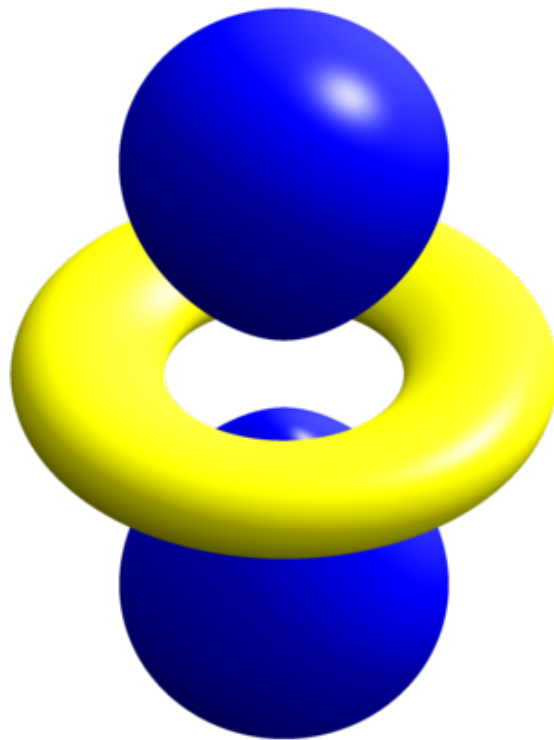


Quantummechanica van waterstof

Ralf Simons

12-05-2026

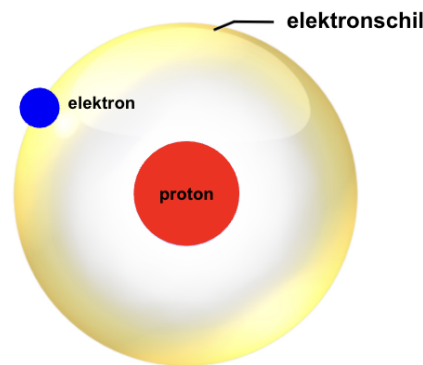


Inhoud

1	Introductie	3
2	Balmer & Co.	4
3	Model van Bohr en Sommerfeld [1913 - 1925]	6
3.1	Cirkelbanen van Bohr	6
3.2	Afleiding van de Rydberg-formule	7
3.3	Ellipsbanen van Sommerfeld	9
3.4	Tekortkomingen van het Bohr-Sommerfeld model	9
4	Model van Schrödinger [vanaf 1925]	11
4.1	Schrödingervergelijking	11
4.2	Waarschijnlijkheidsrelatie van Born	12
4.3	Voorbeeld 1: vrij deeltje in één dimensie	13
4.4	Voorbeeld 2: oneindig diepe energieput	14
5	Quantummechanica van waterstof	18
5.1	Schrödingervergelijking van waterstof	18
5.2	Golffuncties	19
5.3	Orbitalen	23
5.4	Quantisatie van energie en impulsmoment	24
5.5	Zeemaneffect	27
5.6	Spin	28
6	Literatuur en weblinks	30

1 Introductie

Waterstof is het lichtste chemische element en wordt met het symbool "H" aangegeven (van het Latijnse Hydrogenium). Waterstof bezit drie natuurlijk voorkomende isotopen: protium (^1H), deuterium (^2H of D) en tritium (^3H of T). Protium en deuterium zijn stabiel maar tritium is radioactief en heeft een halveringstijd van 12,33 jaar. Protium heeft één proton in de kern. Deuterium bezit in de kern naast het proton ook nog één neutron. Tritium heeft een proton en twee neutronen. Rond de kern beweegt het elektron. We zien hier een schematische weergave van protium:



Waterstof werd in 1766 ontdekt door de Engelse chemicus en natuurkundige Henry Cavendish (1731-1810), toen hij experimenteerde met metalen (ijzer, zink en tin) en zuren. Cavendish noemde het resulterende gas "inflammable air" (ontvlambare lucht) vanwege de ontvlambaarheid ervan. Een meer gedetailleerde analyse werd echter pas uitgevoerd door Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), die inzag dat er water ontstond bij de verbranding van het gas. Hij noemde daarom het brandbare gas "hydrogène" (Frans) of "hydrogenium" (Latijn) wat "waterproducerende stof" betekent.

In het vroege heelal ontstonden stabiele neutrale waterstofatomen ongeveer 380.000 jaar na de oerknal, toen het heelal uitzette en het plasma voldoende was afgekoeld zodat elektronen aan protonen gebonden konden blijven. Waterstof is het meest voorkomende chemische element in het universum: ongeveer 75% van de massa van alle gewone (baryonische) materie en ongeveer 92% van alle atomen in het waarneembare universum.

Het spectrum van waterstof werd voor het eerst in 1853 gemeten. Balmer vond in 1885 een formule om dit spectrum wiskundig te beschrijven. Maar het was niet duidelijk wat in het waterstofatoom gebeurt. Het antwoord op deze vraagstelling was een cruciaal onderdeel van de ontwikkeling van de quantummechanica. Hierover gaat dit document.

2 Balmer & Co.

De eerste persoon die de zichtbare spectraallijnen van waterstof nauwkeurig mat, was de Zweedse natuurkundige Anders Jonas Ångström in 1853. Deze lijnen met de bijbehorende golflengtes worden hier weergegeven:



Hoewel Ångström de eerste metingen verrichtte, was het de Zwitserse leeraar Johann Jakob Balmer (1825-1898) die later, in 1885, een wiskundige formule ontdekte om deze golflengtes te voorspellen. Deze formule staat zelf op het graf van Balmer:

$$\lambda = B \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad (1)$$

λ is de golflengte van het uitgezonden licht. B is een constante en heeft een waarde van $B = 364,5$ nm. m is een natuurlijk getal en heeft voor de hier getoonde spectraallijnen (van links naar rechts) de waardes $m = 6, 5, 4$ en 3 . Deze reeks staat nu bekend als de Balmerreeks.

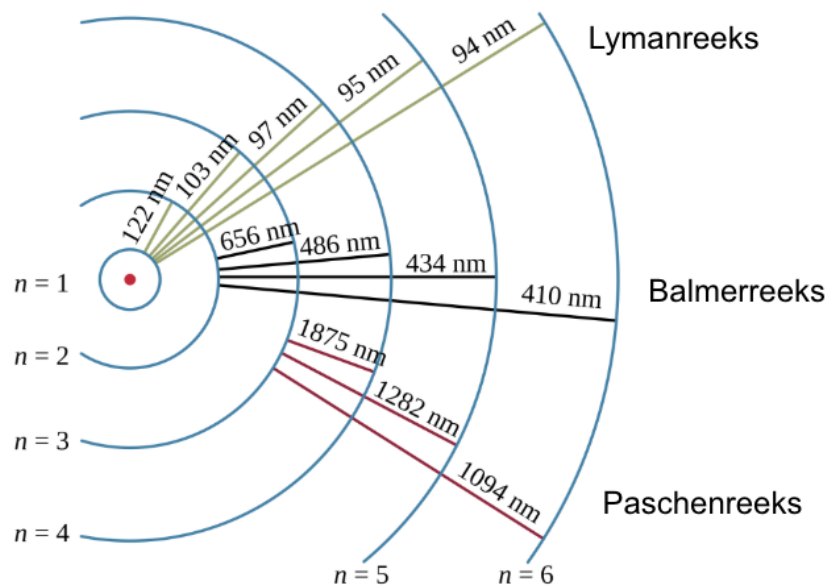
We gaan nu de letter m in de formule van Balmer (1) vervangen door n_{hoog} en deze vergelijking nog verder omvormen:

$$\lambda = B \cdot \frac{n_{\text{hoog}}^2}{n_{\text{hoog}}^2 - 4} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \cdot \frac{n_{\text{hoog}}^2 - 4}{n_{\text{hoog}}^2} = \frac{4}{B} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_{\text{hoog}}^2} \right) \quad (2)$$

Deze formule diende als basis van waaruit de Rydberg-formule (3) als veralgemening werd geformuleerd (1888):

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_{\text{laag}}^2} - \frac{1}{n_{\text{hoog}}^2} \right) \quad (3)$$

Hierbij is $R = 4/B$ de Rydbergconstante en heeft een waarde van $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Voor de Balmerreeks is $n_{\text{laag}} = 2$. De Rydbergformule leidde tot de ontdekking van de andere groepen lijnen van het waterstofspectrum zoals de Lymanreeks ($n_{\text{laag}} = 1$) of de Paschenreeks ($n_{\text{laag}} = 3$). Dit wordt in het volgende diagram weergegeven:



De experimentele meetresultaten van het spectrum konden dus goed met de Rydberg-formule berekend worden. Maar de grote vraag was natuurlijk: Hoe kan dit met een theorie onderbouwd worden?

