ATOM WODORU

Atom wodoru

Model klasyczny: nieruchome jądro +p

i poruszający się wokół niego elektron –e w odległości r;

energia potencjalna elektronu:

$$U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

Opis kwantowy: wykorzystując zasadę odpowiedniości uzyskuje się dla tego układu równanie Schrodingera:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r})\Psi = 0$$

Postulaty Bohra

Pierwszy postulat

- Elektrony w atomie poruszają się po takich orbitach, że ich moment pędu jest równy całkowitej wartości stałej ħ
  - *$mvR=n\hbar$ dla $n=1,2,3,\ldots$*

Drugi postulat

- Stany elektronu znajdującego się na orbitach zgodnych z pierwszym postulatem są stacjonarne /elektron nie wysyła fal elektromagnetycznych/

Trzeci postulat

- Podczas przejścia elektronu z jednego stanu stacjonarnego do drugiego jest wypromieniowany lub pochłonięty jeden kwant energii

$$E_n - E_m = h\nu$$

Energia elektronu to suma energii kinetycznej i potencjalnej, gdzie U jest energią potencjalną w polu elektrostatycznym jądra

$$E_n = \frac{mv^2}{2} + U \qquad U = -k_0 \frac{e^2}{R}$$

Kulombowska siła przyciągania elektronu do jądra jest siłą dośrodkową

$$k_0 \frac{e^2}{R^2} = \frac{mv^2}{R} \qquad \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}U$$

$$E_n = -\frac{U}{2} + U = \frac{U}{2} = \frac{-k_0 \frac{e^2}{R}}{2} = -k_0 \frac{e^2}{2R}$$

Aby wyznaczyć wartość E_n wystarczy tylko policzyć R, co robimy podnosząc obie strony równania zawartego w pierwszym postulacie Bohra

$$m^2 v^2 R^2 = n\hbar \qquad R = \frac{n^2\hbar^2}{k_0 m e^2}$$

Co ostatecznie prowadzi do następującego przekształcenia

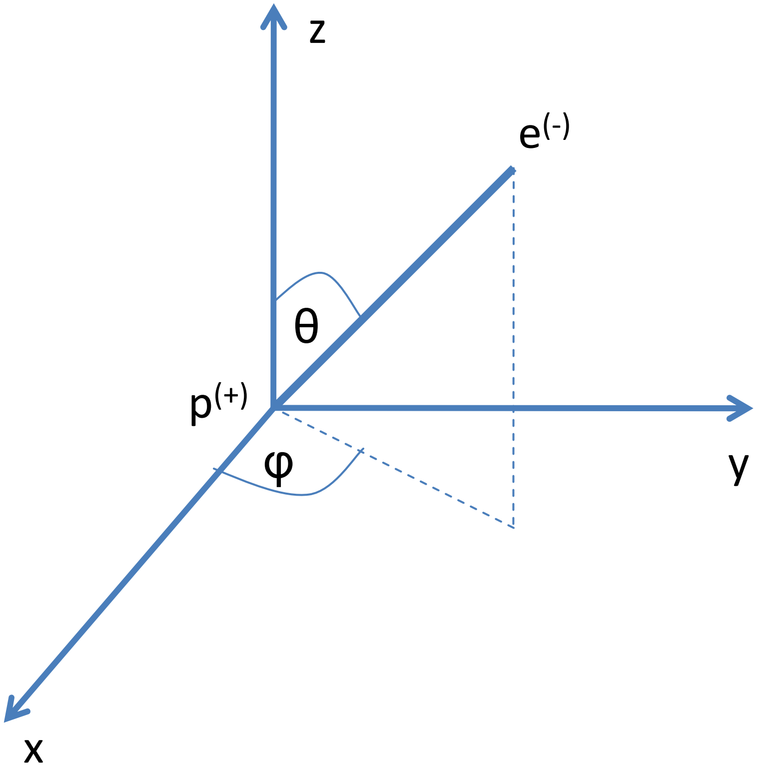
$$E_n = -\frac{k_0^2 m e^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0 n^2\hbar^2}$$

