

Hydrogen atomet

Fra Rutherford til Schrödinger

This is an article from my homepage : www.olewitthansen.dk

Indhold

1. Rutherfords atom model.....	1
2. Bohrs atommodel på grundlag af kvantehypotesen	5
3. Klassisk beregning af energiniveauerne i hydrogen atomet	8
4. Energiniveauerne i Hydrogen Ifølge Bohr	8
5. Hydrogen spektret	11
6. Kvantiseringen af impulsmomentet	12
7. Schrödinger ligningen	13
8. Vinkelafhængigheden i Schrödinger ligningen.....	17
8.1 Den radiale del af Schrödinger ligningen	19
8.2 Laguerre polynomierne og de afledede Laguerre funktioner.....	19
8.3 Bestemmelse af energiniveauerne i Hydrogen atomet.....	22

1. Rutherfords atom model

Skønt kemikerne med succes havde anvendt Daltons atommodel i et halvt århundrede, var der indtil 1900 tallet, ingen som havde kunnet give et klart billede af atomets indre struktur.

Dalton's atomhypotese byggede på "loven om de lige proportioner", nemlig det faktum, at når to stoffer indgik i en kemisk forbindelse, så skete det altid i de samme masseforhold mellem de to stoffer.

Dette kunne Dalton forklare, ved at antage at alle stoffer bestod af nogle mindste udelelige enheder, som han kaldte atomer. Disse atomer havde forskellige egenskaber, deriblandt forskellige masse, men massen var nøjagtig den samme for samme slags atomer.

Englænderen J.J. Thomson opdagede senere elektronen, og han kunne bestemme dets masse og ladning. Med kendskabet til de positive ioner fra Kemien, blev det en generel antagelse, at atomerne bestod af positive og negative ladningerne.

Thomson forestillede sig en atom model (som helt uretfærdigt har fået navnet "The plum-pudding model"), at den positive ladning fyldte hele atomets volumen, mens elektronerne sad som rosiner i en "budding" af positiv ladning.

Som det imidlertid ofte er tilfældet i fysikkens historie, så er det ikke mere spekulative forestillinger, som skaber et gennembrud, men snarere et vel tilrettelagt eksperiment. (Faktisk er det aldrig forekommet at filosofferne har ydet et reelt bidrag til forståelsen af den teoretiske fysik - tværtimod).

Det banebrydende eksperiment blev tilrettelagt og udført af Rutherford i 1910.

Da det jo er umuligt at se atomerne direkte designede, tilrettelagde og udførte Rutherford i stedet et forsøg, hvor han bombarderede atomerne i et hypertyndt guldfolie med alfa partikler.

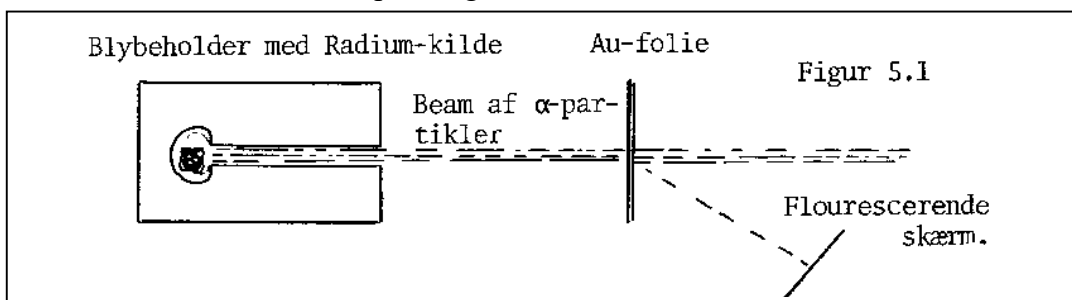
De hurtige alfa partikler var i øvrigt den ene af 3 bestanddele af radioaktivitet, som var blevet opdaget og undersøgt af Becquerel og Curie i slutningen af det 1900 århundrede.

Pierre og Marie Curie havde foretaget forsøg med at afbøje den radioaktive stråling i elektriske og magnetiske felter og var kommet frem til at alfa partiklerne var bærere af to elementarladninger og som havde en masse omtrent 4 gange hydrogens masse.

Da alfa partiklerne meget hurtigt bliver nedbremset i luft (rækkevidde få centimeter luft), måtte Rutherfords forsøg udføres i en stærkt udpumpet beholder.

For at registrere, hvordan alfa partiklerne blev spredt efter at have passeret Au-foliet, var det Rutherfords intention at få indsigt i strukturen af Au-atomerne.

Nedenfor er skematisk vist opstillingen, som Rutherford anvendte.



Alfa partikel kilden var placeret i en blok af bly, som havde en meget small kanal, som skulle sikre en kollimeret (dvs. med en veldefineret retning) strøm af partikler.

Blokken var lavet af bly, så det kun var alfa partikler, der kun blev udsendt gennem kanalen, der nåede ud, idet alfa partikler bliver fuldstændig nedbremset i mindre end en *mm* Pb.

For at observere de spredte alfa partikler anvendte Rutherford en fluorescerende skærm f.eks en Zns skærm, som giver et uhyre svagt lysglimt, når det rammes af en ladet partikel.

Disse små lysglimt kunne øjet imidlertid kun registrere, hvis de blev set gennem et mikroskop, og kun ved at følsomheden af retina, hos den der observerede var blevet styrket gennem et ophold i fuldstændig mørke i flere timer.

i de første af mange eksperimenter observerede Rutherford at størstedelen af alfa partiklerne passerede gennem guldfoliet uden afbøjning overhovedet.

Denne observation var delvis i overensstemmelse med en blød atommodel i hvilket den positive ladning befandt sig på hele atomets overflade.

Nærmest ved et tilfælde havde han drejet mikroskopet en stor vinkel væk fra retningen af strålen af alfa partiklerne, og her observerede han at nogle enkelte alfa partikler havde fået en afbøjning på 30^0 eller mere, endog 90^0 eller derover.

Denne observation var imidlertid i klar modsætning til en "blød" atom model, idet en blød atom model, som bliver bombarderet med hårde alfa partikler, ville svare til et stykke voks eller et andet blødt materiale blev beskudt med riffelkugler, hvor afbøjningen ville blive minimal.

Den elektriske frastødningskraft, som er nødvendig for at give alfa partiklerne en stor afbøjning, må nødvendigvis være meget stor, idet den elektriske Coulomb kraft er omvendt proportional med kvadratet på afstanden mellem de to partikler. Derfor måtte den positive ladning i atomet nødvendigvis befinde sig i et meget lille område i forhold til atomets størrelse.

Fra resultaterne af forsøgene konkluderede Rutherford at atomets positive ladning og dermed atomets masse måtte befinde sig på et meget lille område, sammenlignet med atomets størrelse.

Rutherford gjorde derfor den antagelse, at i analogi med planetsystemet, hvor de meget mindre planeter kredser om den langt tungere sol, så kredsede de meget lettere negative elektroner omkring en langt tungere kerne. Så på denne måde ligner atomet planetsystemet.

Den helt afgørende forskel er imidlertid størrelsen af de kræfter, som holder solsystemet sammen og de kræfter som holder atomet sammen.