3 Model van Bohr en Sommerfeld [1913 - 1925]

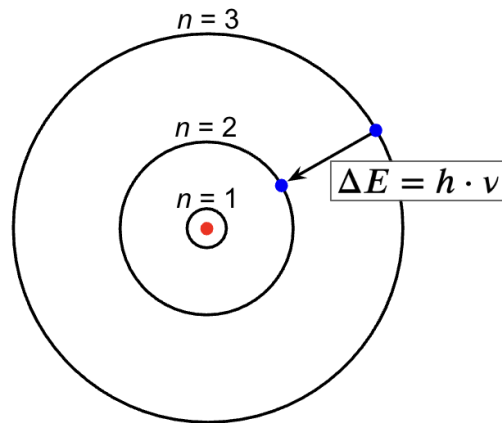
Het model van de Deense natuurkundige Niels Bohr (1885-1962) was voornamelijk succesvol omdat het een theoretische verklaring bood voor de Rydberg-formule, die het emissiespectrum van waterstofatomen beschrijft.

3.1 Cirkelbanen van Bohr

Het model van Bohr was gebaseerd op het atoommodel van Rutherford, dat stelt dat zeer lichte elektronen zich rondom een kleine, positief geladen, zware kern bevinden. De manier waarop de elektronen rond de kern georganiseerd waren, werd niet door Rutherford gespecificeerd. Om deze tekortkoming van het model op te heffen, formuleerde Bohr enkele postulaten:

1. Elektronen in een atoom bewegen onder invloed van de wet van Coulomb rond de kern in cirkelvormige banen.
2. Van deze banen is slechts een discreet aantal toegelaten, op specifieke afstanden van de kern. Deze banen, die stationaire toestanden genoemd worden, houden verband met bepaalde energiewaarden.
3. In een stationaire toestand bewegen de elektronen zonder straling op te wekken, dus zonder energieverlies.
4. Een elektron kan alleen van de ene stationaire toestand overgaan in een andere stationaire toestand. Zo'n overgang heet quantumsprong.
5. Bij een quantumsprong van een toestand met energieniveau E_{begin} naar een andere toestand met energieniveau E_{eind} wint of verliest het elektron energie. Bij een sprong van een hoger naar een lager niveau wordt een foton uitgezonden. Bij de absorptie van een foton gaat het elektron van een lager naar een hoger niveau. Het energieverval is $\Delta E = h \cdot \nu$. Hierbij is h de constante van Planck en ν is de frequentie van het foton.

Deze postulaten zijn in het volgende diagram weergegeven. De rode stip in het midden is de kern (het proton bij waterstof). De cirkelbanen worden genummerd met het quantumgetal n . Wanneer het elektron van baan 3 naar baan 2 springt dan wordt een foton uitgezonden dat een energie heeft van $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$.



3.2 Afleiding van de Rydberg-formule

Het elektron met massa m_e dat in een cirkelvormige baan (radius r) met een snelheid v om het proton draait heeft een impulsmoment L . Dit is volgens Bohr gequantiseerd in stappen van \hbar ($= h/2\pi$):

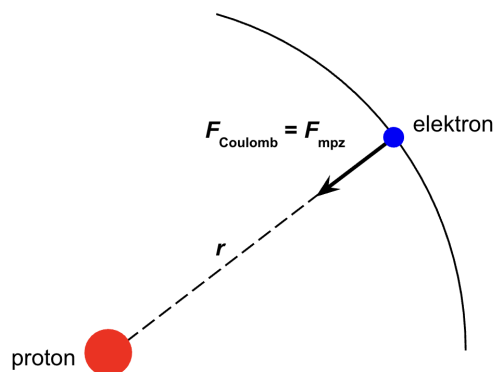
$$L = m_e v r = n \hbar \quad (4)$$

Tussen het proton en het elektron werkt de coulombkracht. De afstand tussen beide is r . De lading van het proton is $+e$ en van het elektron $-e$. De elektrische veldconstante is ϵ_0 . Hierbij is $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. De waarde van de coulombkracht is dan:

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (5)$$

Deze coulombkracht is de centripetale (of middelpuntzoekende) kracht die het elektron op de cirkelbaan houdt:

$$F_{\text{mpz}} = \frac{m_e \cdot v^2}{r} \quad (6)$$



Het is dus $F_{\text{Coulomb}} = F_{\text{mpz}}$. Wanneer je dit verder uitwerkt kom je op het volgende resultaat voor de baanradii. Hierbij wordt vergelijking (4) gebruikt.

$$r_n = n^2 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (7)$$

De kleinste radius krijg je voor $n = 1$. Deze staat bekend onder de naam bohrstraal en wordt vaak met a_0 aangegeven. Het is:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (8)$$

Met behulp van de vergelijkingen (4) en (7) kunnen we ook de snelheid van het elektron berekenen. Het resultaat is:

$$v_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \quad (9)$$

We hebben nu de formules voor de baanradii en de snelheden. Hierdoor kunnen we de energie van het elektron berekenen. Het is de som van de kinetische energie E_{kin} en de potentiële energie V :

$$E_n = E_{\text{kin}} + V = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad (10)$$

Gaan we het resultaat voor de radii r_n (vergelijking (7)) en de snelheden v_n (vergelijking (9)) in deze energievergelijking invullen dan geldt voor de energie van het elektron:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad (11)$$

Wanneer het elektron van bijvoorbeeld een hoger niveau naar een ander lager niveau gaat dan komt energie vrij:

$$\Delta E = E_{\text{hoog}} - E_{\text{laag}} = \left(\frac{1}{n_{\text{laag}}^2} - \frac{1}{n_{\text{hoog}}^2} \right) \cdot \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad (12)$$

Omdat $\Delta E = h \cdot c / \lambda$ is geldt dan:

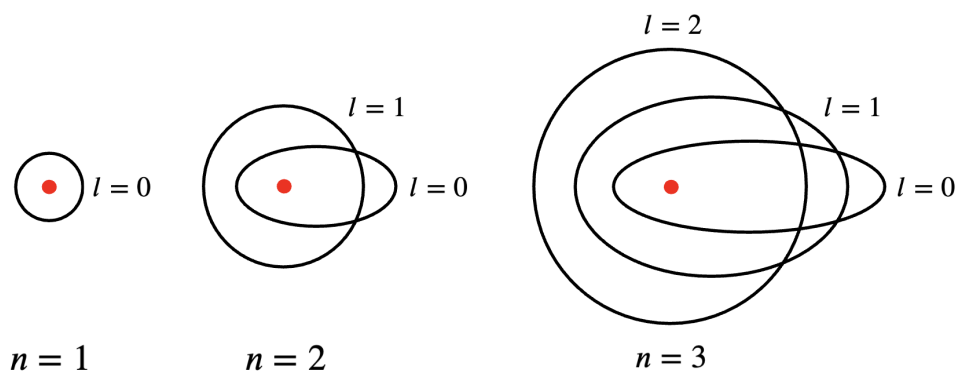
$$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n_{\text{laag}}^2} - \frac{1}{n_{\text{hoog}}^2} \right) \cdot \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \quad (13)$$

Dit is de formule van Rydberg (3) en de Rydbergconstante R is dus:

$$R = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \quad (14)$$

3.3 Ellipsbanen van Sommerfeld

Het atoommodel van Arnold Sommerfeld (1868-1951) is een uitbreiding op het atoommodel van Bohr. In tegenstelling tot Bohrs model zijn naast cirkelvormige Bohr-banen ook ellipsvormige banen mogelijk. Voor het H-atoom heeft dit geen invloed op het spectrum. Voor atomen met meerdere elektronen neemt het aantal mogelijke energieniveaus echter toe. In het spectrum uit zich dit in grotere aantallen spectraallijnen. Sommerfeld stelde voor dat een elektronenschil of hoofdenergieniveau samengesteld is uit subniveaus, die alle dezelfde n -waarde hebben. Deze subniveaus worden door het quantumgetal l aangegeven waarbij $0 \leq l \leq n - 1$. Het aantal subniveaus in een hoofdschil is dus gelijk aan het nummer van de hoofdschil. Voor $l = n - 1$ is de baan een cirkel. Voor $l < n - 1$ is de baan een ellips. Het volgende diagram illustreert dit voor de hoofdniveaus $n = 1, 2$ en 3:



3.4 Tekortkomingen van het Bohr-Sommerfeld model

Het atoommodel van Bohr-Sommerfeld was een enorme sprong voorwaarts in de natuurkunde, maar het is een "semi-klassiek" model dat niet alle aspecten van de quantummechanica dekt. Het werkte perfect voor waterstof, maar liep snel tegen beperkingen aan.