Doświadczalnie stwierdzono, że energia jonizacji atomu wynosi 13,6 eV

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0 n^2\hbar^2} = -13{,}59\left(\frac{1}{n^2}\right)eV$$

ATOM WODORU

Model klasyczny: nieruchome jądro ^{+}p i poruszający się wokół niego elektron e^{-} w odległości r. Energia potencjalna elektronu:



$$U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}$$

Wprowadzamy współrzędne sferyczne:

$x = r\sin\theta\cos\varphi$

$y = r\sin\theta\sin\varphi$

$z = r\cos\theta$

Opis kwantowy: wykorzystując zasadę odpowiedniości uzyskuje się dla tego układu równanie Schördingera:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\frac{e^2}{r}\right)\Psi = 0 \qquad \left[\mathrm{k}_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\right]$$

$$\Delta\Psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{\mathrm{k}_0 e^2}{r}\right)\Psi$$

Wprowadzamy współrzędne sferyczne
(x,y,z) => (r,θ,φ)

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) + \frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} = P$$

<u>Zakładając, że Ψ= Ψ(r) – równanie nie zależy od czasu</u>

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\theta} = 0 \text{ oraz } \frac{\partial\Psi}{\partial\varphi} = 0 \qquad \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) = -\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{\mathrm{k}_0 e^2}{r}\right)$$

C.S $\Psi(r) = e^{-\frac{r}{a}}$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\left(e^{-\frac{r}{a}}\right)}{\partial r}^{a=const}\right) = -\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{k_0 e^2}{r}\right)e^{-\frac{r}{a}}$$

$$\frac{1}{r^2}\left(\frac{r^2}{a^2} - \frac{2r}{a}\right)\cancel{e^{-\frac{r}{a}}} = -\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E + \frac{k_0 e^2}{r}\right)\cancel{e^{-\frac{r}{a}}}$$

$$\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} = -\frac{2m_e}{\hbar^2}E_0 - \frac{2m_e k_0 e^2}{\hbar^2}\frac{1}{r}$$

Żeby było spełnione dla każdego r, to:

$$\frac{1}{a^2} = -\frac{2m_e E_0}{\hbar^2} \quad => \quad a^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e E_0}$$

$$\frac{2}{a} = \frac{2m_e k_0 e^2}{\hbar^2} \quad => \quad a = \frac{\hbar^2}{m_e k_0 e^2}$$

$$E_0 = -k_0{}^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0{}^2 \hbar^2}$$

Po podstawieniu wszystkich danych otrzymujemy:

$$\boxed{E = -13{,}6eV}$$ czyli

<u>Identyczny wynik jak w teorii Bohra</u>

Stan podstawowy, gdzie n=1 (n- główna liczba kwantowa) numeruje rozwiązania, gdy zmieniają się poziomy energetyczne i Ψ(r)

$$\begin{cases} \Psi_1 = e^{-\frac{r}{a}} \\ E_1 = \dfrac{-k_0{}^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \end{cases} \qquad \begin{cases} \Psi_2 = (1 - \dfrac{r}{2a})e^{-\frac{r}{2a}} \\ E_2 = \dfrac{1}{2^2} E_1 \end{cases} \qquad \begin{cases} \Psi_3 = (1 - \dfrac{2r}{3a} + \dfrac{2r^2}{27a^2})e^{-\frac{r}{3a}} \\ E_3 = \dfrac{1}{3^2} E_1 \end{cases}$$

$$\boxed{E_n = \frac{1}{n^2} E_1}$$

Jeżeli r = a , to $\Psi(a) = e^{-\frac{a}{a}} = \frac{1}{e}$

Promień atomu wodoru

$$R = a = 5{,}3 * 10^{-11} m$$

Dla E>0 rozwiązanie dla dowolnej wartości E

Dla E<0 rozwiązanie tylko dla dyskretnej wartości E

Załóżmy, że $\Psi = \Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$, gdzie:

n – główna liczba kwantowa – poziom energii

l – azymutalna liczba kwantowa – moment pędu

m – magnetyczna liczba kwantowa – rzut momentu pędu na oś „z”

Wartości l i m:

l = 0,1,2,3,…,n-1 (n różnych wartości)

m = -l,-l+1,…,0,…,l-1,l (2l+1 wartości)

Dla ustalonej liczby n możemy policzyć, ile mamy możliwości.