Solsystemet er holdt sammen af gravitationskraften, ifølge Newtons gravitationslov:

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad \text{hvor : } G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ (SI)}$$

Mens atomerne er holdt sammen af Coulombs lov:

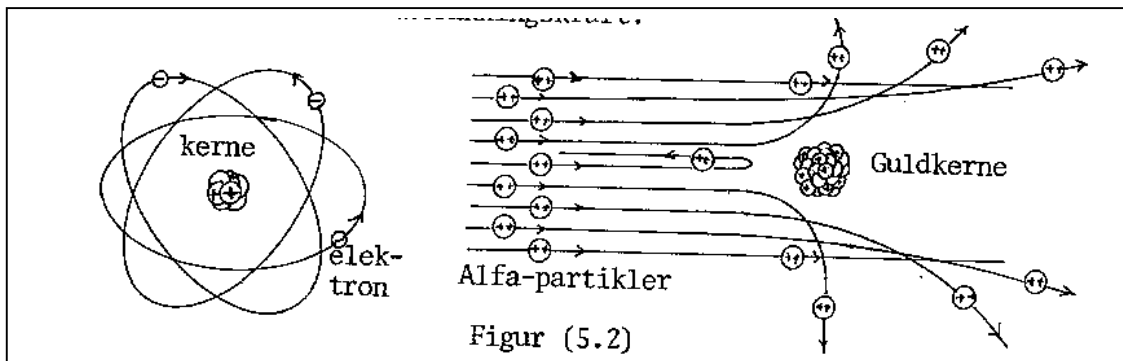
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}, \quad \text{hvor } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,99 \cdot 10^9 \text{ (SI-enheder)}$$

Forholdet mellem de to konstanter er således $1.35 \cdot 10^{20}$.

Afstanden jord til sol er ca. $1.5 \cdot 10^9$ m, så vi sætter størrelsen af solsystemet til $2.0 \cdot 10^{10}$ m. Atomernes størrelse er ca. 10^{-10} m, og vi ser dermed at forholdet mellem solsystemets og atomernes størrelse afspejler sig i forholdet mellem de to naturkonstanter.

Dette er dog ikke andet end en metafysisk betragtning, da det jo helt afhænger af enhederne for masse og ladning, men som alligevel giver en forklaring på størrelsen af atomer i forhold til størrelsen af solsystemet.

Nedenfor er skematisk vist, hvorledes man forestiller sig atomets struktur, og Rutherfords forsøg.

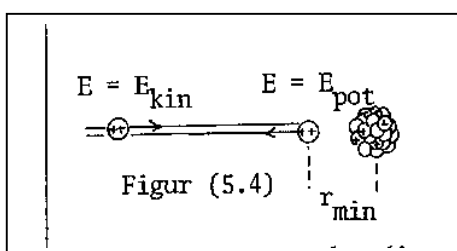


Selv om Rutherfords atommodel er bemærkelsesværdig simpel, (når man først er blevet præsenteret for den), nemlig at atomet er holdt sammen af Coulombs lov på samme måde som solsystemet er holdt sammen af Newtons gravitationslov, så var atommodellen et enormt gennembrud.

For første gang lykkedes det på eksperimentelt grundlag, at beskrive atomets struktur, som en lille positiv kerne, som elektronerne kredsede om. Også stabiliteten af atomet kunne (næsten) forklares, idet elektronerne blev fastholdt i deres stationære baner af den allerede kendte Coulombs lov.

Idet Coulombs lov og gravitationsloven matematisk set er identiske, så bliver banerne for de bundne elektroner ellipsebaner, mens alfa-partiklerne som ikke er bundne til kernen vil beskrive hyperbolske baner.

Ved at anvende sin atommodel, som byggede på Coulombs lov, kunne Rutherford foretage teoretiske beregninger af de såkaldte virkningstværsnit (*cross sections*) (den del af de spredte partikler, som per arealenhed rammer på en kugle, som har sprederen (eng target) i sit centrum. De eksperimentelle resultater, viste sig at være i nøje overensstemmelse med de teoretiske beregninger, foretaget ud fra Coulombs lov, hvilket var en stor succes for Rutherfords atommodel. (Udledningen af udtrykket for virkningstværsnittet er ikke helt enkelt og vi henviser til et senere afsnit om dette).



På grund af overensstemmelsen mellem eksperiment og teori (Coulombs lov), kunne Rutherford slutte, at de anvendte alfa partikler, ikke kunne have nået helt ind til atomkernen, idet de så ville være blevet påvirket af andre kræfter (kernekræfter) end Coulombkraften.

På grundlag af denne antagelse, er det muligt at give en øvre teoretisk grænse for atomkernens størrelse ved at betragte alfa-partikler, der får en afbøjning på 180° . (Se figuren)

Vi skal anvende en energibetragtning. Alfa-partiklen har før den frastødes fra atomkernen en kinetisk energi:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_\alpha v^2$$

Når alfa-partiklen vender i afstanden r_{min} fra kernen, har systemet derimod udelukkende potentiel energi. (Vi antager, at kernen er så tung i forhold til alfa-partiklen, at den er i hvile under vekselvirkningen med alfa-partiklen). Udtrykket for den potentielle energi af to ladninger er udledt i el-læren.

$$E_{pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze(2e)}{r_{min}}$$

Idet vi anvender energibevarelse, finder man da:

$$(1.2) \quad \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{2} m_\alpha v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r_{min}} \quad \Leftrightarrow \quad r_{min} = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 m_\alpha v^2}$$

Indsætter vi da $\frac{1}{2} m_\alpha v^2 = 4,79 \text{ MeV}$, som var energien af de alfa-partikler, som blev anvendt af Rutherford, og anvender vi $Z = 79$ (atomnummeret for guld), så kan vi løse (1.2) til at bestemme til $r_{min} = 4,76 \cdot 10^{-14} \text{ m}$. Ifølge antagelsen om at alfa-partiklen ikke nåede ind til kernen, må kerneradius være mindre end denne værdi.

Atomkerners størrelse måles i enheden 1 Fermi (1 fm), som er 10^{-15} m , mens atomernes størrelser måles i enheden 1 Ångström, som er 10^{-10} m .

Senere og mere nøjagtige målinger har vist at radius i Au-kernen er ca. 10^{-14} m . Radius af atomkernerne er fra 1 fm til omkring 11 fm.

Dette betyder, at hvis man forstørrelser atomkernen til et knappenålshoved 1 mm, så vil de yderste elektroner befinde sig i en afstand af 10 meter fra kernen, så det meste af atomet er "vacuum".

Umiddelbart kunne det se ud som om Rutherfords atommodel også kunne redegøre for udsendelsen af lys fra atomet. Af Maxwells ligningerne følger, at accelererede ladede partikler udsender elektromagnetisk stråling. Udfører en ladet partikel nemlig en periodisk bevægelse med frekvens ν , vil der udsendes elektromagnetisk stråling med den samme frekvens. Udfører en elektron en jævn cirkelbevægelse om kernen, vil der ifølge teorien udsendes stråling med frekvensen i cirkelbevægelsen.

1.3 Eksempel. Vurdering af størrelsen af bølgelængden for lys, udsendt fra et Na-atom.

Eksperimentelt er Na-lys gult med en bølgelængde på 589 nm. Radius i elektronens cirkelbane kan vurderes som radius af Na-atomet. Og denne radius kan beregnes ud fra massefylde og mol-masse for natriumatomet.