- **Alleen nauwkeurig voor waterstof:**

Het model werkt perfect voor waterstof (H) en waterstofachtige ionen (ionen met slechts één elektron, zoals He^+ , Li^{2+}). Bij atomen

met twee of meer elektronen kan het model de spectraallijnen niet accuraat voorspellen, omdat het de interactie tussen elektronen niet meerekent.

- **2D in plaats van 3D:**

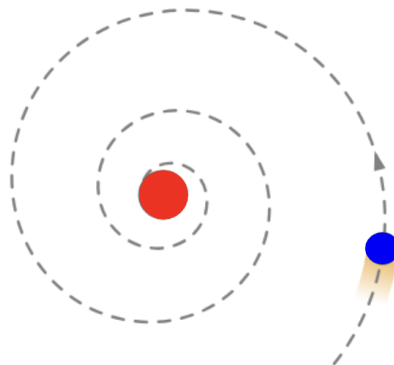
Het Bohr-model stelt zich elektronen voor als planeten in platte cirkelbanen (2D). De werkelijkheid is echter dat elektronen zich in complexe driedimensionale gebieden bevinden. Deze worden orbitalen genoemd.

- **Schendt het onzekerheidsprincipe van Heisenberg:**

Bohr ging ervan uit dat een elektron zich in een exact gedefinieerde baan (cirkelbaan) met een specifieke snelheid bevindt. Volgens Heisenberg is het echter onmogelijk om tegelijkertijd de positie en de snelheid van een elektron met zekerheid te weten.

- **Geen energieverlies:**

Het Bohr-model levert geen verklaring voor het feit dat de elektronenbanen stabiel zijn. Een versnelde lading straalt energie af. Volgens de klassieke elektrodynamica zou het elektron binnen $t = 10^{-14}$ s in de kern storten.



4 Model van Schrödinger [vanaf 1925]

Voor het waterstofatoom zoeken we met name een goede beschrijving van de energieniveaus en de daaruit resulterende energie van de uitgezonden fotonen bij overgangen tussen deze niveaus. Het model van Bohr en Sommerfeld is goed maar heeft zwakheden zoals we in hoofdstuk 3.4 gezien hebben.

De doorbraak naar het huidige model kwam in 1925/26 met de ontdekking van de quantummechanica door Werner Heisenberg en Erwin Schrödinger. De nieuwe geformuleerde bewegingsvergelijkingen van deze theorie maakten Bohrs postulaten overbodig. De toetssteen van de nieuwe theorieën was de exacte berekening van het waterstofatoom. De eerste berekening, die naast de energieën ook de geometrische vorm van de elektronenorbitalen levert, werd gepresenteerd door Schrödinger zelf. Het quantummechanische model leidde tot het schillenmodel en daarmee tot een begrip van de structuur van het periodiek systeem der elementen en de vorming van moleculen door middel van chemische bindingen.

4.1 Schrödingervergelijking

De tijdonafhankelijke Schrödingervergelijking is een fundamentele vergelijking in de quantummechanica die stationaire toestanden van een systeem beschrijft. Deze bepaalt de energieniveaus (E) en golffuncties ($\Psi(x, y, z)$) van deeltjes met een potentiële energie ($V(x, y, z)$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V \Psi = E \Psi \quad (15)$$

Met behulp van de Laplace-operator ∇^2 kun je deze vergelijking ook als volgt schrijven:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi = E \Psi \quad \text{met} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (16)$$

De term $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ beschrijft de kinetische energie van het deeltje. Hiervoor moeten we weten dat in de quantummechanica de impuls p van een deeltje door een operator \hat{p} wordt vervangen. Deze is $\hat{p} = -i\hbar \nabla$. Dus de operator voor de kinetische energie \hat{T} is dan $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$.

4.2 Waarschijnlijkheidsrelatie van Born

De toestand van een quantumdeeltje wordt wiskundig beschreven door de golffunctie Ψ . De golffunctie zelf is geen fysiek meetbare grootheid en heeft een complexe waarde. Maar het kwadraat van de absolute waarde van de golffunctie ($|\Psi|^2$) geeft de waarschijnlijkheidsdichtheid weer om het deeltje op een bepaalde positie in de ruimte aan te treffen. Dit is de waarschijnlijkheidsregel van de Duitse natuurkundige Max Born (1882 - 1970). Hij stelde deze regel in 1926 op:

De waarschijnlijkheid P het deeltje in een klein volume-element $dx dy dz$ rond een punt met de coördinaten (x, y, z) te vinden is:

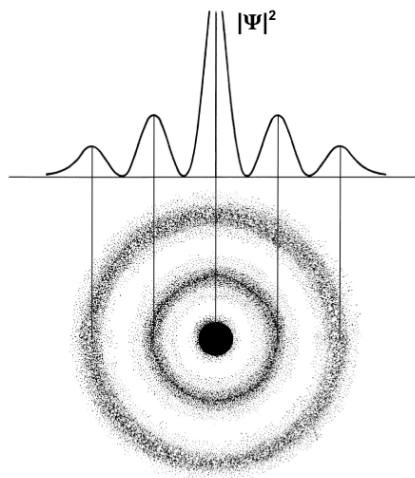
$$P = |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (17)$$

Wanneer je de waarschijnlijkheid P_V voor een groter volume V wil weten dan moet je integreren:

$$P_V = \int_V |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (18)$$

Zo een eindig volume V kan bijvoorbeeld een bolschil zijn. Denk hierbij aan de positie van het elektron in een waterstofatoom op een bepaalde afstand r vanaf de kern. We komen hier later op terug.

Het volgende diagram laat een illustratie van de regel van Born zien. Hierbij gaat het om een quantumdeeltje dat alleen in twee dimensies beweegt¹. Daar waar de waarschijnlijkheidsdichtheid een maximum heeft is de waarschijnlijkheid groter om het deeltje aan te treffen. Wanneer $|\Psi|^2 = 0$ is dan vinden we op deze posities geen deeltje. We spreken dan van knopen.



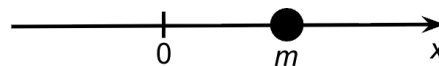
¹De eenheid van Ψ voor een deeltje in twee dimensies is $[\Psi] = \text{m}^{-1}$ omdat $|\Psi|^2$ de eenheid m^{-2} heeft.

Het deeltje moet trouwens natuurlijk ergens in het universum zijn. Dus het moet gelden:

$$\int_{\text{Universum}} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (19)$$

4.3 Voorbeeld 1: vrij deeltje in één dimensie

In dit eerste voorbeeld kijken we naar een quantumdeeltje met massa m dat alleen in één dimensie (x) kan bewegen.



Op een een vrij deeltje werkt helemaal geen kracht. Of anders uitgedrukt: Het potentiaal is overal nul ($V(x) = 0$). De totale energie E bestaat daarom alleen uit kinetische energie (v is de snelheid, p is de impuls en $p = m \cdot v$):

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2 m} \quad (20)$$

De Schrödingervergelijking van een vrij quantumdeeltje in één dimensie (x) ziet er als volgt uit:

$$-\frac{\hbar^2}{2 m} \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \cdot \Psi \quad (21)$$

Deze vergelijking (21) kunnen we makkelijk omvormen:

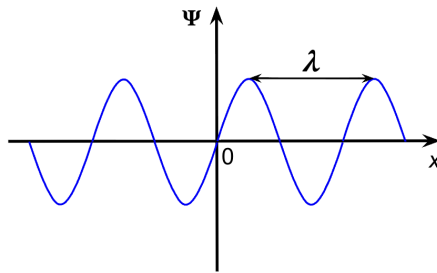
$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2 m E}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (22)$$

Nu gaan we de formule voor de kinetische energie (20) en de vergelijking van de Broglie toepassen ($p = h/\lambda$). Dan kunnen we voor vergelijking (22) schrijven:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \left(\frac{2 \pi}{\lambda}\right)^2 \Psi = 0 \quad (23)$$

Een oplossing hiervoor is bijvoorbeeld een sinus-functie waarbij A een constante is:

$$\Psi = A \cdot \sin\left(\frac{2 \pi}{\lambda} \cdot x\right) \quad (24)$$



De oplossing is in de quantummechanica eigenlijk een complexe functie:

$$\Psi = A \cdot \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} x\right) + B \cdot \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (25)$$

Maar we gaan hier alleen maar naar de reële oplossing (24) kijken. In feite kunnen we λ vrij kiezen. En daarmee zijn de impuls p van het deeltje en de energie E niet beperkt. Het kan alle mogelijke waardes aannemen. Het is een continuüm.

