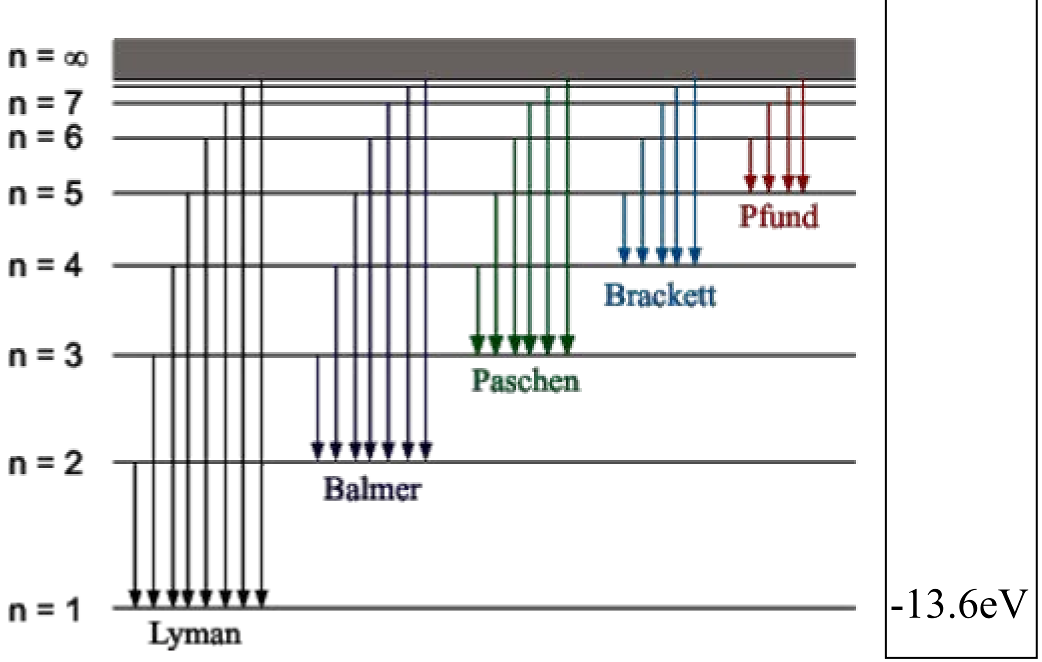
Atom wodoru



Seria Lymana $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$ n = 2, 3, . . . od 91 nm to 122 nm

Seria Paschena $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$ n = 4, 5, . . .

Seria Bracketta $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$ n = 5, 6, . . .

Ogólnie: $$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$ $n_2 = 1, 2, 3;\ n_1 = (n_2 + 1), (n_2 + 2), \ldots$

Atom wodoru

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

We współrzędnych sferycznych:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]-\frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi.$$

metoda rozdzielania zmiennych (ze względu na symetrię problemu):

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

$$\left[-\left(r^2\frac{R''}{R}+2r\frac{R'}{R}\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}(Ze^2r+Er^2)\right]-\left(\frac{\Theta''}{\Theta}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\Theta'}{\Theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\Phi''}{\Phi}\right)=0.$$

Część zależną od r oraz część zależną od kątów przyrównujemy do stałej.

$$\frac{\Theta''}{\Theta}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\Theta'}{\Theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\Phi''}{\Phi}=-l(l+1)$$