For Natrium er molmassen $M = 23 \text{ g/mol}$, og massefylden $\rho = 0,97 \text{ g/cm}^3$. Betegner N_A Avogadros tal, har et Na-

atom altså massen $m = \frac{M}{N_A}$, og af formlen $\rho = \frac{m}{V}$ kan så beregnes rumfanget af et Na-atom, og endelig kan radius

r beregnes ud fra rumfanget af en kugle $V = \frac{4}{3} \pi r^3$.

$$m = \frac{M}{N_A} \quad \wedge \quad V = \frac{m}{\rho} \quad \wedge \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \Rightarrow \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad \Rightarrow \quad r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{M}{\rho N_A}}$$

Indsætter vi talværdier får vi:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{23 \text{ g/mol}}{6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,7 \text{ g/cm}^3}} = 2,110^{-10} \text{ m}$$

For at udregne frekvensen i elektronens cirkelbevægelse, vil vi sætte en elektriske tiltrækningskraft lig med udtrykket for centripetalkraften i den jævne cirkelbevægelse. Det vil imidlertid være urealistisk at sætte kerneladningen Ze ind i udtrykket for Coulomb-kraften, idet de 2 + 4 inderste elektroner danner lukkede skaller, som afskærmer for kerneladningen. Vi vil derfor gøre den antagelse, at afskærmningen er total, således at den yderste elektron befinder sig i et kraftfelt fra en enkelt elementarladning: Heraf fås:

$$(1.4) \quad F_c = F_e \quad \Rightarrow \quad m_e (2\pi\nu)^2 r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \nu^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\pi^2 m_e} \frac{e^2}{r^2}$$

Når vi indsætter de numeriske værdier $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,0 \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ får vi:

$$\nu^2 = 6,92 \cdot 10^{29} \text{ Hz}^2 \text{ som giver frekvensen } \nu = 8,32 \cdot 10^{14} \text{ Hz.}$$

Bølgelængden bestemmes af: $\lambda = \frac{c}{\nu}$ og det resulterer i en bølgelængde $\lambda = 361 \text{ nm}$.

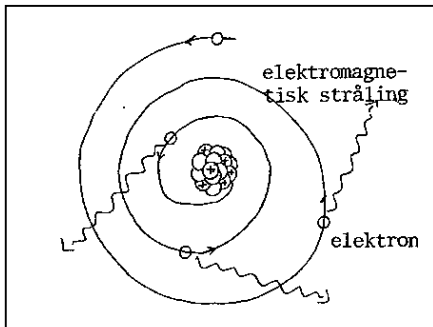
Så vi får ganske rigtig en bølgelængde i den rigtige størrelsesorden, men den kommer ikke i nærheden af den faktiske observerede bølgelængde, som er 632 nm.

At overensstemmelsen ikke er bedre med er ikke umiddelbart ikke overraskende. Både vurderingen af afskærmningen fra kernen og radius i banen, må betragtes som grove.

Skønt Rutherford's atommodel forklarer strukturen og stabiliteten af atomet, som et atomart "planetsystem" holdt sammen af Coulombs lov, så er atommodellen hverken i stand til forudsige frekvensen af de udsendte lys eller til at forklare atomernes liniespektre.

2. Bohrs atommodel på grundlag af kvantehypotesen

Lige fra begyndelsen var Rutherford's atom model en succes, idet den var enkel og den første egentlige model som byggede på kendte fysiske lovmæssigheder, nemlig Coulombs lov og Newtons mekanik. Modellen gav også helt enkle forklaringer på nogle af atomernes egenskaber, for eksempel dannelsen af ioner, idet en positiv ion (f.eks. Na^+) blot var et atom, som havde mistet en af sine yderste elektroner, mens en negativ ion (f.eks. Cl^-) var et atom, der havde indfanget en elektron og bundet den til kernen).



Også udsendelse af lys fra atomerne kunne modellen delvis redegøre for, idet elektronen i sin periodiske bevægelse, ifølge Maxwells ligninger, ville udsende elektromagnetisk stråling med samme frekvens som perioden i bevægelsen.

Men netop forklaringen på udsendelsen af lys fra atomet, viste sig at være modellens største svaghed.

Det er en konsekvens af Maxwells ligninger, at accelererede ladede partikler udsender elektromagnetisk stråling. Dette betyder imidlertid, at elektronerne i deres bevægelse om atomkernen til stadighed skulle udsende lys og i et meget kort

tidsrum ville miste deres energi og nærme sig til kernen i en spiralbevægelse.

Men dette ved vi imidlertid, at det intet at gøre med de fysiske realiteter. Atomerne udsender ikke lys med mindre de tilføres energi udefra i form af lys eller på anden måde, mens Rutherfords forsøg på afgørende vis havde demonstreret, at elektronernes kredsløb var langt fra atomkernen.

Endvidere fejlede Rutherford's atommodel, totalt, hvad angik at forudsige atomernes karakteristiske liniespektre. Selve liniespektrenes eksistens kunne modellen ikke gøre rede for.

Det var den danske fysiker Niels Bohr, som byggede videre på og reviderede Rutherford's model, så den blev bragt i overensstemmelse med erfaringen.

Bohr kombinerede Rutherford's atommodel med Planck's kvantehypotese, idet han indså at atomernes liniespektre svarede til energierne af fotonerne.

Bohr kombinerede Rutherfords atommodel med Plancks kvantehypotese, idet han indså at atomernes liniespektrene måtte svare til energien af fotonerne. En meget plausibel antagelse, idet en foton med en bestemt energi altid har den samme frekvens: $E_{\text{photon}} = h\nu$.

De diskrete værdier af fotonernes frekvenser, blev så reproduceret i spektrallinierne.

Bohr fremsatte i 1913 sine to berømte postulater. De blev kaldt postulater, fordi de var baseret på eksperimentelle observationer, og fordi indholdet ikke kunne udledes af nogen kendt teori.

Snarere var de en genial fortolkning af de tilgængelige eksperimentelle data.

1. Postulat:

Atomet kan kun eksistere i et helt antal af såkaldte *stationære tilstande*. I de stationære tilstande udsender atomet ikke lys. De stationære tilstande kan ansues som udvalgte baner, som elektronerne kan have. En elektron, som er bundet til atomet, befinder sig altid i en af disse baner.

2. Postulat:

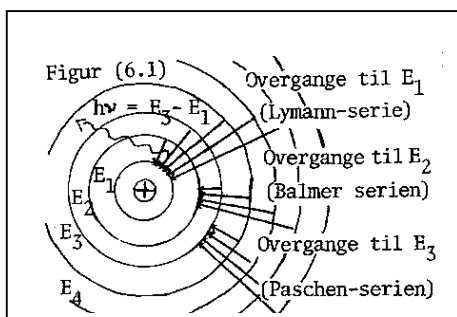
Ved en overgang fra en stationær tilstand med energi E_2 til en stationær tilstand med energi E_1 , udsender atomet en foton givet ved frekvensbetingelsen:

$$(2.1) \quad h\nu = E_2 - E_1$$

På samme måde kan et atom blive anslået fra en tilstand E_4 til E_3 ved at absorberer en foton med energien $E = h\nu$. Frekvensbetingelsen forbliver den samme. Overgangen kan ansues som at fotonen tilfører den nødvendige energi for at løfte en elektron fra en bane til en anden.

$$(2.2) \quad h\nu = E_3 - E_4$$

Vi skal kun betragte Hydrogen atomet, som er det simpleste atom med en kerneladning $+e$ og kun én elektron kredsende om kernen.



i figuren til venstre har vi skematisk illustreret overgangene til de tre laveste energi niveauer i hydrogen atomet.

Lyset som bliver udsendt fra disse 3 niveauer er navngivet efter deres ophavsmænd.

Lyman serien er overgange til energiniveau E_1 ; (Det udsendte lys er usynligt fordi det befinder sig i UV-området) Balmer serien er overgange til energiniveauet E_2 : Lyset er synligt, og det var det første spektrum, der blev opdaget.

Paschen serien er overgange til energiniveauet E_3 : Lyset er usynligt, idet det befinder sig i det infrarøde område.

i et forsøg på at bestemme systematikken i spektrallinierne af de synlige linier i hydrogenatomet, fandt Balmer (som i øvrigt var skolelærer) frem til følgende rent empiriske formel, som er vist nedenfor.

$$(2.3) \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{hvor } n = 3, 4, 5, \dots$$

R_H er en empirisk konstant, som kaldes for Rydbergkonstanten.

Det krævede imidlertid Niels Bohrs geni, at indse sammenhængen mellem sine to postulater og den rent empiriske Balmer formel. (Det sker faktisk uhyre sjældent at en empirisk eller semi-empirisk formel viser sig at være en korrekt formel i en ny teori).