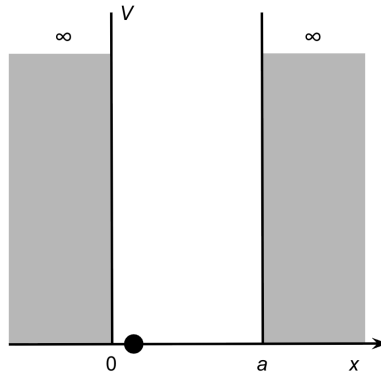
Zodra we een quantumdeeltje in zijn bewegingsvrijheid gaan inperken is dit niet meer geval. Alleen discrete energiewaardes zijn dan toegestaan. Hierover gaat het volgende voorbeeld van een deeltje in een oneindig diepe energieput. In hoofdstuk 5 onderzoeken we de beweging van het elektron in een waterstofatoom. Daar wordt de bewegingsvrijheid door de Coulombkracht tussen de kern (proton) en het elektron beperkt.

4.4 Voorbeeld 2: oneindig diepe energieput

In het voorbeeld wat nu volgt gaan we het deeltje in een oneindig diepe energieput zetten. Deze put heeft een breedte van a . Het deeltje is gevangen tussen twee "muren" die op deze afstand a staan. Wat betekent dit voor de golffunctie van het deeltje? Waar zal het deeltje op het lijnstukje van 0 tot a te vinden zijn? En wat zijn de energiewaardes die het deeltje kan hebben?

Het potentiaal $V(x)$ van de oneindig diepe energieput met de breedte a wordt op de volgende pagina weergegeven. Wiskundig kun je het trouwens als volgt beschrijven:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{voor } x \leq 0 \\ 0 & \text{voor } 0 < x < a \\ \infty & \text{voor } x \geq a \end{cases} \quad (26)$$



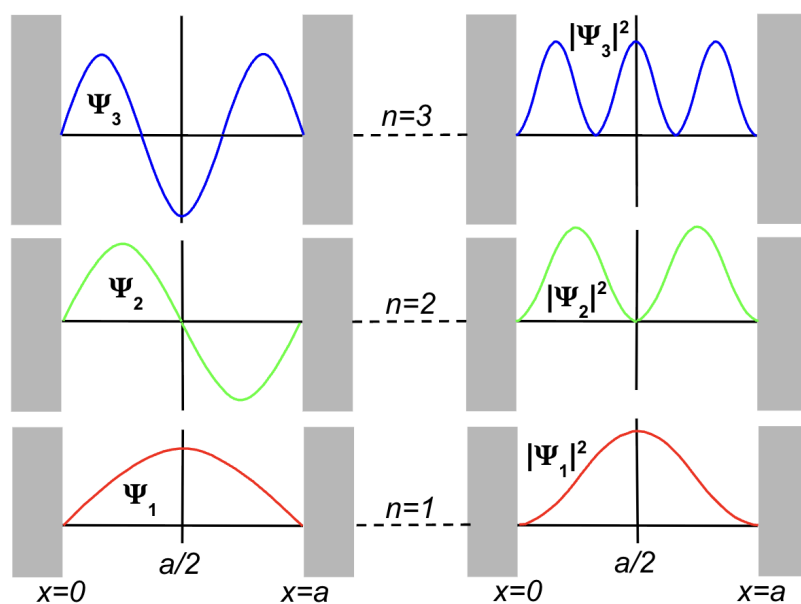
Daar waar het potentiaal oneindig is kan het deeltje niet zijn dus de golffunctie is daar nul ($\Psi = 0$). Dit geldt ook voor de randpunten $x = 0$ en $x = a$. In het gebied tussen 0 en a gedraagt het deeltje zich als een vrij deeltje (zie hoofdstuk 4.3). Dus de golffunctie moet de volgende vorm hebben:

$$\Psi = A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (27)$$

Voor $x = 0$ zal Ψ altijd nul zijn omdat $\sin(0) = 0$ is. Maar voor het andere randpunt $x = a$ is de sinus alleen dan nul wanneer het argument een veelvoud van π is:

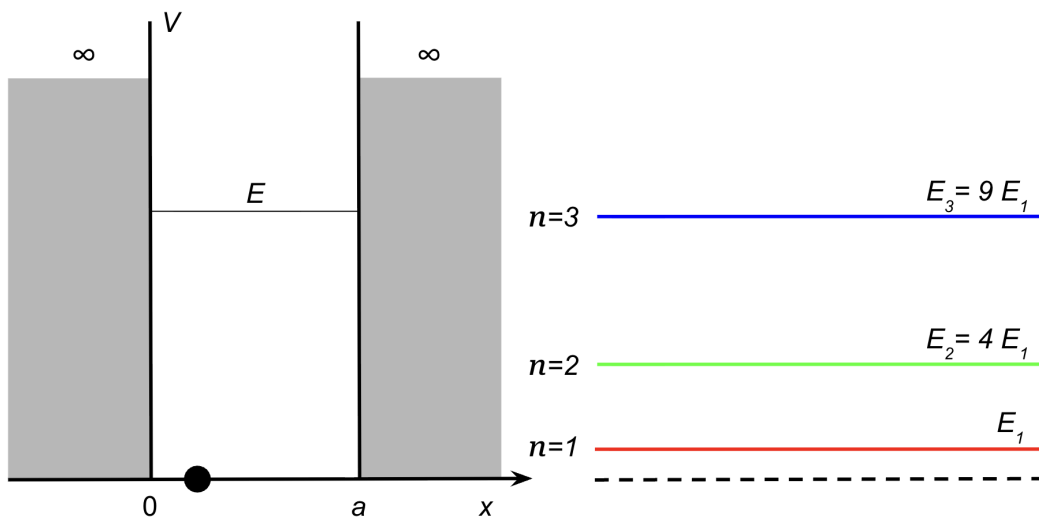
$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot a = n \cdot \pi \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{2a}{n} \quad \text{met} \quad n \in \mathbb{N} \quad (28)$$

In het volgende diagram zie je links de golffuncties voor $n = 1, 2$ en 3 . Het is een beetje te vergelijken met een snaar van een muziekinstrument die heen en weer trilt.



Rechts zijn de betreffende waarschijnlijkheidsdichtheden afgebeeld. Zij geven informatie waar het deeltje zich het meest waarschijnlijk bevindt. Natuurlijk zijn op de randen bij $x = 0$ en $x = a$ de waarschijnlijkheden nul omdat daar het potentiaal oneindig groot is. Voor $n = 1$ is het deeltje met name precies in het midden bij $x = a/2$ te vinden. Daarentegen is voor $n = 2$ de waarde van $|\Psi_2|^2$ in het midden nul. Dus daar zit een knoop. Voor $n = 3$ vinden we twee knopen. Hoe groter de n wordt hoe preciezer we weten waar het deeltje op het lijnstuk van 0 tot a zit. De onzekerheid over de kennis van de plaats wordt kleiner. Vanwege de onzekerheidsrelatie van Heisenberg betekent dit dat de onzekerheid van de grootte van de impuls groter wordt. Dus het deeltje heeft meer energie. Dit kunnen we ook gewoon berekenen. We maken hierbij gebruik van de vergelijkingen (20) en (28):

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{2m} \cdot h^2 \cdot \frac{n^2}{4a^2} = n^2 \cdot \frac{h^2}{8ma^2} \quad (29)$$



De energieën van het deeltje zijn gequantiseerd. Het laagste energieniveau is $E_1 = h^2/(8ma^2)$. Dit wordt boven in het diagram als rode lijn weergegeven. De hogere energieniveaus zijn $E_n = n^2 \cdot E_1$ (zie bijvoorbeeld voor $n = 2$ de groene lijn en voor $n = 3$ de blauwe lijn). Het getal n noem je het quantumgetal.