$l = 0, 1, 2, 3, \ldots$

$-l, -l+1, -l+2 \ldots < m < \ldots l-2, l-1, l$

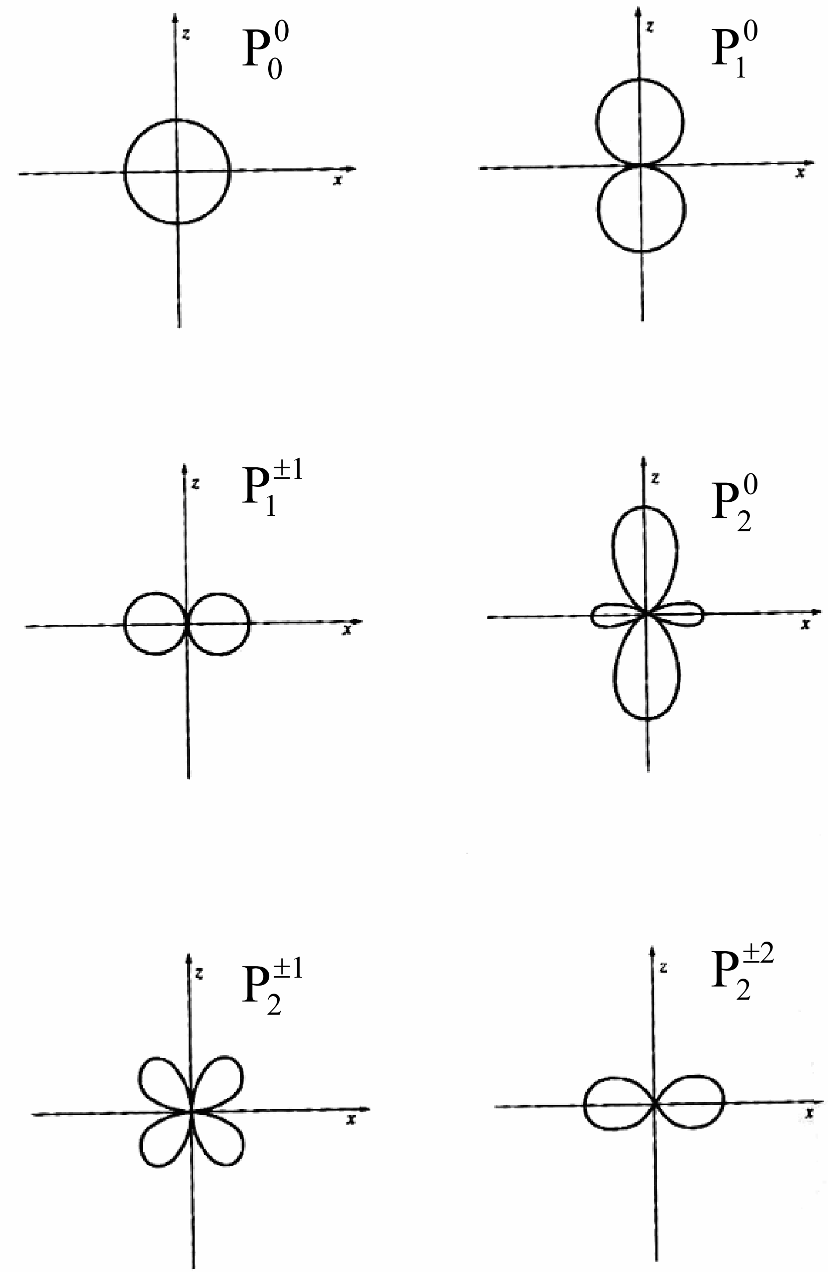
Zakładając $Y = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

dostajemy jako rozwiązanie części kątowej tzw. harmoniki sferyczne $Y_m^l(\theta,\varphi)$.

orbital	Harmonika sferyczna
s	$Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
p_0	$Y_0^1(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta$
p_1	$Y_1^1(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{i\varphi}$
p_{-1}	$Y_{-1}^1(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{-i\varphi}$
d_0	$Y_0^2(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$
d_1	$Y_1^2(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{i\varphi}$
d_{-1}	$Y_{-1}^2(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{-i\varphi}$
d_2	$Y_2^2(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{2i\varphi}$
d_{-2}	$Y_{-2}^2(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{-2i\varphi}$

$$Y = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\Theta(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\theta).$$



Aby rozwiązać część radialną wracamy do równania:

$$\left[-\left(r^2\frac{R''}{R}+2r\frac{R'}{R}\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}(Ze^2r+Er^2)\right]+l(l+1)=0.$$

Mnożąc przez R/r^2 dostajemy:

$$\left[-\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{r}+E\right)R=0$$

$$\left(\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{d^2}{dr^2}\right)R+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\frac{Ze^2}{r}+E-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R=0.$$

