

Väteatomens orbitaler

Analys och Linjär Algebra, del C, K1/Kf1/Bt1

Stationära Schrödingerekvationen i rummet¹ lyder

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x}) \quad (1)$$

där

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \quad (2)$$

är Laplace-operatoren och V är en potential.

En funktion Ψ som uppfyller ekvationen för ett visst tal E kallas en egenfunktion och talet E kallas ett egenvärde.

Ofta skrivs ekvationen på formen

$$H\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x}) \quad (3)$$

där H är Hamilton-operatoren

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \quad (4)$$

Vi skall se på väteatomens orbitaler och då har vi en Coulomb-potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5)$$

Den är rotationssymmetrisk, dvs. beror bara av avståndet r till kärnan.

Genom att använda *rymdpolära koordinater* (r, θ, φ) genom basbytet²

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) & r > 0 \\ y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) & 0 < \theta < \pi \\ z = r \cos(\theta) & 0 \leq \varphi < 2\pi \end{cases}$$

kan vi för väteatomen dela upp Schrödingerekvationen i en radial- och en vinkel-del och lösningarna till ekvationen kan skrivas på formen

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

där $Y(\theta, \varphi)$ kallas för klotytfunktioner (spherical harmonics).

¹Detta är ett exempel på en partiell differentialekvation (PDE), sådana kommer ni studera i kursen i tillämpad matematik. Partikeln i lådan beskrevs av Schrödingerekvationen i en variabel, det är en ordinär differentialekvation (ODE).

²Se Atkins och Jones sid 24. Notera att i Adams sid. 598 betecknas vinklarna också med θ och φ , men med omvänd betydelse.

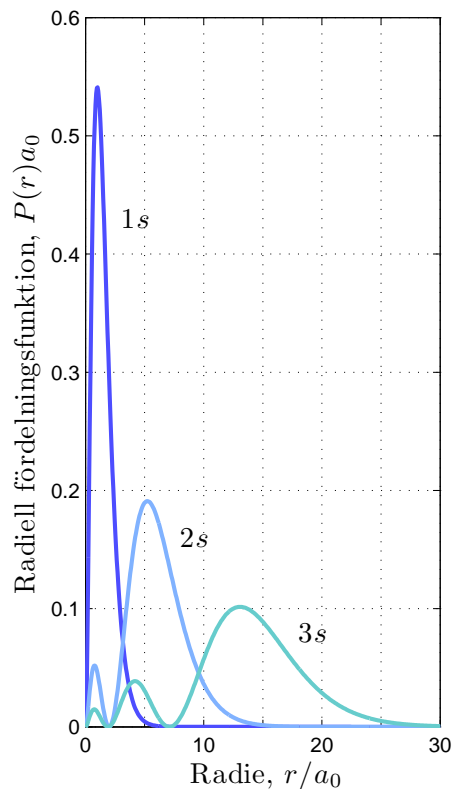
Atkins och Jones ger på sid 25 en tabell med olika lösningar $R_{n,\ell}(r)$ och $Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)$, där n är huvudkvanttalet, ℓ är är bikvanttalet och m_ℓ är magnetiska kvanttalet.

Egenvärdena (energinivåerna) ges av

$$E_n = -\frac{h\mathcal{R}}{n^2}, \quad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Här bör vi påpeka att för mer komplicerade atomer än väteatomen finns det inga analytiska (exakta) lösningar utan man måste beräkna numeriska (approximativa) lösningar.

Åter till väteatomen. I Atkins och Jones sid 28 diskuterar man och visar figurer över sannolikhetsfördelningen $P(r) = r^2 R^2(r)$, som ger ett mått på hur troligt det är att finna elektronen i ett visst område. Vi återskapar en av graferna i figur 1.42 på sid 33.



Här följer den kod i MATLAB som gav bilden. Vi ser de tre lägsta s -orbitalerna. De formler vi använt för $R_{1,0}$, $R_{2,0}$ respektive $R_{3,0}$ är lite annorlunda uppbyggda än bokens.

```
subplot('position',[0.1 0.1 0.3 0.8])
Z=1; a0=52.9e-12; r=linspace(0,30*a0,500);
n=1; s=Z*r/n/a0; R10=2*(Z/a0)^(3/2)*exp(-s);
plot(r/a0,r.^2.*R10.^2*a0,'color',[0.3 0.3 1],'linewidth',2), hold on
n=2; s=Z*r/n/a0; R20=1/(2*sqrt(2))*(Z/a0)^(3/2)*(2-2*s).*exp(-s);
plot(r/a0,r.^2.*R20.^2*a0,'color',[0.5 0.7 1],'linewidth',2)
n=3; s=Z*r/n/a0; R30=1/(9*sqrt(3))*(Z/a0)^(3/2)*(6-12*s+4*s.^2).*exp(-s);
plot(r/a0,r.^2.*R30.^2*a0,'color',[0.4 0.8 0.8],'linewidth',2), hold off
grid on, axis([0 30 0 0.6])
```

```

xlabel('Radie, $r/a_0$', 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 14)
ylabel('Radiell f\''ordelningsfunktion, $P(r)a_0$', 'interpreter', 'latex', ...
      'fontsize', 14)
text(3, 0.43, '$1s$', 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 14)
text(8, 0.16, '$2s$', 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 14)
text(18, 0.08, '$3s$', 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 14)
set(gca, 'xtick', 0:5:30, 'xticklabel', {'0', ' ', '10', ' ', '20', ' ', '30'}, ...
      'ytick', 0:0.1:0.6)