Dla n ustalonego:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

Zdegenerowaniu jednej wartości E odpowiadają cztery różne funkcje falowe oraz cztery różne położenia

$$p \longrightarrow \hat{p} = i\hbar\nabla$$

Aby opisać moment pędu używamy czterech operatorów:

$$L \longrightarrow \frac{\hat{L}^2}{\hat{L}_2}$$

(minimum dwa operatory momentu pędu)

$$\widehat{L^2}\Psi = \mathrm{L}^2\Psi$$

$$L^2 = l(l+1)\,\hbar^2$$

l - azymutalna liczba kwantowa (l=0,1,2,...,n-1)

$$\widehat{L^2}\Psi = \mathrm{L}_2\Psi$$

$$L_2 = m\hbar$$

m – magnetyczna liczba kwantowa

Czwarta liczba nazywana **liczbą spinową**, która określa moment spinu elektronu.
m_s – spinowa liczba kwantowa (może przyjmować tylko dwie wartości ½ lub –½)

2. dla wartości azymutalnej liczby kwantowej l nie przekraczającej wartości głównej liczby kwantowej n,

tj. dla: $l = 0, 1, 2, ..., n-1.$

3. oraz dla magnetycznej liczby kwantowej m o wartościach:

$$m = -l, -(l+1), ..,-1, 0, 1, ...,(l-1), l$$

(2l +1) wartości

Energia całkowita elektronu zależy tylko od n

dla $n = 1 \rightarrow l = 0$ oraz $m = 0$ (*jedna funkcja falowa* Ψ_{100})

$n = 2 \rightarrow l = 0, 1$ oraz $m = -1, 0, +1$ (4 *funkcje* Ψ_{nlm})

itd. $\rightarrow$ stany zdegenerowane

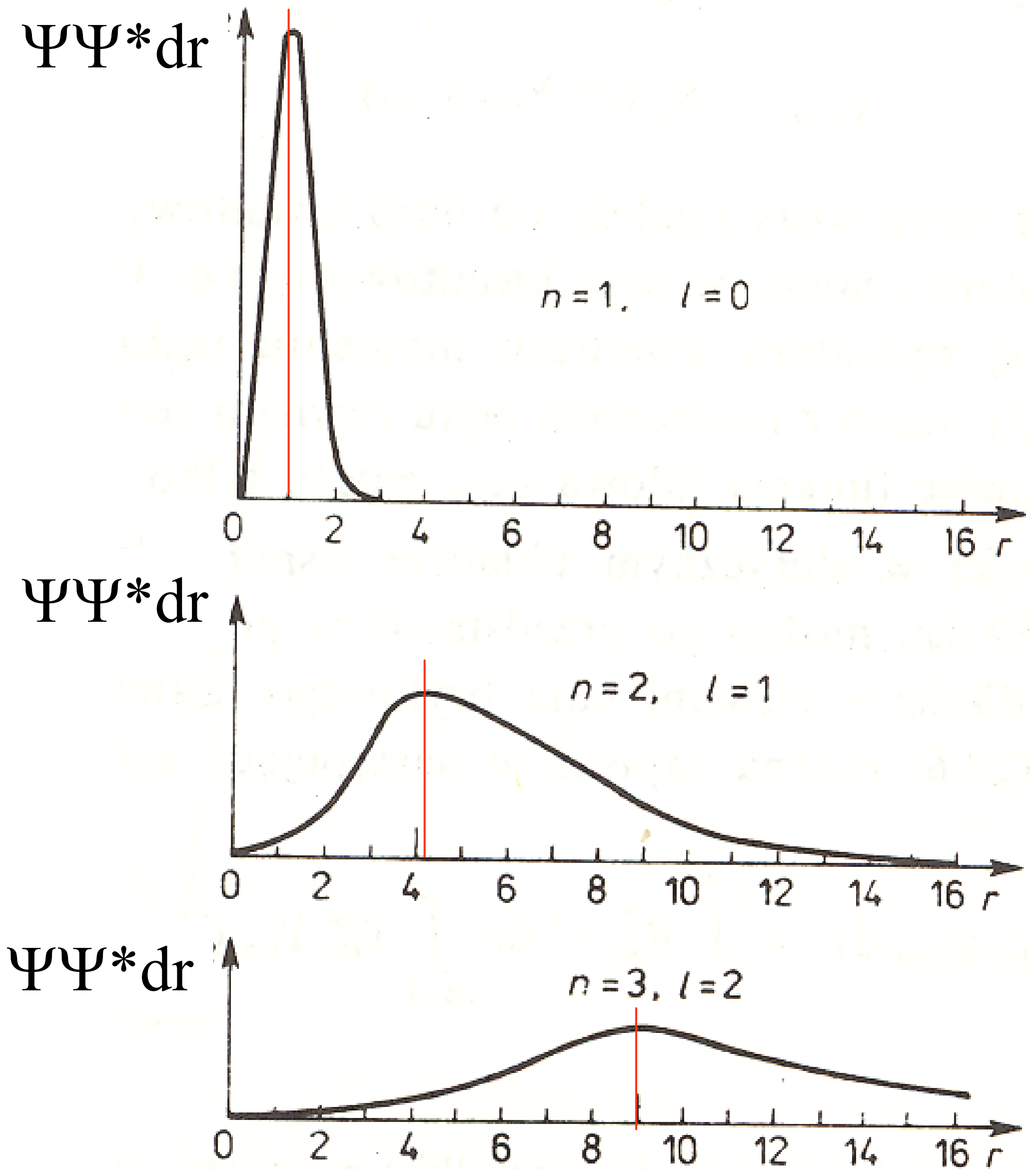
krotność degeneracji stanu energii E_n wynosi n^2