Bohrs tankegang var imidlertid bemærkelsesværdig simpel.

Ud fra formlen: $\lambda \nu = c$, kunne energien (ud fra Plancks formel) skrives som: $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

Hvis vi ganger Balmer formlen med hc , så vil venstresiden af ligningen (ifølge Planck) repræsentere energien af en foton. Ifølge Bohrs 2. postulat, skulle dette være lig med forskellen i energiniveauerne for to stationære tilstande. En mindre omskrivning af (2.3), bringer os i stand til at opstille en formodning om udtrykket for energiniveauerne i hydrogen atomet.

$$(2.4) \quad h\nu = hcR_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = -\frac{hcR_H}{n^2} - \left(-\frac{hcR_H}{2^2} \right) \quad (= E_n - E_2)$$

Det sidste udtryk er formodningen. Ud fra Bohrs postulat, kan energien af fotonen nemlig skrives som forskellen mellem to energiniveauer, og hvis man anvender Balmers formel, kan energien af fotonen skrives som forskellen mellem to størrelser, der har enhed af energi. Det er derfor oplagt at foretage følgende identifikation af energiniveauerne.

$$(2.5) \quad E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}, \quad \text{hvor } n = 1, 2, 3, \dots$$

At energierne er negative var, hvad man kunne forvente, idet elektronen er bundet til atomkernen. Energiene bliver også negative i den klassiske udledning under anvendelse af Coulombs lov.

Den negative energi kaldes også for bindingsenergi, hvilket betyder den energi, som skal tilføres for at løsrive elektronen fra den stationære bane, som den befinder sig i. Langt væk fra kernen har systemet af kerne og elektron energien nul.

Anvender man Bohrs fortolkning af Balmer formlen, så svarer Balmer serien til de fotoner, der bliver udsendt ved en overgang fra det n 'te energiniveau til det andet energiniveau i hydrogenatomet.

Før 1926, før fremkomsten af Schrödinger ligningen, var det ikke muligt at give en teoretisk udledning, som kunne forudsige energiniveauerne i hydrogenatomet.

Vi skal indlede med at give en klassisk udledning af energien af hydrogen atomet, dernæst vil vi vise, hvordan det lykkedes Bohr, (idet han sammenholdt det klassiske udtryk for energien med en

bearbejdning af Balmer formelen) at udtrykke Rydberg konstanten R_H , ved hjælp af kendte naturkonstanter, for derfor at give en teoretisk udtryk for energiniveauerne i hydrogenatomet.

3. Klassisk beregning af energiniveauerne i hydrogen atomet

Vi skal kun se på hydrogen atomet, som består af en kerne med én positiv elementarladning $+e$, omkredset af en enkelt elektron med ladningen $-e$.

Vi antager, at elektronen bevæger sig i en jævn cirkelbevægelse med radius r , og at kernen er så tung, så den kan antages at være i hvile under elektronens bevægelse.

Det klassiske udtryk for elektronens energi kan så beregnes som følger:

$$(3.1) \quad E = E_{kin} + E_{pot} \quad \text{hvor} \quad E_{pot} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \text{og} \quad E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

Massen af elektronen er m , og dets hastighed er v . Den kinetiske energi E_{kin} kan udtrykkes ved dens radius i cirkelbevægelsen, hvis vi sætter centripetalkraften F_c lig med Coulombkraften F_e .

$$(3.2) \quad F_e = F_c \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Og dermed

$$(3.3) \quad E = E_{pot} + E_{kin} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Vi bemærker at $|E| = E_{kin}$, men udtrykket (3.3) er meget forskelligt fra (2.3), som Bohr udledte af Balmerformlen. Vi kan blot notere os, at begge udtryk er negative, og at de begge går imod nul i grænserne $r \rightarrow \infty$ og $n \rightarrow \infty$.

Vi bemærker endvidere, at i det klassiske udtryk er energien en kontinuert funktion af r , og hvor energien har sit maksimum nul.

Udtrykket for energiniveauerne, som udledt af Bohr ud fra Balmerformlen, består imidlertid af uendelig mange adskilte værdier. Når n er meget stor, ligger niveauerne imidlertid meget tæt på hinanden og i grænsen $n \rightarrow \infty$ ligger energiniveauerne næsten kontinuert tæt.

Denne observation udnyttede Bohr i hans såkaldte *korrespondensprincip*.

Det Bohr indså var, at mens den klassiske fysik gælder uindskrænket i makroskopisk skala, og kvantemekanikken gælder i den mikroskopiske (atomare) skala, så måtte der findes en teoretisk grænse (korrespondensen til den klassiske fysik), hvor de to beskrivelser begge kunne anvendes. Selvom dette lyder rimeligt nok, så forekommer det langt fra simpelt, at sætte det ind i en teoretisk sammenhæng.

Det lykkedes imidlertid Bohr med en helt usædvanlig grad af snedighed at anvende korrespondensprincippet at opnå et teoretisk udtryk for Rydberg konstanten, og dermed et teoretisk udtryk for energiniveauerne i Hydrogen.

4. Energiniveauerne i Hydrogen Ifølge Bohr

Ifølge Rutherfords atommodel, skulle det udsendte lys fra atomet have den samme frekvens som frekvensen af elektronen i dets banebevægelse omkring kernen.

Hvis elektronen udfører en jævn cirkelbevægelse, vil vi først med en klassisk beregning bestemme denne frekvens.

$$(4.1) \quad \nu = \frac{v}{2\pi r} \quad \wedge \quad E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi r} \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \frac{1}{2\pi r} \sqrt{\frac{2|E|}{m}}$$

i det sidste udtryk har vi anvendt at $|E| = E_{kin}$, som vi så i (3.3). Anvender vi (3.3) er det også muligt at udtrykke elektronens baneradius ved energien, hvorved vi opnår et udtryk for frekvensen udelukkende ved energien.

$$(4.2) \quad |E| = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|E|} \quad \wedge \quad \nu = \frac{1}{2\pi r} \sqrt{\frac{2|E|}{m}} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{4\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2|E|^3}{m}}$$

Idet elektronernes bevægelse ikke nødvendigvis er en jævn cirkelbevægelse, men blot en periodisk bevægelse omkring kernen med frekvens ν , så er det en konsekvens af Maxwells ligninger, at atomet også kan udsende energi med frekvenserne $2\nu, 3\nu, 4\nu, \dots$, det man i fysikken kalder for overtoner. Dette svarer til overtonerne af en udspændt streng.

$$(4.1) \quad \nu = \frac{v}{2\pi r} \quad \wedge \quad E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi r} \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \frac{1}{2\pi r} \sqrt{\frac{2|E|}{m}}$$

Med denne tilføjelse, finder vi ud fra den klassiske mekanik de frekvenser, som udsendes fra Hydrogen atomet.

$$(4.3) \quad \nu = \frac{4\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2|E|^3}{m}} p, \quad \text{hvor } p = 1, 2, 3, \dots$$

Bohr troede på, at den empiriske Balmer formel faktisk også var den teoretisk korrekte formel for bølgelængderne af det lys, der blev udsendt fra Hydrogen atomet, og ikke bare en interpolationsformel. Grunden hertil var at når blot en bølgelængde var kendt, så kunne de øvrige beregnes meget præcist. Hvis det ikke var tilfældet ville en sammenligning med den klassiske fysik også være meningsløs. Vi har allerede set, hvordan det lykkedes Bohr at bestemme energi niveauerne af hydrogen atomet ud fra Balmer formlen.

$$(4.4) \quad E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}, \quad \text{hvor } n = 1, 2, 3, \dots$$

Ved overgangen fra den n 'te til den m 'te stationære tilstand, bliver der udsendt en foton, som er givet ved frekvensbetingelsen i overensstemmelse med Bohrs 2. postulat.

$$(4.5) \quad h\nu = E_n - E_m = hcR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \Rightarrow \quad \nu = cR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Formålet med Bohrs ide – korrespondensprincippet var, at der måtte findes en (teoretisk) grænse (korrespondensen til den klassiske fysik), der kunne anvendes på samme fysiske virkelighed, selv om formlerne ikke var de samme.