Dla stanów związanych o E<0 wprowadzamy nową zmienną ρ:

$$r=\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}}\rho \quad \text{, zaś} \quad dr=\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}}d\rho.$$

$$\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}\left(\frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}+\frac{d^2}{d\rho^2}\right)R+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[Ze^2\sqrt{\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}}\frac{1}{\rho}-|E|-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu}\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}\frac{1}{\rho^2}\right]R=0.$$

Teraz mnożąc przez $\hbar^2/(8\mu|E|)$ dostajemy:

$$\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\frac{d^2R}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}R+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}Ze^2\sqrt{\frac{\hbar^2}{8\mu|E|}}\frac{1}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R=0$$

$$\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\frac{d^2R}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}R+\left(\frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}\frac{1}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R=0.$$

Wprowadzając stałą $k\equiv\frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}$, mamy:

$$\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\frac{d^2R}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}R+\left(\frac{k}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R=0.$$

Dla dużych ρ równanie to przybiera formę:

$\frac{d^2R}{d\rho^2}-\frac{1}{4}R=0,$ z rozwiązaniami postaci $R(\rho)=Ce^{-\rho/2}.$

Rozwiązań szukamy mnożąc przez funkcję, która przedstawia zachowanie bliżej $r = 0$:

$$R(\rho)=Ce^{-\rho/2}H(\rho).$$

$k = n_r + l + 1$

$$\frac{2}{\rho}\left(-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}H + e^{-\rho/2H'}\right) + \frac{d}{d\rho}\left(-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}H + e^{-\rho/2}H'\right) + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \left(\frac{k}{\rho} - \frac{1}{4}\right)\right] He^{-\beta/2} = 0$$

Na funkcję H dostajemy w efekcie równanie:

$$\frac{d^2H}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{2}{\rho}\right)\frac{dH}{d\rho} + \left[\frac{k-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] H = 0.$$

Teraz z kolei zastępujemy funkcję H: $H(\rho) = \rho^l G(\rho)$ i dostajemy równanie na funkcję G:

$$\rho\frac{d^2G}{d\rho^2} + [(2l+2) - \rho]\frac{dG}{d\rho} + (k - l - 1)G = 0$$

Jest to równanie różniczkowe Laguerre'a. Aby rozwiązania były zbieżne musi zachodzić:

$$\boldsymbol{n = n_r + l + 1,}$$

gdzie n – główna liczba kwantowa, zaś n_r jest dowolną liczbą całkowitą.

Z równania na funkcję R dostajemy:

$$E_n = -\frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}.$$

Ponieważ zarówno n, jak i l muszą być liczbami całkowitymi nieujemnymi, więc:

***l* = 0, 1, 2, 3, …..*n*-1**

Rozwiązaniem na część przestrzenną są wielomiany Laguerre'a

$$R_{nl}(\rho) = Ce^{-\rho/2}H(\rho) = Ce^{-\rho/2}\rho^l G^{2l+1}_{n-l-1}(\rho).$$

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho^l G_{n-l-1}^{2l+1}(\rho).$$

Zapisując R w postaci $R_{nl}(r) = S_{nl}(r) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}.$

$S_{1,0} = 2$

$S_{2,0} = \frac{2-\rho}{2\sqrt{2}}$

$S_{2,1} = \frac{\rho}{2\sqrt{6}}$

$S_{3,0} = \frac{\rho^2 - 6\rho + 6}{9\sqrt{3}}$

$S_{3,1} = \frac{\rho(4-\rho)}{9\sqrt{6}}$

$S_{3,2} = \frac{\rho^2}{9\sqrt{3}}$

$S_{4,0} = \frac{24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3}{96}$

$S_{4,1} = \frac{\rho(20 - 10\rho + \rho^2)}{32\sqrt{15}}$

$S_{4,2} = \frac{\rho^2(6-\rho)}{96\sqrt{5}}$

$S_{4,3} = \frac{\rho^3}{96\sqrt{35}}.$

gdzie $\rho = \sqrt{\frac{8\mu}{\hbar^2}\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}}r = \frac{2\mu e^2 Z r}{\hbar^2 n} = \frac{2Zr}{a_0 n}.$