Lokalizacja elektronu w atomie wodoru o różnych energiach

(dla n =1,2,3)

i pędach

(l=0,1,2)



Zakaz Pauliego

Stan (*m.in.energetyczny*) elektronu w atomie opisują więc
4 liczby kwantowe:

n – główna liczba kwantowa (n=0, 1, 2, ...)

l – azymutalna (orbitalna) liczba kwantowa (0, 1, 2, ..., n-1)

m – magnetyczna liczba kwantowa (-*l*,..,-1, 0, 1, ..., *l*)

s – spinowa liczba kwantowa (- ½, +½)

Energia elektronu w atomie najsilniej zależy od liczby n
słabiej kolejno od *l*, od m i od s

Wnioski:
- każdy stan energetyczny kwantowy jest n razy zdegenerowany.
-stan podstawowy nie jest zdegenerowany

Energia	Ψ_{nlm}	Liczby kwantowe			
		n	l	m	
E_1 , $n^2=1$	Ψ_{100}	1	0	0	Stan podstawowy
E_2 , $n^2=4$	Ψ_{200} Ψ_{21-1} Ψ_{210} Ψ_{211}	2 2 2 2	0 1 1 1	0 -1 0 1	Stan wzbudzony czterokrotnie zdegenerowany
E_3 , $n^2=9$	Ψ_{300} Ψ_{31-1} Ψ_{310} Ψ_{311} Ψ_{32-2} Ψ_{32-1} Ψ_{320} Ψ_{321} Ψ_{322}	3 3 3 3 3 3 3 3 3	0 1 1 1 2 2 2 2 2	0 -1 0 1 -2 -1 0 1 2	Stan wzbudzony dziewięciokrotnie zdegenerowany

Dla E>0 równanie ma rozwiązania dla dowolnej wartości E (*odpowiada to trajektorii otwartej elektronu – analogia do ruchu planety w polu centralnym, gdy* $E_c > 0$)

Dla E<0 równanie ma rozwiązania

1. tylko dla dyskretnych wartości E (*tj. wartości własnych*):

$$E_n = \left(-\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0{}^2 \hbar^2}\right)\frac{1}{n^2}$$

Rozwiązania (*funkcje własne równania*) mają trzy parametry:

$$\Psi = \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$$

n – główna liczba kwantowa

l – azymutalna liczba kwantowa

m – magnetyczna liczba kwantowa

Oznaczenia:

dla danej wartości głównej liczby kwantowej n (=1, 2, ...)

kolejne stany kwantowe o wartościach azymutalnej liczby kwantowej l oznacza się następująco:

stan (*elektron*) $l=0 \rightarrow s$

stan $l=1 \rightarrow p$

stan $l=2 \rightarrow d$

stan $l=3 \rightarrow f$ itd.