Bohr antog, at grænsen skulle findes for meget store værdier af kvantetallene m og n , idet energiniveauerne ud fra Balmers formel ligger næsten kontinuert tæt, som det er tilfældet i den

klassiske fysik. Vi ser derfor på en overgang fra det $n+p$ 'te energiniveau til det n 'te niveau, hvor n er meget stor og $p \ll n$.

$$(4.6) \quad \nu = cR_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+p)^2} \right) = cR_H \left(\frac{(n+p)^2 - n^2}{n^2(n+p)^2} \right) \approx cR_H \frac{2p}{n^3}$$

For at opnå det sidste udtryk har vi negligeret p^2 sammenlignet med n^2 i tælleren og erstattet nævneren med n^4 . Vi opnår således det følgende udtryk for frekvenserne.

$$(4.7) \quad \nu = cR_H \frac{2cR_H}{n^3} p, \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

Ud fra (4.4) kan vi udtrykke n ved hjælp af energien $|E|$, og vi skriver herefter E i stedet for E_n .

$$|E| = \frac{hcR_H}{n^2} \quad \Rightarrow \quad n = \sqrt{\frac{hcR_H}{|E|}}$$

Når vi indsætter dette resultat i (4.7), kan udtrykke frekvensen af den udsendte stråling udelukkende ved energien af elektronen, Rydberg konstanten og kendte naturkonstanter.

$$(4.8) \quad \nu = \frac{2cR_H}{\left(\sqrt{\frac{hcR_H}{|E|}} \right)^3} p = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{|E|^3}{hcR_H}} p \quad \text{hvor} \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

Ved sammenligning mellem formlerne (3.3) (Den klassiske beskrivelse) og (3.8) (den kvantemekaniske beskrivelse), så kan vi se, at de to udtryk er lig med hinanden, hvis:

$$(4.9) \quad \frac{4\varepsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2|E|^3}{m}} p = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{|E|^3}{hcR_H}} p$$

Denne ligning, som er opnået ved hjælp af korrespondensprincippet, tillader os at udtrykke Rydberg konstanten ved allerede kendte naturkonstanter.

$$(4.10) \quad \frac{32\varepsilon_0^2}{e^4 m} = \frac{4}{R_H h^3 c} \quad \Rightarrow \quad R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3}$$

Værdien af R_H beregnet ud fra (4.10) viser sig at være i fuldstændig overensstemmelse med den tidligere eksperimentelle bestemmelse.

Det er Bohrs store fortjeneste, at det for første gang lykkedes at beregne de kvantefysiske energiniveauer i hydrogen atomet ad teoretisk vej.

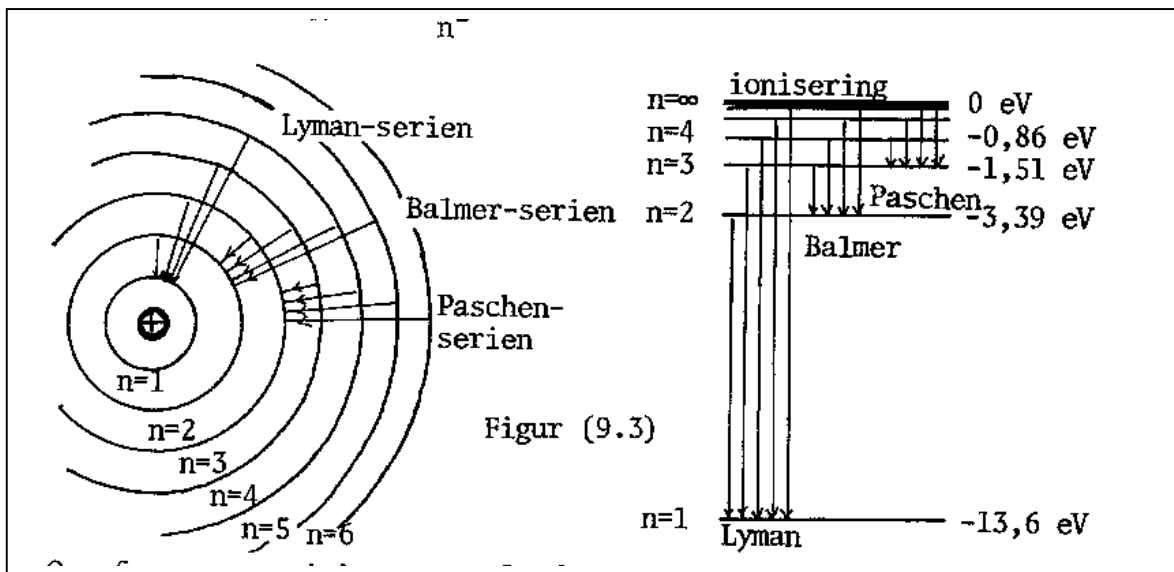
5. Hydrogen spektret

Ifølge Bohr, så er energiniveauerne i hydrogen givet ved:

$$(5.1) \quad E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Hvis vi udregner konstanten, finder vi for den numeriske værdi af energiniveauerne.

$$(5.2) \quad E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



Ovenfor er vist en skematisk illustration af energiniveauerne i hydrogen. Spektrallinierne for overgangen til E_2 kaldes for Balmer serien.

Bølgelængde for den første linie i Balmer serien kan udregnes på følgende måde:

$$h\nu = E_3 - E_2 = -13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 1.89 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{1.89 \text{ eV}} = 656 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 656 \text{ nm} \quad (\text{Den berømte røde linie})$$

På lignende måde kan man beregne alle hydrogens spektrallinier.

Spektrallinierne som kommer fra overgange til grundtilstanden $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ er alle sammen i UV området, uden for det synlige område.

For eksempel kan vi udregne $E_2 - E_1 = 13.6 \text{ eV} - 3.4 \text{ eV} = 10.2 \text{ eV}$, som giver en bølgelængde på 122 nm , som befinder sig i det ultraviolette område.

Spektrallinierne, som svarer til overgange til grundtilstanden E_1 kaldes for Lyman-serien.

Spektrallinierne, som svarer til energiniveauet $E_3 = -1.51 \text{ eV}$, kaldes de for Paschen serien.

De tilhører alle det infrarøde område, og er derfor ikke synlige.

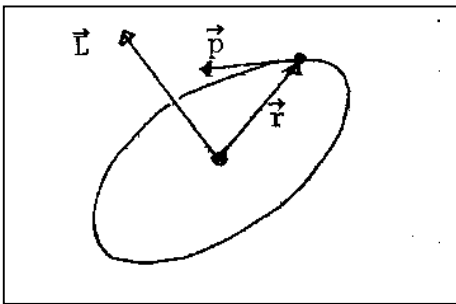
Bohrs teori forklarer en stor del af hydrogenets fysik, men teorien var stadig ikke fuldstændig, idet teorien hverken kan forklare hvorfor overgangene finder sted eller hvor lang tid et atom befinder sig i en anslået tilstand indtil det henfalder til en lavere tilstand.

Eksperimentelt har man også fundet, at nogle overgange er hyppigere end andre. Dette afspejles i en variation af styrken af spektrallinierne. Der findes også "forbudte" overgange. De forbudte overgange skyldes, at impulsmomentet skal være bevaret.

6. Kvantiseringen af impulsmomentet

Anvendelsen af korrespondensprincippet til at undersøge atomernes fysik kræver stor opfindsomhed, så derfor søgte Bohr og andre at finde en lettere tilgang.