We zien hier trouwens een belangrijke eigenschap van quantumsystemen: Het laagste energieniveau is niet nul! In dit voorbeeld is de minimale energie E_1 en deze noem je ook de nulpuntsenergie. Als een deeltje een energie $E = 0$ zou hebben, zou het deeltje perfect stilstaan (impuls $p = 0$) op een exact bepaalde locatie (x). Dit schendt de onzekerheidsrelatie van Heisen-

berg ($\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$), wat inhoudt dat de onzekerheid in het product van positie en impuls nooit nul kan zijn. Omdat deeltjes niet volledig kunnen stilstaan, moeten ze altijd een minimale hoeveelheid bewegingsenergie behouden. Dit is de laagst mogelijke energietoestand, oftewel de nulpuntsenergie.

Het deeltje in de put kan alleen bepaalde hoeveelheden energie opnemen of afstaan. Voor de energieverschillen ΔE tussen twee toestanden n_{begin} en n_{eind} geldt:

$$\Delta E = \left(n_{\text{eind}}^2 - n_{\text{begin}}^2 \right) \cdot \frac{h^2}{8 m a^2} \quad (30)$$

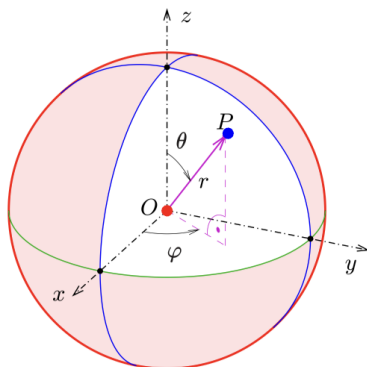
ΔE is positief wanneer het systeem energie opneemt ($n_{\text{begin}} < n_{\text{eind}}$). Daarentegen is ΔE negatief wanneer het systeem energie aan de omgeving afstaat $n_{\text{begin}} > n_{\text{eind}}$.

De opname of afgave van energie bij het elektron in een waterstofatoom werkt het op een soortgelijke wijze.

5 Quantummechanica van waterstof

5.1 Schrödingervergelijking van waterstof

In een waterstofatoom bevindt het elektron zich in het elektrische veld van het proton. Dit veld rond de kern is puntsymmetrisch. Daarom gaan we bolcoördinaten gebruiken. De positie P van het elektron wordt dus beschreven door de afstand r en de twee hoeken θ en φ . De kern zit in de oorsprong van het coördinatenstelsel.



De golffunctie Ψ van het elektron is dan ook afhankelijk van deze coördinaten: $\Psi(r, \theta, \varphi)$. De potentiële energie $V(r)$ van het elektron op een afstand r van de kern is:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (31)$$

De schrödingervergelijking voor het elektron in een waterstofatoom is dan²:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad (33)$$

Nu moeten we de golffuncties Ψ voor het elektron en zijn energieniveaus E berekenen.

²Wanneer de laplace-operator ∇^2 voor bolcoördinaten helemaal wordt uitgeschreven dan ziet de schrödingervergelijking als volgt uit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad (32)$$

5.2 Golffuncties

De oplossingen voor de golffunctie van de schrödingervergelijking (33) zijn best wel complex. Een afleiding is hier niet mogelijk. De golffunctie is het product van twee functies $R_{nl}(r)$ en $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$. De eerste functie $R_{nl}(r)$ hangt alleen af van de afstand r tussen de kern en het elektron. De tweede functie $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ is alleen afhankelijk van de hoeken θ en φ .

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (34)$$

Op de website https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_atom kun je lezen hoe deze functies precies opgebouwd zijn. In hoofdstuk 5.2.2 wordt een voorbeeld voor deze functies gegeven (met $n = 1, l = 0$ en $m_l = 0$).

5.2.1 Quantumgetallen

De golffunctie Ψ_{nlm_l} hangt af van drie getallen: n, l en m_l . Deze beschrijven de quantisatie van de toestanden die een elektron kan hebben:

- **Hoofdquantumgetal n :**
Het hoofdquantumgetal n beschrijft de schil waarin het elektron zich met een waarschijnlijkheid van 90% bevindt. De grondtoestand heeft de waarde $n = 1$. Voor $n = 2, 3, 4, \dots$ spreek je van aangeslagen toestanden. De waarde van n bepaalt het energieniveau van het elektron (zie hoofdstuk 5.4.1).
- **Nevenquantumgetal l :**
Het nevenquantumgetal l bepaalt de vorm van het gebied waar het elektron te vinden is. Dit noem je het orbitaal. Het kan de waarde 0 en willekeurige natuurlijke getallen aannemen, maar moet in ieder geval kleiner zijn dan n : $l \in \{0, 1, 2, \dots, n - 1\}$. De nevenquantumgetallen worden ook vaak met de letters s, p, d, f, etc. aangeduid. "s" staat voor $l = 0$, "p" staat voor $l = 1$ etc.. Het impulsmoment van het elektron hangt af van l (zie hoofdstuk 5.4.2).
- **Magnetisch quantumgetal m_l :**
Het magnetisch quantumgetal van het impulsmoment wordt met m_l aangeduid en beschrijft de ruimtelijke oriëntatie van het baanimpulsmoment van het elektron (zie ook hiervoor hoofdstuk 5.4.2). De waarde van m_l ligt tussen $-l$ en l .

Later maken we ook nog kennis met een vierde quantumgetal: het spinquantumgetal (zie hoofdstuk 5.6).

5.2.2 Grondtoestand (1s)

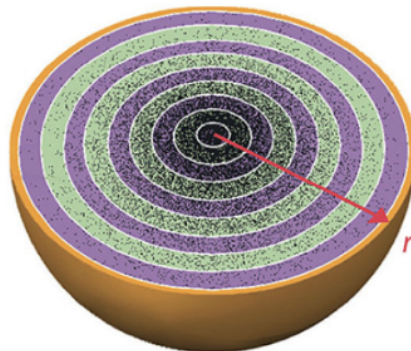
De grondtoestand van het elektron in het waterstofatoom is de toestand met de laagste energie en wordt gekenmerkt door de quantumgetallen $n = 1, l = 0$ en $m_l = 0$. De functies $R_{10}(r)$ en $Y_{00}(\theta, \varphi)$ zijn als volgt (a_0 is de bohr-straal):

$$R_{10}(r) = 2 \cdot \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-r/a_0} \quad \text{en} \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (35)$$

Hiermee kunnen we de golffunctie Ψ_{100} en de waarschijnlijkheidsdichtheid $|\Psi_{100}|^2$ berekenen:

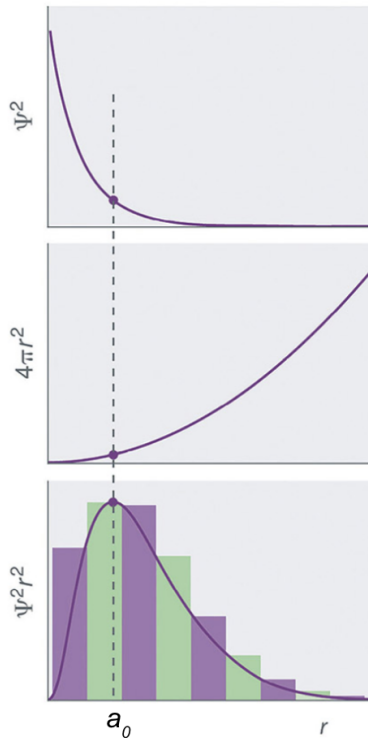
$$\Psi_{100} = R_{10} \cdot Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} \quad \Rightarrow \quad |\Psi_{100}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-2r/a_0} \quad (36)$$

Bij de kern ($r = 0$) is de waarschijnlijkheidsdichtheid voor het elektron het grootst: $|\Psi_{100}|^2 = 1/(\pi a_0^3)$. Voor oneindig grote afstanden ($r \rightarrow \infty$) gaat deze waarschijnlijkheidsdichtheid naar nul. Het volgende diagram laat een "opengesneden" waterstofatoom zien. De zwarte stippen geven de posities van het elektron weer. Het atoom is opgedeeld in bolschillen (paarse en groene kleur).