```

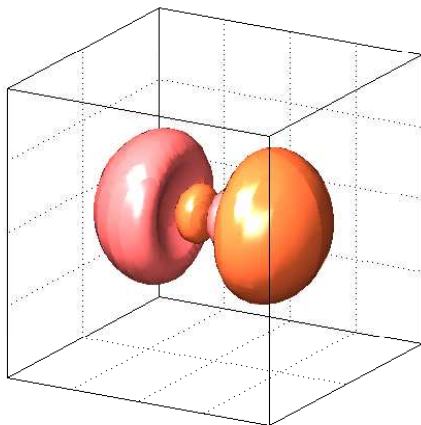
Vi behöver inte fastna i alla detaljer i koden, det viktiga är att rita graferna. Hur vi får olika blå nyanser med RGB-tripplar (efter 'color') eller hur vi får L^AT_EX-formler är inte så viktigt.

Nu skall vi rita upp några orbitaler, dvs. nivååtor till

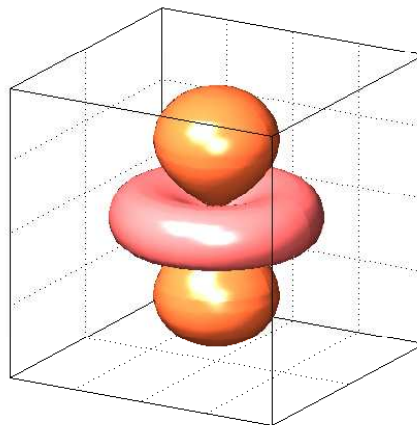
$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)$$

Vi ritar upp några olika. Jämför gärna med Atkins och Jones figurer på sid 29-30. Här ser vi i tur och ordning $3p_x$, $3d_{z^2}$, $4d_{z^2}$ och $4f_{z^3}$.

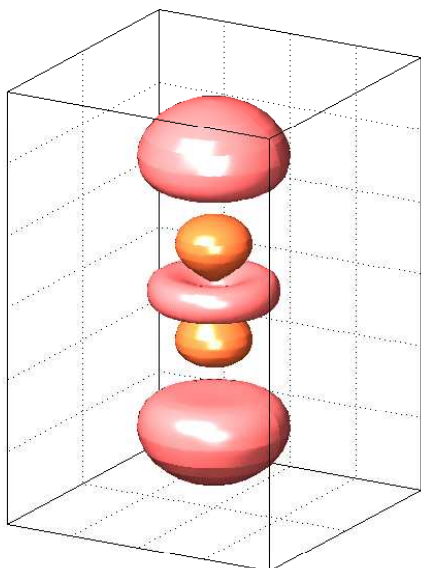
$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) \quad n = 3, \ell = 1, m_\ell = 1$



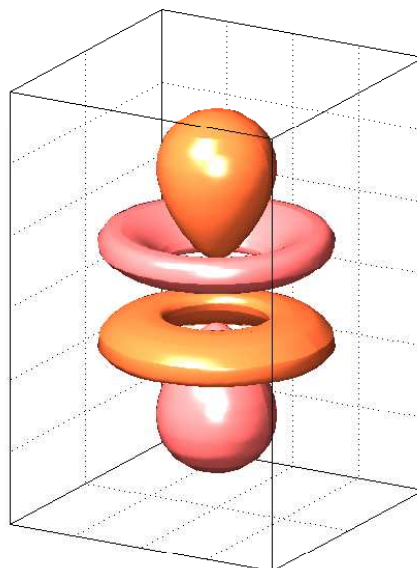
$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) \quad n = 3, \ell = 2, m_\ell = 0$



$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) \quad n = 4, \ell = 2, m_\ell = 0$



$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) \quad n = 4, \ell = 3, m_\ell = 0$



Här följer den kod i MATLAB som gav den sista orbitalen.

```
Z=1; a0=1;
[r,u,v]=meshgrid(linspace(0,30,40),linspace(0,pi,40),linspace(0,2*pi,40));
x=r.*sin(u).*cos(v);
y=r.*sin(u).*sin(v);
z=r.*cos(u);

n=4; s=Z*r/n/a0; level=0.000025;
R43=1/(96*sqrt(35))*(Z/a0)^(3/2)*8*s.^3.*exp(-s);
Y30=sqrt(7/16/pi)*(5*cos(u).^3-3*cos(u));
PSI=R43.*Y30;
PSI1=PSI; PSI1(find(PSI1<0))=0; PSI2=PSI; PSI2(find(PSI2>0))=0;

p=patch(isosurface(x,y,z,PSI1.^2,level)); hold on
set(p,'FaceColor',[1 0.4 0.2],'EdgeColor','none','facealpha',1);
p=patch(isosurface(x,y,z,PSI2.^2,level)); hold off
set(p,'FaceColor',[1 0.4 0.4],'EdgeColor','none','facealpha',1);

axis equal, axis([-20 20 -20 20 -30 30]), view(30,18), grid on, box on
set(gca,'xticklabel',[],'yticklabel',[],'zticklabel',[],'ticklength',[0 0])
lighting phong, material shiny, camlight left, camlight head
rub='${\it\Psi}_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi)\quad n=4,\ell=3,m_\ell=0$';
title(rub,'interpreter','latex','fontsize',12)
```