Det lykkedes for Bohr at opnå det korrekte resultat for energiniveauerne i hydrogen atomet, idet han antog, at elektronens impulsmoment også er kvantiseret.



Vi minder om, at impulsmomentet for en partikel er defineret som:

$$(6.1) \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

\vec{r} er positionsvektoren for elektronen, og \vec{p} er impulsen af partiklen. Hvis specielt at partiklen udfører en jævn cirkelbevægelse, så har vi:

$$\vec{r} \perp \vec{p}, \text{ og derfor } L = rp = mrv$$

Hvis vi lader $L = mrv$ angive impulsmomentet af elektronen i dets bevægelse omkring atomkernen, så postulerede Bohr, at impulsmomentet er kvantiseret og kun kan antage værdierne:

$$(6.2) \quad L = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}, \quad \text{hvor } n = 1, 2, 3, \dots$$

\hbar er en standard betegnelse for Plancks konstant divideret med 2 pi.

Det viser sig, at man ud fra kvantiseringen af impulsmomentet (6.2) er i stand til at beregne energiniveauerne i hydrogen atomet.

Vi anvender her udtrykket (3.2) for den kinetiske energi af elektronen, når den udfører en jævn cirkelbevægelse under anvendelsen (6.2). Ud fra ligningerne:

$$mvr = n\hbar \quad \text{og} \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Løses de for r ved at eliminere v .

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad \wedge \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2}m\left(\frac{n\hbar}{mr}\right)^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow$$

$$(6.3) \quad r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Vi kan så se, at kvantiseringen af impulsmomentet indebærer, at radius i cirkelbevægelsen kun kan antage nogle udvalgte adskilte værdier, som er givet ved (6.3).

Hvis vi indsætter $n = 1$ finder vi en værdi for radius, som traditionelt betegnes som Bohr radius.

$$(6.4) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Hvis vi indsætter (10.3) i det klassiske udtryk for energien af hydrogen atomet, finder vi igen at energiniveauerne er adskilte.

$$(6.5) \quad E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad E_n = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Vi ser, at (6.5) er identisk med (5.1), som blev udledt ud fra korrespondensprincippet, hvilket bekræfter at antagelsen om impulsmomentets kvantisering er korrekt.

7. Schrödinger ligningen

Schrödinger ligningen blev først fremsat i 1925 af den østriske fysiker Kurt Erwin Schrödinger, og den danner grundlaget for den (ikke relativistiske) kvantefysik på den samme måde som Newtons love er grundlaget for den (ikke relativistiske) klassiske fysik.

Schrödinger ligningen adskiller sig grundlæggende fra Newtons love, idet man ved hjælp af bevægelsesligningerne (Newtons love) kan fastlægge et systems position og impuls til ethvert senere tidspunkt, når blot disse er kendte til et givet tidspunkt.

Ud fra Schrödinger ligningen kan man derimod ikke, (som det er tilfældet i den Newtonske mekanik) fastslå en partikels position og impuls til et givet tidspunkt. Systemets tilstand er derimod givet ved en (kompleks) bølgefunktion $\psi = \psi(\vec{x})$, hvor densiteten $|\psi|^2 d\vec{x}$ angiver sandsynligheden for at finde systemet i en bestemt tilstand.

Ifølge Heisensbergs usikkerhedsrelation, er en samtidig bestemmelse af position og impuls nemlig ikke mulig for et kvantemekanisk system. Kvantefysikken kan forekomme meget fjern fra ens hverdagsforestillinger, i hvert fald første gang man stifter bekendtskab med den.

Mens den Newtonske mekanik beskriver den dynamiske udvikling af et system ved tidsafhængige funktioner, så beskriver Schrödingerligningen udviklingen af et system ved en bølgefunktion.

Sammenlignet med den Newtonske mekanik er kvantemekanikken langt mere matematisk kompliceret.

Formålet med dette afsnit er at løse Schrödingerligningen for et hydrogen atom, som i den Newtonske mekanik er løst som det klassiske to-legeme problem.

i kvantefysikken viser det sig at løsningen kræver temmelig avanceret universitets matematik.

Schrödinger ligningen i polære koordinater er vist nedenfor:

$$(7.1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

Vi dividerer denne ligning med $-\frac{\hbar^2}{2m}$, hvor efter vi samler leddene på venstre side.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0$$

Det første skridt henimod at løse Schrödinger ligningen er at adskille den i 3 ligninger, svarende til (r, θ, φ) . Dette gøres i to skridt. Først sætter vi:

$$(7.2) \quad \psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

Så sætter vi den factor, som ikke afhænger af de to øvrige variable udenfor differentieringen i hvert led.

$$(7.3) \quad \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) YR = 0$$

Der næst ganger vi med r^2 og dividerer ligningen med YR , og ordner leddene.

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = 0$$

Vi kan nu se, at de første to led ikke afhænger af (θ, φ) , mens de sidste to led ikke afhænger af r . Da vi har med kontinuerte funktioner at gøre er det kun muligt, hvis de begge er lig med den samme constant λ med modsatte fortegn.

$$(7.4) \quad \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \lambda \quad \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\lambda$$

Vi multiplicerer da ligningerne med henholdsvis R og Y .

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R - \lambda R = 0 \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0$$

Det næste skridt er at separere afhængighed af θ fra vinklen φ . Vi ganger den anden ligning med $\sin^2 \theta$, og introducerer funktionerne $\Theta(\theta)$ og $\Phi(\varphi)$ ved ligningen: $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$.

$$(7.5) \quad \Phi \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta \Theta \Phi = 0$$

Og med division med $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, får man:

$$(7.6) \quad \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = 0$$

Idet det første led kun afhænger af θ og det andet led kun afhænger af φ , må de begge være lig med en konstant κ med modsatte fortegn. Vi får derfor to ligninger:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = -\kappa \quad \text{og} \quad \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = \kappa \quad \Leftrightarrow$$

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta + \kappa \Theta = 0 \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} - \kappa \Phi = 0$$

Differentialligningen:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} - \kappa \Phi = 0$$

Har løsningen:

$$\Phi = c_1 e^{im\varphi} + c_2 e^{-im\varphi}$$

Hvor $m^2 = -\kappa$.

Idet φ er azimuth vinklen, så kan vi vælge dets nulpunkt, som vi vil, og vi sætter derfor $c_2 = 0$. Så løsningen bliver:

$$(7.7) \quad \Phi = c_1 e^{im\varphi}$$

Den anden ligning, kræver mere omhu:

$$(7.8) \quad \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta - m^2 \Theta = 0$$

Ved at dividere ligningen med $\sin^2 \theta$ finder man:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\lambda + \frac{\kappa}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

Laver vi substitutionen : $x = \cos(\theta)$ og $K(x) = \Theta(\theta)$ og udfører vi differentiationerne, finder vi idet:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \frac{\partial \Theta}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} = -\sin(\theta) \frac{\partial \Theta}{\partial x}$$

Som resulterer i:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\sin \theta (-\sin x) \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sin \theta \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((1 - \cos^2 \theta) \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \cos^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{dP}{dx} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P = 0$$

For at anvende den sædvanlige skrivemåde i fysik, sætter vi $\lambda = l(l+1)$

$$(7.9) \quad (1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P = 0$$

Denne differentialligning er imidlertid den såkaldte associerede Legendre ligning, som har løsningerne $P_l^m(x)$.

Teorien for Legendre polynomier er avanceret universitetsmatematik, og vi skal kun anvende resultaterne her. For en dybere behandling af teorien, se f.eks.

http://olewitthansen.dk/Matematik/Legendre_and_associated_Polynomials.pdf

Den Legendre differentialligning, som optræder ofte i fysikken kan skrives på formen:

$$(1 - x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + n(n+1)y = 0$$

Løsningen til differentialligningen, kan udtrykkes på flere forskellige måder, hvoraf den mest kompakte er Rodrigues formel.