De vraag is nu voor welke afstand vanaf de kern de waarschijnlijkheid het grootst is om daar het elektron te vinden. Om deze vraag te beantwoorden moeten we over dunne bolschillen met een volume $V_{\odot} = 4\pi r^2 \cdot dr$ integreren. De dikte dr van deze bolschillen is infinitesimaal klein. De waarschijnlijkheid P_{\odot} dat het elektron in een schil met een dikte $\Delta r = r_2 - r_1$ zit is dan:

$$P_{\odot} = \int_{r_1}^{r_2} |\Psi_{100}|^2 \cdot 4\pi r^2 dr \quad (37)$$



Waarschijnlijkheidsdichtheid:

$$|\Psi_{100}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-2r/a_0}$$

Volume van dunne bolschil:

$$V_{\circlearrowleft} = 4\pi r^2 \cdot dr$$

Waarschijnlijkheid dat elektron in schil met een dikte van $\Delta r = r_2 - r_1$ zit:

$$P_{\odot} = \int_{r_1}^{r_2} |\Psi_{100}|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$

Het maximum van P_{\odot} ligt bij de bohrstraal a_0 die we al eerder hebben leren kennen (zie vergelijking (8)).

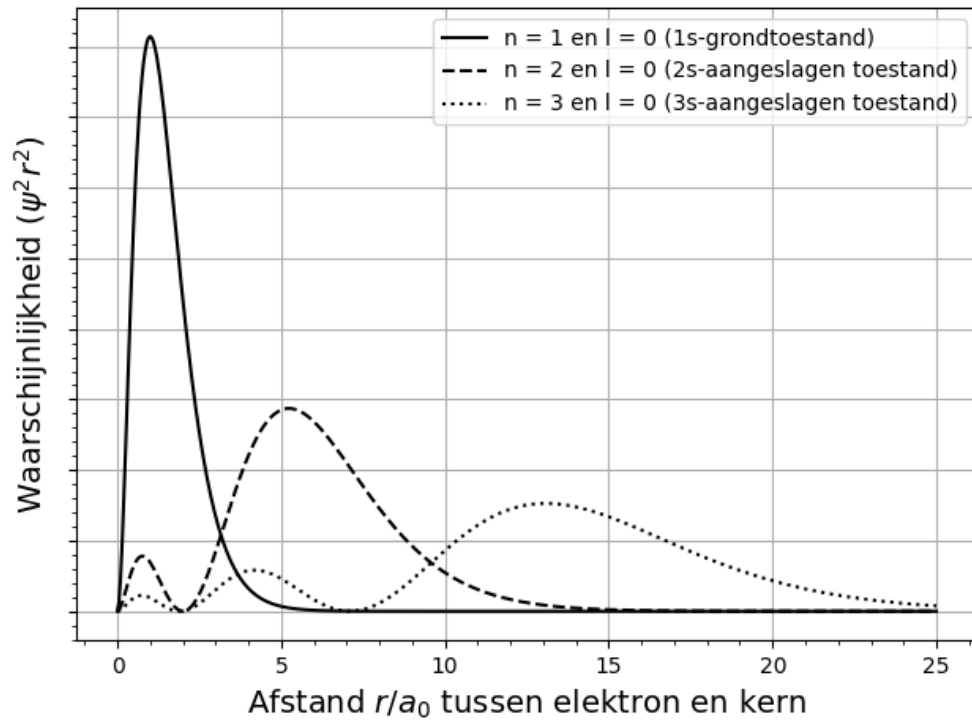
5.2.3 Aangeslagen toestanden (2s en 3s)

Bovenaan hadden we al gezien hoe de golffunctie voor de grondtoestand eruit ziet (zie vergelijking (36)). We gaan hier nu ook nog naar de golffuncties voor $n = 2$ en $n = 3$ kijken (alleen voor $l = 0$):

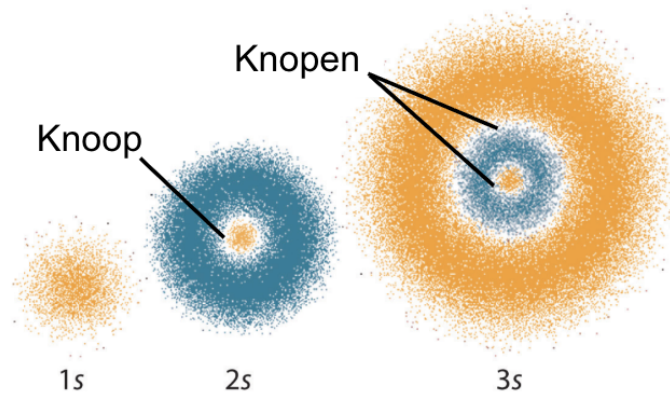
$$\Psi_{200} = R_{20} \cdot Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{32 \pi a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/(2a_0)} \quad (38)$$

$$\Psi_{300} = R_{30} \cdot Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{243 \pi a_0^3}} \cdot \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) \cdot e^{-r/(3a_0)} \quad (39)$$

We zien onmiddellijk dat Ψ_{200} één nulpunt en Ψ_{300} twee nulpunten heeft. Dit zijn dan knopen van deze golffuncties. Of met andere woorden: op deze afstanden van de kern bevindt zich het elektron niet. De waarschijnlijkheden ($\Psi^2 r^2$) om het elektron in een dunne schil met dikte dr te vinden worden in het volgende diagram voor zowel de grondtoestand 1s als ook de twee aangeslagen toestanden 2s en 3s weergegeven:

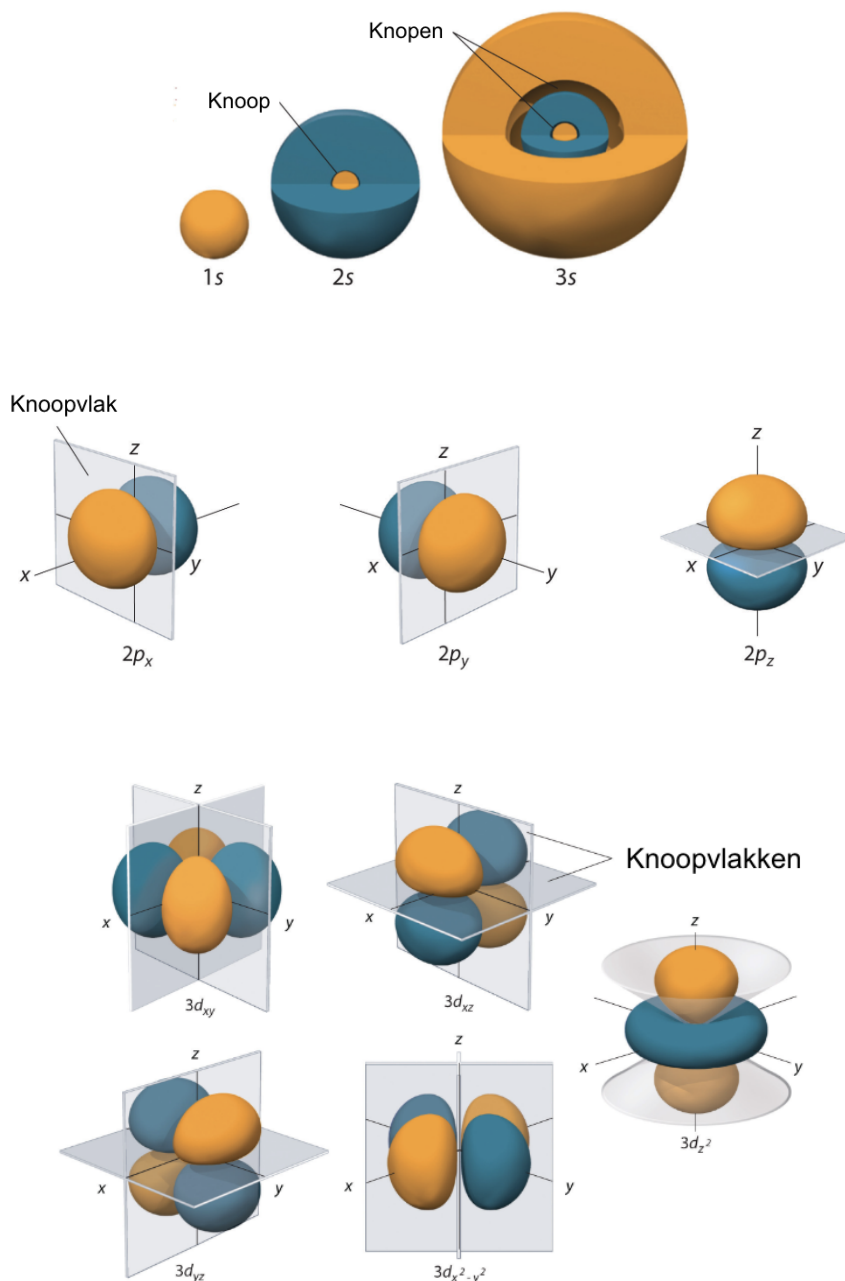


Het volgende diagram geeft de doorsnede van het waterstofatoom bij de "evenaar" weer. We kunnen zien waar het elektron te vinden is. Dit zijn de gekleurde stipjes. Voor de 2s- en 3s-toestand vindt je ook "witte" gebieden die de knopen weergeven:



5.3 Orbitalen

In tegenstelling tot het klassieke model (waarin elektronen in vaste banen rond de kern draaien), geven orbitalen een driedimensionale "wolk" aan waar een elektron met een hoge waarschijnlijkheid kan worden aangetroffen. Elk orbitaal heeft een specifieke grootte en vorm. De s-orbitalen zijn bolvormig, de p-orbitalen zijn haltervormig en de d-orbitalen zijn nog veel complexer. Dit is in de volgende diagrammen te zien:



Orbitalen bepalen de chemische eigenschappen van atomen, de ruimtelijke structuur van moleculen en hoe atomen bindingen met elkaar aangaan.

5.4 Quantisatie van energie en impulsmoment

5.4.1 Energieniveaus

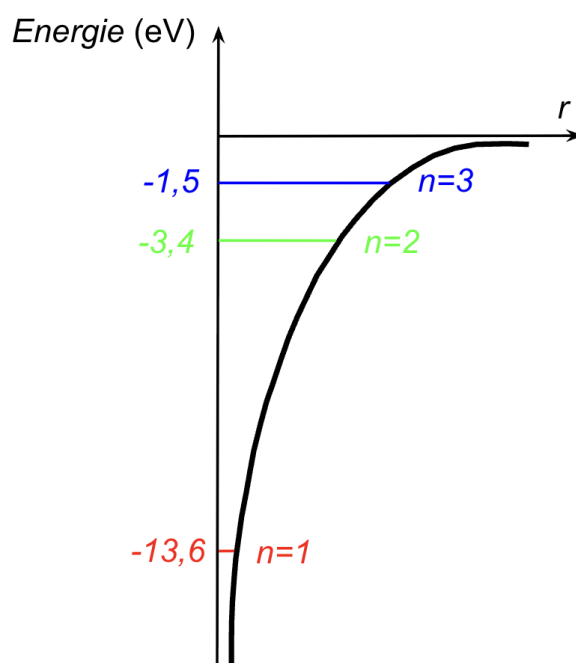
De schrödingervergelijking voor het elektron in waterstof levert naast de golffuncties ook de energieniveaus E_n :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_{nlm_l} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi_{nlm_l} = E_n \Psi_{nlm_l} \quad (40)$$

Deze niveaus E_n hangen alleen af van het hoofdquantumgetal n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad (41)$$

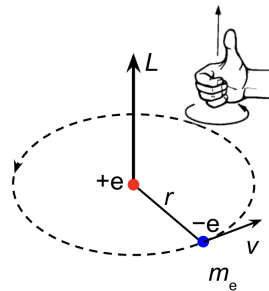
Dit is in overeenstemming met de formule die ook al Bohr gevonden had (zie vergelijking (11)). Het volgende diagram laat deze energieniveaus voor $n = 1, 2$ en 3 zien:



Uit de verschillen van deze niveaus kun je dan ook weer de golflengte berekenen van de lichtdeeltjes die ontstaan wanneer het elektron van een niveau naar een ander niveau springt.

5.4.2 Impulsmoment

In de klassieke mechanica beschrijft het impulsmoment L de beweging van een deeltje rond een centraal punt. Hiervoor zijn de massa van het deeltje, zijn baansnelheid en de afstand tot het centrale punt van belang. Het volgende (klassieke) plaatje laat zien hoe een elektron ($-e$) met een massa m_e en een afstand r rond een proton ($+e$) op een cirkelbaan beweegt. De baansnelheid is v . De duim van de rechterhand geeft aan in welke richting de vector van het impulsmoment wijst. De vingers geven de draairichting van het elektron weer.

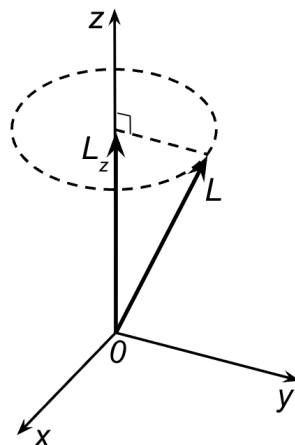


Voor het impulsmoment L geldt dan: $L = m_e v r$

Nu weten we inmiddels dat het elektron in een waterstofatoom niet op zulke mooie cirkel- of ellipsbanen rond de kern draait. In de quantummechanica geldt voor het impulsmoment van het elektron:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (42)$$

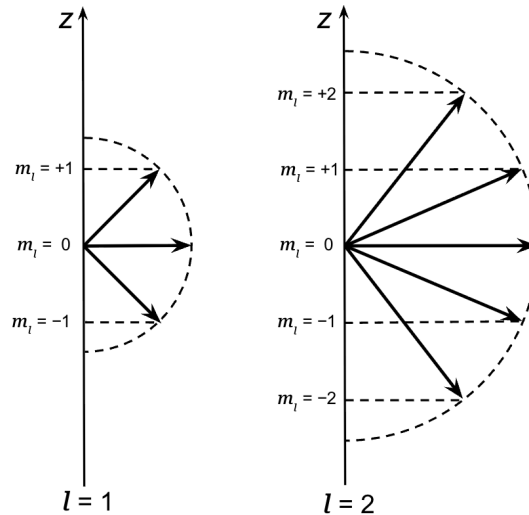
Het impulsmoment is dus gequantiseerd met het nevenquantumgetal l . Zoals we weten heeft l waarden van 0 tot en met $(n-1)$. Naast de grootte van L is ook de projectie van \vec{L} op een van de assen gequantiseerd. We nemen hier de z-as.



De z-component van het impulsmoment L_z kan de volgende waardes hebben:

$$L_z = m_l \hbar \quad (43)$$

Het getal m_l is het magnetisch quantumgetal (van het impulsmoment). In het hoofdstuk 5.5 over de zeemanefect gaan we zien wat dit getal met magnetisme te doen heeft. De waardes van m_l liggen tussen $-l$ en $+l$ en bepalen dus de richting van de impulsmoment-vector \vec{L} . We zien hier twee voorbeelden van de oriëntaties van \vec{L} voor $l = 1$ en $l = 2$:



In de klassieke mechanica zijn bij een centrale kracht de grootte en de richting van het impulsmoment constant. In de quantummechanica daarentegen is het niet mogelijk om de richting van het impulsmoment \vec{L} exact te bepalen. We kennen alleen de grootte van \vec{L} en één component (bijvoorbeeld L_z). De waardes van de andere twee componenten L_x en L_y kennen we alleen met een bepaalde onzekerheid ΔL_x respectievelijk ΔL_y . Hiervoor geldt weer een onzekerheidsrelatie:

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z \quad (44)$$

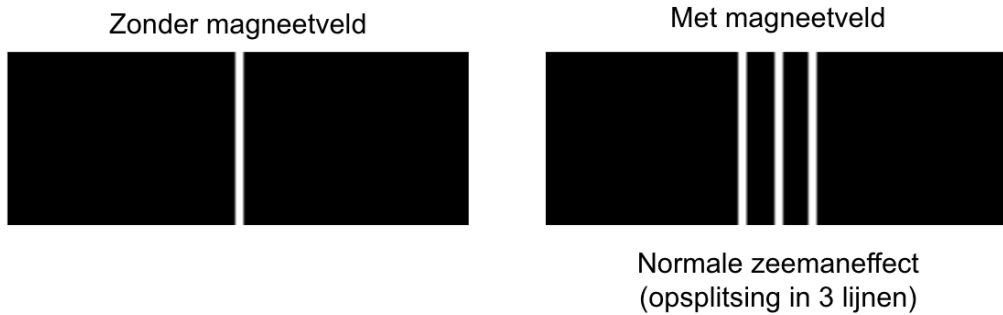
Deze onzekerheidsrelatie lijkt op de onzekerheidsrelaties die we ook voor combinaties plaats/impuls en energie/tijd kennen:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{en} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (45)$$