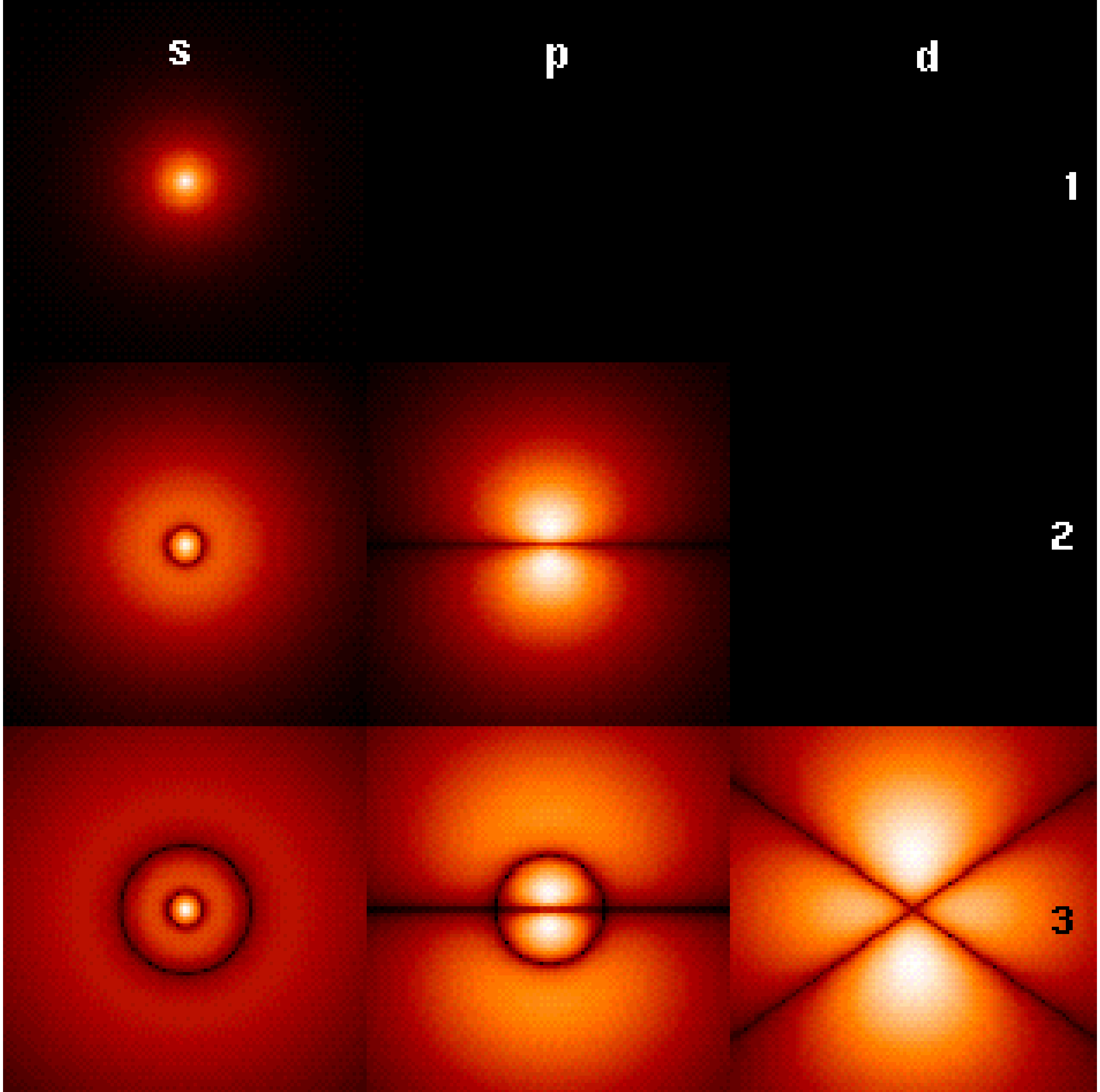
Ponieważ $l<n$, możliwe są stany:

1s (*stan podstawowy atomu wodoru*, $E_1 \cong 37$ eV)

2s, 2p

3s, 3p, 3d

4s, 4p, 4d, 4f, itd.


s
p
d
1
2
3

Przeniesienie elektronu ze stanu podstawowego do stanu o wyższej energii (*t.zw. stanu wzbudzonego*) wymaga dostarczenia energii z zewnątrz :

np. *przez podgrzanie ciała*

przez zderzenia z innymi elektronami

przez naświetlenie (zderzenie) z fotonami o energii

$h\nu$ *odpowiadającej różnicy energii między stanami:*

$$h\nu = E_{n\ wzb} - E_{n\ pod}$$

Reguła wyboru:

możliwe są tylko takie przejścia , dla których $\Delta l = \pm 1$

$\rightarrow$ widmo absorpcji wodoru: $1s \rightarrow np$

Wzbudzony atom po pewnym czasie wraca do stanu postawowego i oddaje nadmiar energii w postaci kwantu promieniowania $h\nu$

uwzględniając regułę wyboru,

możliwa jest emisja promieniowania

przez wzbudzony wodór:

np → 1s (*n*= 2,3...)

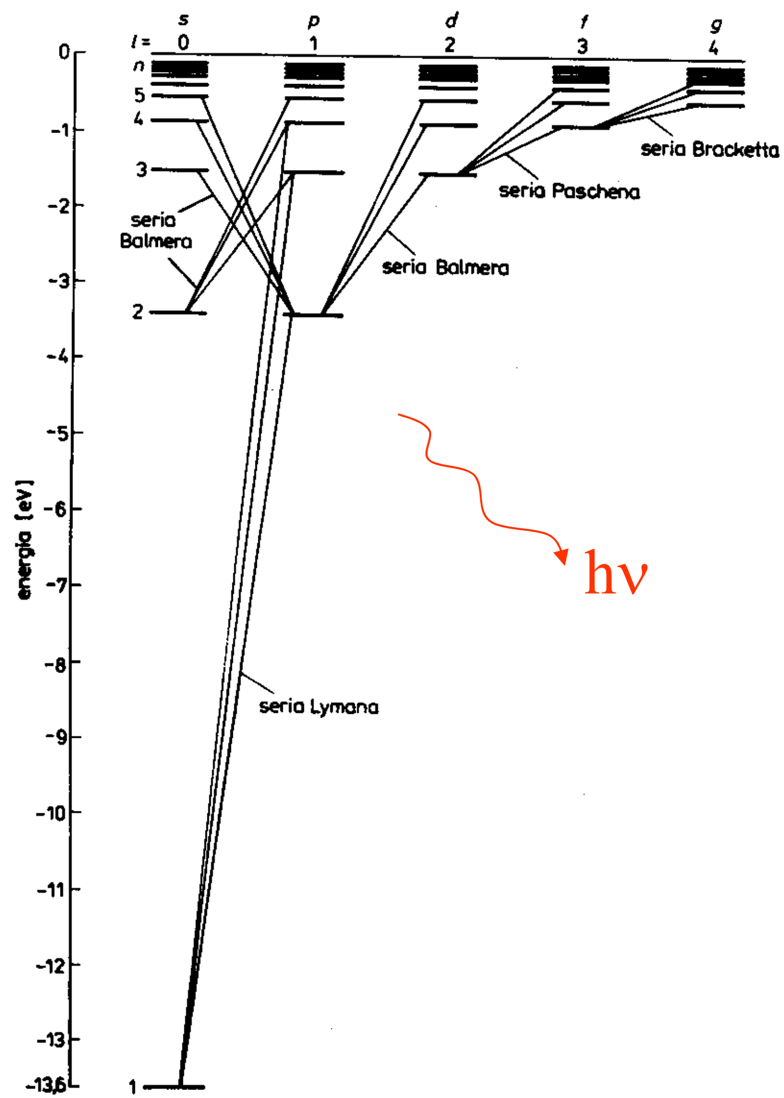
- seria Lymana

ns → 2p, nd → 2p, np → 2s

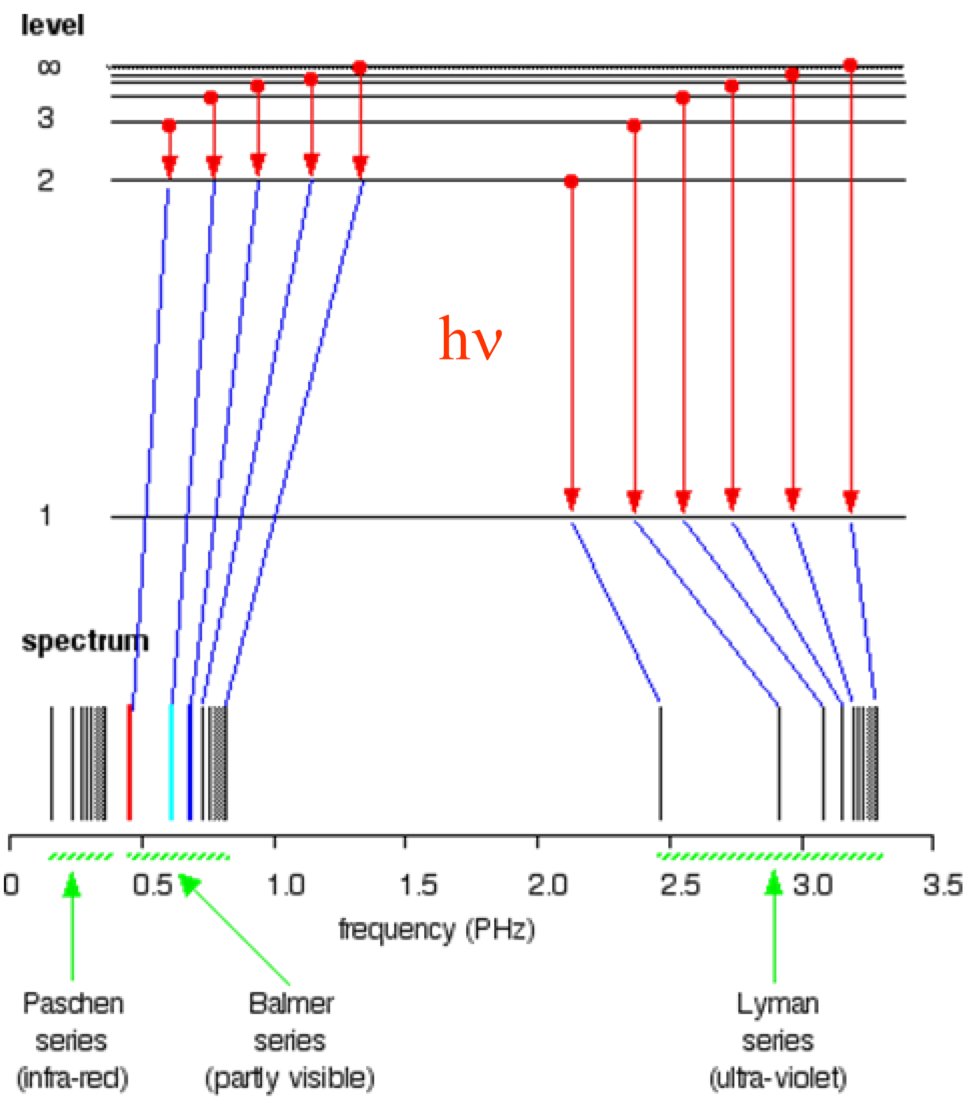
- seria Balmera (*n*= 3,4...)