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n (x^2 - 1)^n$$

De første 3 Legendre polynomier er:

$$P_0(x) = 1,$$

$$P_1(x) = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} (x^2 - 1) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2^2 2!} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1)^2 = \frac{1}{2} x^2 - x$$

$P_0(x)$ er trivielt en løsning, idet: $0 - 2x + 2x = 0$

$P_1(x)$ er en løsning, idet: $0 - 2x + 1(1+1)x = 0$

Vi viser dernæst, at $P_2(x)$ er en løsning til: $(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + n(n+1)y = 0$

$$(1-x^2)\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}(3x^2-1) - x\frac{d}{dx}(3x^2-1) + 3(3x^2-1) =$$

$$3(1-x^2) - 6x^2 + 9x^2 - 3 = 0$$

At vise at Rodrigues polynomiernes er løsninger for et generelt n er imidlertid betydelig mere omstændeligt.

Vi vender nu tilbage til den associerede Legendre differentialligning, hvor vi erstatter $x = \cos(\theta)$, som har $P_l^m(x)$ som løsning.

$$(7.10) \quad (1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right)P = 0$$

Den analytiske formel for de *associerede Legendre polynomier* er:

$$(7.11) \quad P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)$$

Hvor $P_l(x)$ er Legendre polynomiet af grad l . Løsningerne til den *associerede* Legendre differentialligning kan skrives som en rækkeudvikling:

$$(7.12) \quad P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(a_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_{2n}}{a_0} x^{2n} + a_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n+1}}{a_1} x^{2n+1} \right)$$

Det kræver ret omfattende algebraiske omformninger, at nå frem til en rekursionsligning, så vi nøjes med at give resultatet.

$$(7.12) \quad a_{n+2} = \frac{(n+m)(m+n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)} a_n$$

Vi bemærker, at når $l = n+m$, så er $a_{n+2} = 0$, hvilket sikrer, at a_{n+4}, a_{n+6}, \dots er nul. i alle tilfælde, når l er et helt tal bryder rækken af og $P_l^m(x)$ er et polynomium af grad l .

8. Vinkelafhængigheden i Schrödinger ligningen

Vi har vist ovenfor, at Schrödinger ligningen kan opdeles i en angulær del og en radial del. Den angulære del kan endvidere deles op i to uafhængige differentialligninger, svarende til den polære og azimuth vinkel. Vi ser først på azimuth vinklen.

Ligningen $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \kappa \Phi = 0$ har løsningen $\Phi = c e^{im\varphi}$ hvor $\kappa = -m^2$.

Idet, vi antager at løsningen er stationær (altså ikke tidsafhængig), må der gælde:

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \Leftrightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \Leftrightarrow e^{im2\pi} = 1 \Leftrightarrow m \in Z \quad (m \text{ er et helt tal}).$$

Kvantetallet m er det første af de tre kvantetal, som karakteriserer hydrogen atomet (eller ethvert andet atom). Det kaldes for det magnetiske kvantetal.

Differentialligningen for det polære kvantetal er:

$$(8.1) \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

Den polære ligning har de associerede Legendre polynomier $P_l^m(x)$ som løsninger, hvor $-l \leq m \leq l$.

Det andet kvantetal for hydrogenatomet (eller ethvert andet atom) er l .

Tallet l kaldes for impulsmoment kvantetallet.

Kombinationen af løsningerne til azimuth ligningen og den polære ligning $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ kaldes for kuglefunktioner (eng spherical harmonics).

$$(8.2) \quad Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad l = 0, 1, \dots \text{ and } -l \leq m \leq l$$

I operator formuleringen af Schrödinger ligningen har vi:

$$(8.3) \quad H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Hvor H er Hamilton operatoren (energien)

$$(8.4) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + V(\vec{x}))$$

Kuglefunktionerne er samtidige egenfunktioner til operatorene L^2 og L_z , hvor $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ er impulsmomentet.

$$(8.5) \quad L^2 = \frac{\hbar^2}{i} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \right] \quad \text{og} \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$(8.6) \quad L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{og} \quad L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

De første få kuglefunktioner er:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad Y_1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad Y_{1,-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

8.1 Den radiale del af Schrödinger ligningen

$$(8.7) \quad \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(+ \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R - \lambda R = 0$$

⇕

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R - l(l+1)R = 0$$

Det viser sig praktisk at indføre funktionen: $\chi(r) = rR(r) \Leftrightarrow R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\chi(r)}{r} \right) + \frac{2m^2 r^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \frac{\chi(r)}{r} - l(l+1) \frac{\chi(r)}{r} = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$(8.8) \quad \frac{\partial}{\partial r} (\chi'(r)r - \chi(r)) + \frac{2m^2 r^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \frac{\chi(r)}{r} - l(l+1) \frac{\chi(r)}{r} = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\chi''(r)r + \chi'(r) - \chi'(r) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \frac{\chi(r)}{r} - l(l+1) \frac{\chi(r)}{r} = 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\chi''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \chi(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) = 0$$

Mens løsningen til den angulære del af Schrödinger krævede temmelig avanceret universitets matematik, så er kravene til den radiale del endnu mere matematisk vidtgående.

8.2 Laguerre polynomierne og de afledede Laguerre funktioner

Den afledede Laguerre differentialligning:

$$(8.9) \quad x \frac{d^2 L_n}{dx^2} + (1-x) \frac{dL_n}{dx} + nL_n = 0$$

De første fem Laguerre polynomier, som er løsninger til Laguerres ligning er.

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 & L_1(x) &= 1-x & L_2(x) &= x^2 - 4x + 2 \\ L_3(x) &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 & L_4(x) &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \end{aligned}$$

Laguerre polynomier af enhver rang kan udregnes idet man anvender den genererende funktion:

$$(8.10) \quad L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^n)$$

Som et eksempel skal vi generere $L_2(x)$:

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dx^2} e^{-x} x^2 &= \frac{d}{dx} (-e^{-x} x^2 + e^{-x} 2x) = e^{-x} x^2 - e^{-x} 2x - e^{-x} 2x + e^{-x} 2 \\ e^x \frac{d^2}{dx^2} e^{-x} x^2 &= x^2 - 4x + 2\end{aligned}$$

Laguerre polynomierne danner ikke et ortonormalt sæt, men det gør de afledede funktioner $\phi_n(x)$ derimod, idet de udgør et ortonormalt sæt på intervallet $0 \leq x < \infty$.

$$\phi_n(x) = e^{-x/2} L_n(x)$$

Som det er tilfældet med Legendres ligning, så har Laguerres ligning også en afledt associeret ligning, som indeholder et andet indeks k . Løsningerne til den afledte associerede ligning betegnes L_n^k .

$$(8.11) \quad x \frac{d^2 L_n^k}{dx^2} + (1-x+k) \frac{dL_n^k}{dx} + nL_n^k = 0$$

Ligningen reduceres til Laguerres ligning, når $k=0$. De første få associerede Laguerre polynomier, er vist nedenfor. Helt generelt, så er $L_n^0(x) = L_n(x)$.

$$\begin{aligned}L_0^1(x) &= 1, & L_1^1(x) &= -2x + 4, & L_2^1(x) &= 3x^2 - 18x + 18 \\ L_0^2(x) &= 2, & L_1^2(x) &= -6x + 18, & L_2^2(x) &= 12x^2 - 96x + 144\end{aligned}$$

De associerede Laguerre polynomier er ikke ortogonale, men associerede Laguerre funktioner af typen

$$(8.12) \quad \phi_n^k(x) = e^{-x/2} x^{k/2} L_n^k(x)$$

Er ortogonale i intervallet $0 \leq x < \infty$, så de udgør et ortogonalt sæt.

Funktionerne $\phi_n^k(x)$, er ikke løsninger til den associerede Laguerre ligning, men de er løsninger til en afledt ligning.