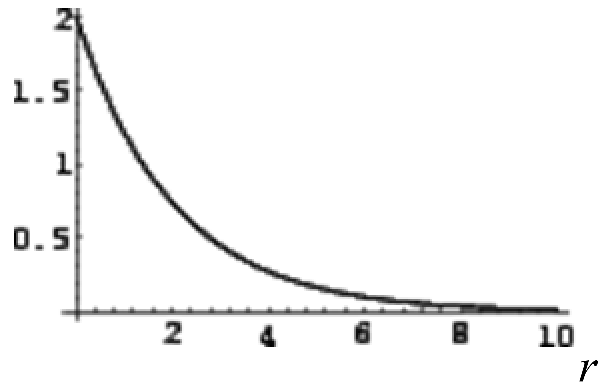
Radialne funkcje falowe dla atomu wodoru:

Stan	$R_{nl}(r)\cdot\sqrt{a_0{}^3}$
1s	$2\exp(-r/a_0)$
2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\frac{1}{2}r/a_0)\exp(-\frac{1}{2}r/a_0)$
2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}r/a_0\exp(-\frac{1}{2}r/a_0)$
3s	$\frac{2}{3\sqrt{3}}(1-\frac{2}{3}r/a_0+\frac{2}{27}(r/a_0)^2)\exp(-\frac{1}{3}r/a_0)$
3p	$\frac{8}{27\sqrt{6}}r/a_0(1-\frac{1}{6}r/a_0)\exp(-\frac{1}{3}r/a_0)$
3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}(r/a_0)^2\exp(-\frac{1}{3}r/a_0)$

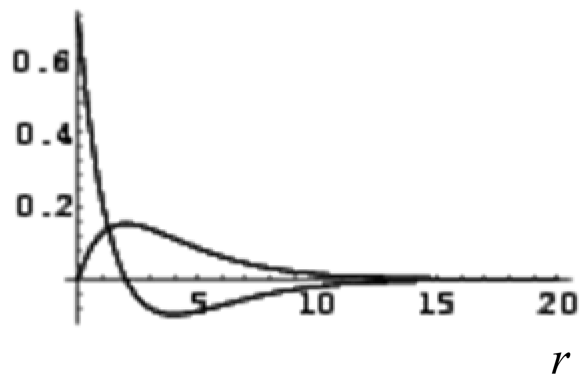
gdzie $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ oznacza promień Bohra, $a_0 = 0{,}529\ \mathring{A}$

n	$l \leq n-1$	$\lvert m \rvert \leq l$	oznaczenie	degeneracja stanu
1	0	0	1s	1
2	0 1	0 -1, 0, 1	2s 2p	1 3
3	0 1 2	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	3s 3p 3d	1 3 5

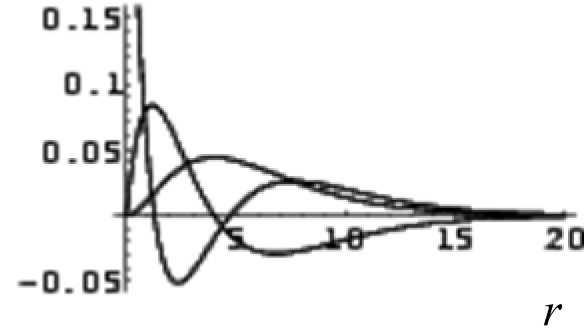
Funkcje $R_{nl}(r)$ – ilość przecięć z osią r wynosi n-l-1



n = 1
l = 0



n = 2
l = 0, 1



n = 3
l = 0, 1, 2

Z kombinacji liniowych zespolonych funkcji własnych można zbudować funkcje rzeczywiste. Poniżej jest to wykonane dla funkcji p_{-1}, p_0 i p_1 – z nich zbudowane są funkcje p_x, p_y i p_z.

