplekse atomer. Kvantemekanikk gir riktige resultater for alle atomer.

Det er også verdt å nevne at Bohr likevel fikk riktig formel for energinivåene i hydrogen, og ikke minst at de faktisk stemmer med det vi får fra Schrödinger-ligningen. Dette var en tidlig indikasjon på at energinivåene i atomer er kvantiserte.

2.6 Sannsynlighetsfunksjon

Siden det ikke er en skarp grense for en orbital, er det vanlig å definere den som området hvor elektronet har 90% sannsynlighet for å befinne seg. Noe som er unikt for hydrogen, og 1s orbitaler, er at elektronet faktisk også kan finnes inne i kjernen.

Sannsynlighetsfunksjonen er gitt ved:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (18)$$

men den gir mer mening for oss skrive den sånn:

$$\int_0^{r_{90}} |\Psi|^2 dx = 0.9 \quad (19)$$

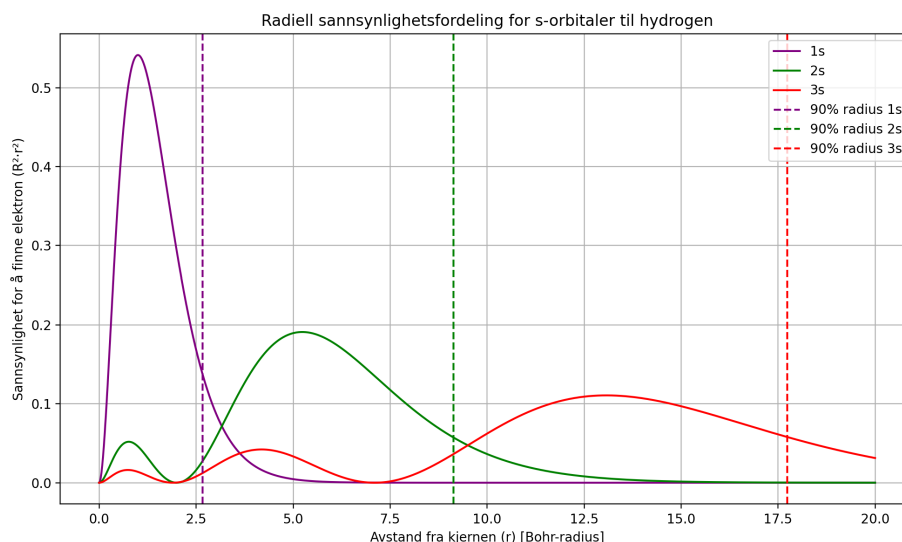
der r_{90} er grensa som det er 90% sannsynlighet at elektronet finnes innenfor. Hvis jeg tar den radiale delen fra ligning (13) og ganger med radiusen for så å kvadrere, kan vi sette opp en funksjon for den radiale sannsynlighetstettheten:

$$P(r) = r^2 |R(r)|^2 \quad (20)$$

og regne ut området $[0, r_{90}]$ hvor:

$$\int_0^{r_{90}} P(r) dr = 0.9 \quad (21)$$

Det har jeg løst og plottet i python for forskjellige verdier av n , men merk at det er her er $n = 1$ som er viktigst for oss.



Figur 3: Radiell sannsynlighetstetthet for hydrogen

Utskriften i koden i pythonfila Sannsynlighetstetthet.py gir oss også at den radiale avstanden der det er 90% sannsynlig å finne elektronet innafor er for $n = 1, 2, 3$:

$$n = 1 : r_{90} = 2.662a_0 \quad (22)$$

$$n = 2 : r_{90} = 9.129a_0 \quad (23)$$

$$n = 3 : r_{90} = 17.737a_0 \quad (24)$$

$$(25)$$

Her er det $n = 1$ som er mest relevant for det vi har sett på i dette prosjektet siden hovedkvantetallet til hydrogen er $n = 1$. Grensene blir gitt i Bohr-radius. Bohr-radius beskriver hvor langt den mest sannsynlige avstanden mellom elektronet og kjernen er i hydrogenatomet når elektronet er i sitt laveste energinivå. Fra koden fikk vi at denne avstanden er: $r_{90} = 2.66a_0$, som stemmer veldig godt med det vi har lært i kjemi.

3 Oppsummering

I dette prosjektet har jeg knyttet sammen det jeg har lært fra uorganisk kjemi og matematisk analyse for å forstå hydrogenatomets kvanteegenskaper. Ved å løse Schrödinger-ligningen har jeg sett hvordan de diskrete energinivåene oppstår, og hvordan sannsynlighetsfordelingen til elektronet beskriver atomets struktur.