Når vi forsøger at løse den radiale del af Schrödinger ligningen, vil vi se på en lidt forskellig associeret Laguerre funktion, hvor den eneste forskel er at k bliver erstattet af $k+1$, det vil sige funktionen:

$$(8.13) \quad y_j^k(x) = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} L_j^k(x)$$

Disse funktioner er ikke kun løsninger til den associerede Laguerre ligning, de er også løsninger til ligningen:

$$(8.14) \quad \frac{d^2 y_j^k}{dx^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{2j+k+1}{2x} x - \frac{k^2-1}{4x^2} k\right) y_j^k = 0$$

Grunden til at vi beskæftiger os med denne ligning er, at den radiale del af Schrödinger ligningen kan bringes på denne form, hvor den radiale funktion $R(r)$, som vi søger er $R_n^l(r) = \chi_n^l(x)/r$, bortset fra en normaliserings konstant.

Vi er nu klar til at udlede sammenhængen mellem ligningen (8.14) og den radiale Schrödinger ligning.

For simpelhedens skyld sætter vi $v = L_j^k(x)$, idet indeks ikke bliver ændret i beregningen.

Vi viser så, at $y_j^k(x) = y = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} v$ tilfredsstiller (8.14). Vi finder for den første og anden afledede:

$$\begin{aligned} y' &= -\frac{1}{2} e^{-x/2} x^{(k+1)/2} v + e^{-x/2} \left(\frac{k+1}{2}\right) x^{(k+1)/2} v + \frac{1}{2} e^{-x/2} x^{(k+1)/2} v' \\ &= \left(-\frac{1}{2} v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v + v'\right) e^{-x/2} x^{(k+1)/2} \end{aligned}$$

Og

$$\begin{aligned} y'' &= -\frac{1}{2} e^{-x/2} x^{(k+1)/2} \left(-\frac{1}{2} v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v + v'\right) + e^{-x/2} \left(\frac{k+1}{2}\right) x^{(k+1)/2} \left(-\frac{1}{2} v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v + v'\right) + \\ &e^{-x/2} x^{(k+1)/2} \left(-\frac{1}{2} v' - \left(\frac{k+1}{2x^2}\right) v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v' + v''\right) \end{aligned}$$

⇕

$$y'' = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} \left[-\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v + v'\right) + \left(\frac{k+1}{2x}\right) \left(-\frac{1}{2} v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v + v'\right) + \left(-\frac{1}{2} v' - \left(\frac{k+1}{2x^2}\right) v + \left(\frac{k+1}{2x}\right) v' + v''\right) \right]$$

Vi indsætter så $y_j^k(x) = y = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} v$, samt de afledede i ligningen

$$\frac{d^2 y_j^k}{dx^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{2j+k+1}{2x} x - \frac{k^2-1}{4x^2} k\right) y_j^k = 0$$

Efter at have reduceret med den fælles faktor $e^{-x/2} x^{(k+1)/2}$, så kræver det stadig en del ikke triviell algebra, at opnå det (korrekte) resultat. Vi undlader detaljerne.

$$(8.15) \quad \begin{aligned} v'' - v' + \frac{k+1}{x} v + \frac{j}{x} v &= 0 \quad \Leftrightarrow \\ xv'' + (k+1-x)v' + jv &= 0 \end{aligned}$$

Som er den associerede Laguerre ligning:

$$(8.16) \quad \frac{d^2 L_j^k}{dx^2} + (1-x+k) \frac{dL_j^k}{dx} + jL_j^k = 0$$

Idet $y = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} v = e^{-x/2} x^{(k+1)/2} L_j^k$, så må y være en løsning til (8.14):

$$(8.17) \quad \frac{d^2 y_j^k}{dx^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{2j+k+1}{2x} x - \frac{k^2-1}{4x^2} k\right) y_j^k = 0$$

8.3 Bestemmelse af energiniveauerne i Hydrogen atomet

Vi har reduceret den radiale ligning til:

$$\chi''(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \chi(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) = 0 \quad , \text{ hvor } R(r) = \chi(r)/r$$

$$(8.18) \quad \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2 \pi \epsilon_0 r} + \frac{2m}{\hbar^2} E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi(r) = 0$$

For at sammenligne med den associerede Laguerre ligning, foretager vi følgende substitution:

$$\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (\text{Idet } E \text{ er negativ})$$

Ligningen (8.18) bliver da:

$$(8.18) \quad \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2 \pi \epsilon_0 r} - \frac{\beta^2}{4} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi(r) = 0$$

Vi laver da et mindre variabelskift, idet vi sætter:

$$x = r\beta \Leftrightarrow r = \frac{x}{\beta} \Rightarrow dr = \frac{dx}{\beta}$$

Med anvendelsen af denne substitution:

$$(8.19) \quad \beta^2 \frac{d^2 \chi}{dx^2} + \left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2 \pi \epsilon_0 x} \beta - \frac{\beta^2}{4} - \frac{l(l+1)}{x^2} \beta^2 \right) \chi(r) = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} + \left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2 \pi \epsilon_0 x \beta} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \chi(r) = 0$$

Ligningen (8.19) er da den samme ligning som (8.17), hvis

$$l(l+1) = \frac{k^2-1}{4} \quad \text{og} \quad \frac{2mZe^2}{4\hbar^2 \pi \epsilon_0 \beta} = \frac{2j+k+1}{2}$$

$$l(l+1) = \frac{k^2-1}{4} \Rightarrow 4l^2 + 4l + 1 = k^2 \Leftrightarrow k^2 = (2l+1)^2 \Rightarrow k = 2l+1$$

Ligningen (8,19) giver os betingelsen for kvantiseringen af energien, men det kræver nogle omskrivninger.

$$\frac{2j+k+1}{2} = \frac{2j+2l+1+1}{2} = j+l+1$$

Fra diskussionen af de associerede Laguerre polynomier, ved vi at de to indeks j og l er ikke negative heltal. $j + l + 1$ kan derfor antage alle heltallige værdier større end nul. Dette heltal betegnes traditionelt med n .

$$n = j + l + 1$$

Vi vender tilbage til ligningen (8.19).

$$\frac{2mZe^2}{4\hbar^2\pi\epsilon_0\beta} = n \Rightarrow \left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2\pi\epsilon_0 n} \right)^2 = \beta^2$$

Idet $\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$, finder vi $\left(\frac{2mZe^2}{4\hbar^2\pi\epsilon_0 n} \right)^2 = -\frac{8mE}{\hbar^2} \Rightarrow$

$$(8.20) \quad \begin{aligned} \frac{4m^2Z^2e^4}{16\hbar^4\pi^2\epsilon_0^2n^2} &= -\frac{8mE}{\hbar^2} \Rightarrow \\ E &= -\frac{mZ^2e^4}{32\hbar^2\pi^2\epsilon_0^2n^2} = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2n^2} = \frac{Z^2me^4}{8h^2\epsilon_0^2n^2} \end{aligned}$$

For hydrogen atomet, hvor $Z = 1$, finder vi således

$$(8.21) \quad E = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2n^2}$$

Der er tradition for at udtrykke energien ved hjælp af Rydbergkonstanten: $R_H = \frac{me^4}{8ch^3\epsilon_0^2}$

Så bliver udtrykket for energiniveauerne::

$$(8.23) \quad E = -\frac{hcR_H}{n^2}$$

Konstanten hcR_H har værdien 13,6 eV, så energiniveauerne i hydrogenatomet er givet ved udtrykket.

$$(8.24) \quad E = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Formlen er, som tidligere nævnt helt i overensstemmelse med de eksperimentelle bestemmelser.

Størrelsen \hbar^2 / me^2 har dimensionen af en længde. Den kaldes traditionelt for Bohr radius a_0 .

$$(8.24) \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$