$$2p_{-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}\sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi},$$

$$2p_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\frac{r}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}\cos\theta,$$

$$2p_{+1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}\sin\theta\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\varphi}.$$

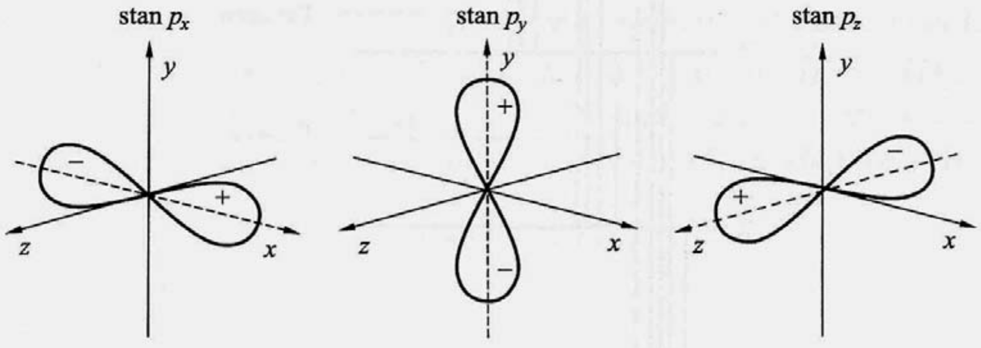
Funkcje rzeczywiste:

$$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\frac{x}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}, \qquad 2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1}),$$

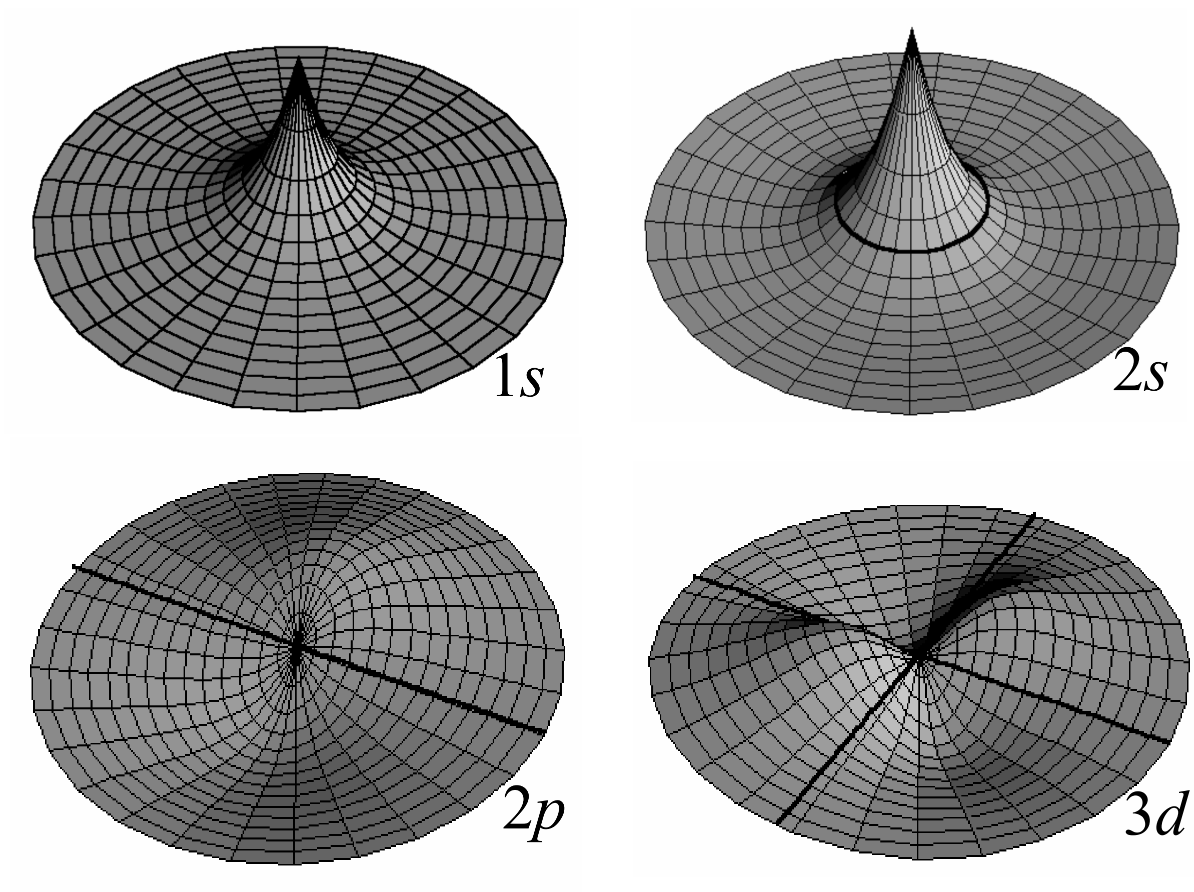
$$2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\frac{z}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}, \qquad 2p_z = 2p_0,$$