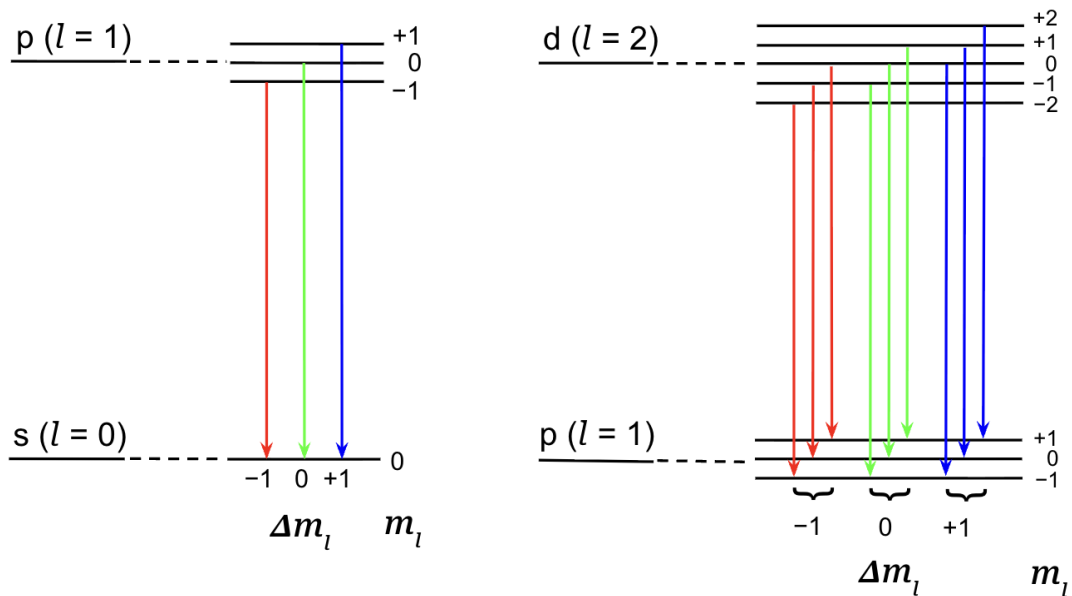
Omdat we alleen de grootte van \vec{L} en L_z kennen wordt de vector van het impulsmoment vaak zo weergegeven alsof hij met een constante hoek rond de z-as draait (zie diagram onderaan op pagina 25).

5.5 Zeeman-effect

Onder invloed van een sterk magnetisch veld splitst een overgang in meerdere lijnen op. Dit noem je het zeeman-effect, naar Pieter Zeeman (1865-1943) die samen met Hendrik Antoon Lorentz in 1902 de Nobelprijs voor natuurkunde ontving. Het normale zeeman-effect beschrijft een opsplitsing in drie lijnen:



Een s-toestand ($l = 0$) wordt door een magneetveld niet beïnvloed. Een p-toestand ($l = 1$) wordt in drie toestanden opgesplitst en een d-toestand ($l = 2$) in vijf niveaus. Bij de overgang mag het verschil van het magnetisch quantumgetal $\Delta m_l = 0$ of ± 1 zijn. In de diagrammen onderaan zien we dat drie energetisch verschillende overgangen ontstaan. Bij de overgang van de opgesplitste d-toestand naar de opgesplitste p-toestand zijn er negen mogelijkheden maar daarvan hebben de overgangen met hetzelfde Δm_l ook hetzelfde energieverval. Dus ook daar zie je dan alleen drie lijnen.



5.6 Spin

Tot nu toe hebben we alleen maar over het impulsmoment van het elektron gesproken dat gerelateerd is aan de beweging rond de kern. Maar er is meer. Het elektron heeft ook nog een intrinsieke eigenschap die spin genoemd wordt. Het Engelse woord “to spin” betekent draaien. In feite is het zo dat een elektron niet werkelijk om zijn eigen as draait. Het is meer een hulpmiddel om te beschrijven dat een elektron een eigenschap heeft die op een draaiimpuls lijkt. Deze eigenschap van het elektron werd door de Leidse promovendi George Uhlenbeck en Samuel Goudsmit in 1926 geïntroduceerd. Beide waren trouwens studenten van Paul Ehrenfest.

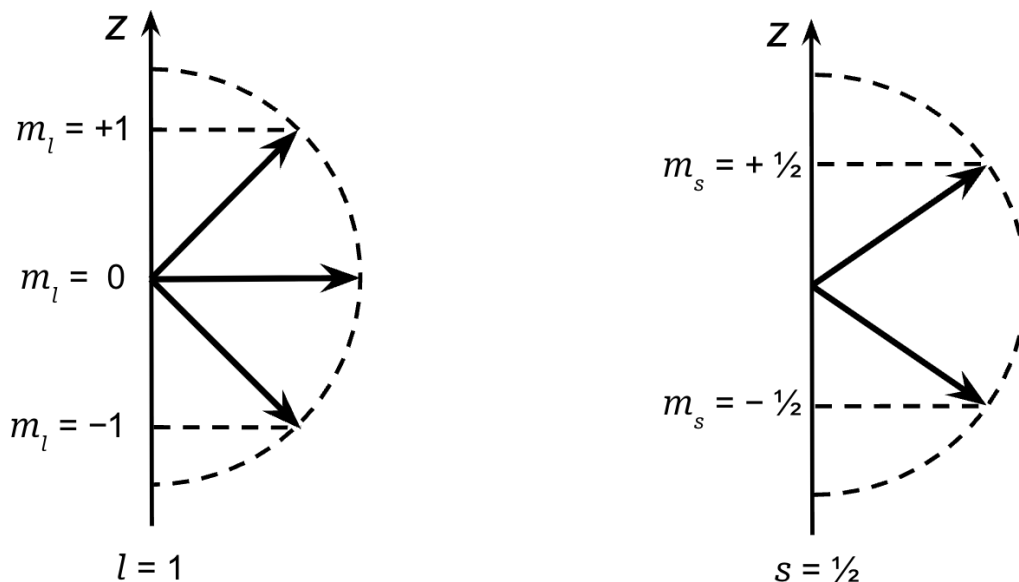
Ook de spin S is gequantiseerd. Het bijbehorende spinquantumgetal s heeft alleen maar een waarde: $s = \frac{1}{2}$.

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (46)$$

Voor de projectie van de spin in de z-richting zijn er maar twee mogelijkheden:

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{met} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (47)$$

De beide diagrammen onderaan laten links het baanimpulsmoment (voor $l = 1$) en rechts de spin van het elektron zien.



Voor de beschrijving van de spin in de golffunctie gebruiken we de term χ_{m_s} . De volledige golffunctie van het elektron ziet er dan als volgt uit:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s} \quad (48)$$

Een elektron in een atoom heeft dus vier quantumgetallen:

- Hoofdquantumgetal n
met $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$
- Impulsmomentquantumgetal l
met $l \in \{0, 1, 2, \dots, n - 1\}$
- Magnetisch quantumgetal van het impulsmoment m_l
met $m_l \in \{-l, \dots, 0, \dots, l\}$
- Magnetisch spinquantumgetal m_s
met $m_s \in \{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\}$

In een atoom met meerdere elektronen is het zo dat de elektronen zich tenminste in een van deze quantumgetallen moeten onderscheiden. Of anders geformuleerd: Geen twee elektronen in een atoom hebben precies dezelfde quantumgetallen. Dit heet ook het uitsluitingsprincipe van Pauli. De naamgever is de Oostenrijkse natuurkundige Wolfgang Pauli (1900-1958).

6 Literatuur en weblinks

Marcelo Alonso, Edward J Finn:

Fundamental University Physics III Quantum And Statistical Physics

<https://dokumen.pub/qdownload/fundamental-university-physics-iii-quantum-and-statistical-physics.html>

Hoofdstukken:

2.2 Wave Function and Probability Density

2.3 Schrödinger's Equation

2.5 Particle in a Potential Box

3.2 The Hydrogen Atom

3.3 The Spectrum of Hydrogen

3.4 Quantization of Angular Momentum

3.5 One-Electron Wave Functions Under Central Forces

3.6 The Zeeman Effect

3.7 Electron Spin

Atomic Orbitals and Their Energies:

https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s10-05-atomic-orbitals-and-their-ener.html