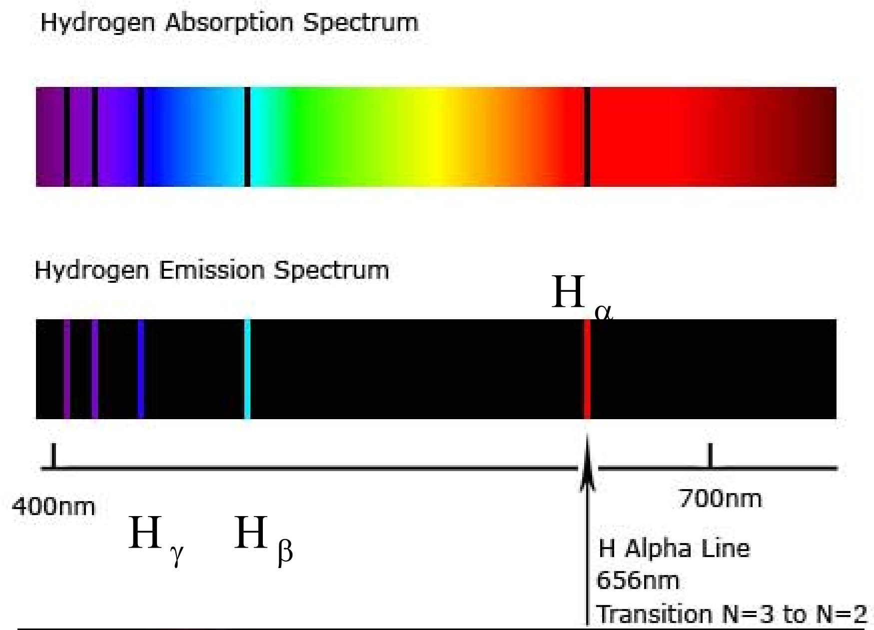
nf→ 3d, (*n*= 4,5...)

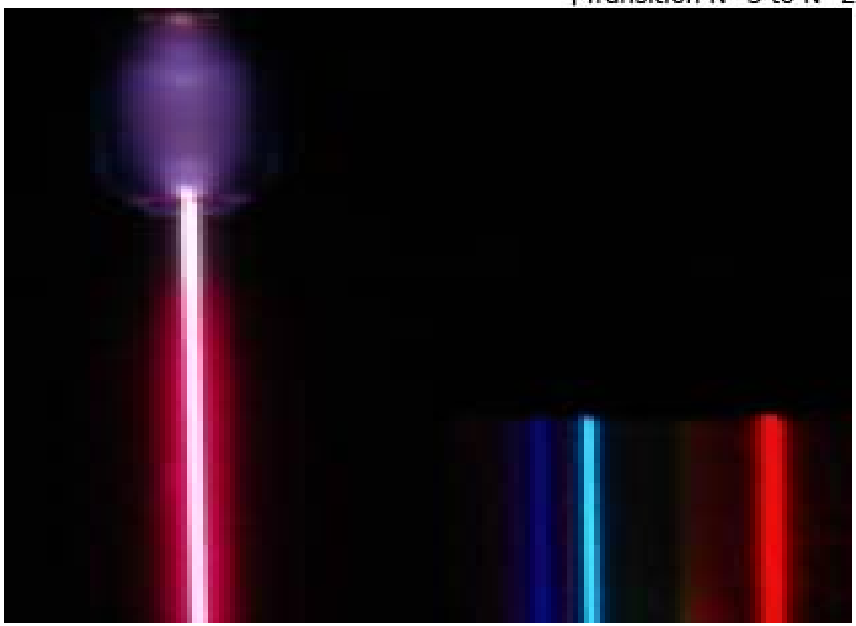
- seria Paschena



Widma atomu wodoru







Struktura subtelna widm - spin

Linie widmowe multipletowe: dublety, triplety, kwartety, itp.

= rozszczepienie poziomów energetycznych

⇩

elektron wykazuje 2 stany energetyczne własne

(*niezwiązane z położeniem w przestrzeni*)

elektron posiada dodatkową własność (*obok masy i ładunku*):
dwuwartościowy spin

Uwaga:

Spin posiadają także inne cząstki elementarne, protony, neutrony, fotony, (*jednak nie wszystkie, np. mezony nie*)