$$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\frac{y}{a}\mathrm{e}^{-r/2a}, \qquad 2p_y = \frac{1}{\mathrm{i}\sqrt{2}}(2p_{+1} - 2p_{-1}).$$

Rozkład przestrzenny rzeczywistych funkcji typu p jest przedstawiony na rys. 1.16 (zanikanie z odległością określone przez część radialną zostało zaniedbane).



Rys. 1.16


1s
2s
2p
3d

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}.$$

***l* = 0, 1, 2, 3, …..*n*-1**
-*l*, -*l*+1, -*l*+2….< m <….*l*-2, *l*-1, *l*

E_1 = -13,6 eV

Emisja (lub absorpcja) promieniowania elektromagnetycznego następuje przy przejściu z jednego stanu atomu do drugiego i energia tego promieniowania przyjmuje wartości dyskretne. Dla atomu wodoru rozumiemy empiryczne wzory opisujące emitowane energie promieniowania elektromagnetycznego.
W atomie wodoru stany o tym samym *l* a różnym *m* mają tę samą energię ze względu na zachowanie momentu pędu.
W atomie wodoru również i stany o tym samym *n*, a różnym *l* mają tę samą energię – wynika to z charakteru energii potencjalnej, która zależy jak 1/*r*. Poprawki znoszą tę degenerację.
W atomach wieloelektronowych tej degeneracji nie ma ze względu na postać funkcji energii potencjalnej..

Operator momentu pędu

$$\vec{\mathrm{L}} = \vec{\mathrm{r}} \times \vec{\mathrm{p}}$$

$$\begin{bmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{i}_x & \vec{i}_y & \vec{i}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = \vec{i}_x (yp_z - zp_y) + \vec{i}_y (zp_x - xp_z) + \vec{i}_z (xp_y - yp_x)$$

Operatory dla składowych momentu pędu:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \rightarrow -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \rightarrow -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Operator $\hat{L}_z$ ma szczególnie prostą postać we współrzędnych sferycznych:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Będzie więc działał tylko na część funkcji falowej zależną od φ, Φ(φ).

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

Równanie własne dla tego operatora:

$$\hat{L}_z \psi(r,\theta,\varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r,\theta,\varphi) = -i\hbar R(r)\Theta(\theta) \frac{\partial \Phi(\varphi)}{\partial \varphi} = L_z R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Jeśli jako wartości własne przyjmiemy $L_z = m\hbar$, to na funkcję Φ(φ) dostajemy:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi)$$

Rozwiązaniem jest funkcja

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}$$

Ponieważ Φ(φ) powinna być periodyczna o okresie 2π, więc dostajemy warunek na *m*: musi to być liczba całkowita. Widać, że funkcje własne Hamiltonianu dla atomu wodoru są równocześnie funkcjami własnymi operatora $\hat{L}_z$

A zatem $\hat{L}_z$ jest skwantowany! $L_z = m\hbar$

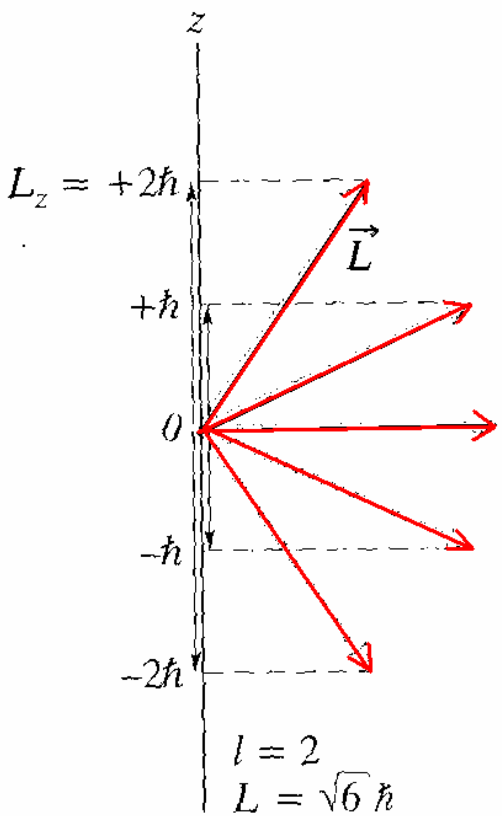
Podobnie skwantowany jest kwadrat całkowitego momentu pędu i z jego wartości własnych otrzymujemy: $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

Przypomnijmy:

***n* = 1,2,3 …..**

***l* = 0, 1, 2, 3, …..*n*-1**

-*l*, -*l*+1, -*l*+2….< m <….*l*-2, *l*-1, *l*



Liczby kwantowe atomu wodoru:

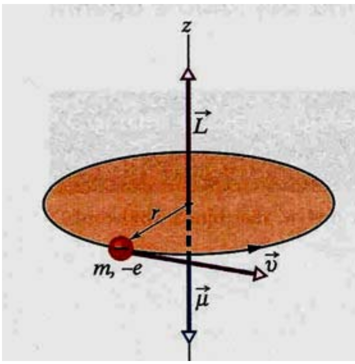
n – główna liczba kwantowa

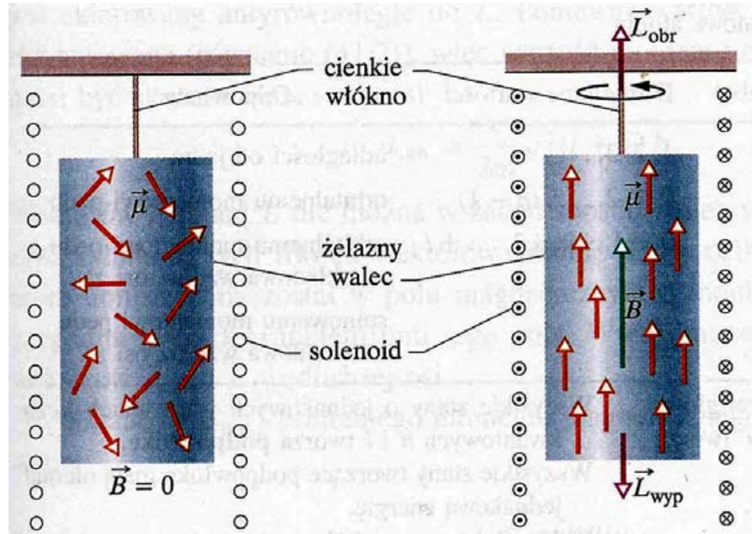
l – orbitalna liczba kwantowa

m – magnetyczna liczba kwantowa

Doświadczenie Einsteina-de Haasa (1915r.)

dotyczy istnienia sprzężenia orbitalnego momentu elektronów w atomie i momentu magnetycznego





Z orbitalnym momentem pędu związany jest **dipolowy orbitalny moment magnetyczny**: $\vec{\mu}_{orb} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$

wartości $\vec{\mu}_{orb}$ są skwantowane $\mu_{orb} = \frac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$

składowe $\mu_{orb,z}$ są również skwantowane $\mu_{orb,z} = -m\mu_B$

gdzie $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24}\ J/T$ jest **magnetonem Bohra**.

m_e oznacza masę elektronu