

## **XIII Równanie Schrödingera dla atomu wodoru; liczby kwantowe. Widma metali alkalicznych.**

### **Równanie Schrödingera dla atomu wodoru**

Atom jednoelektronowy jest najprostszym układem związanym występującym w przyrodzie. Rozwiązanie równania Schrödingera dla atomu wodoru umożliwia wyznaczenie energii jego stanów stacjonarnych.

Atom wodoru składa się z protonu o masie  $M$  i elektronu o masie  $m$ , którego potencjał wynosi

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad \text{Równanie Schrödingera dla atomu wodoru ma postać:}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

Klasyczne wyrażenie na energię ciała w polu sił centralnych możemy zapisać w postaci:

$$E = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

Zgodnie z zasadą odpowiedniości, stosowany operator energii wynosi (w układzie sferycznym):

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Energia zależy od kątów  $\theta$  i  $\varphi$  tylko poprzez  $\hat{L}^2$ , więc stosując podstawienie na funkcje własne :

$$\Psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

część radialna równania Schrödingera przyjmuje postać

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \cdot R_{nl}(r) = E \cdot R_{nl}(r)$$

Pierwsze trzy funkcje radialne mają postać :

$$R_{10}(r) \propto e^{-r/a_0}$$

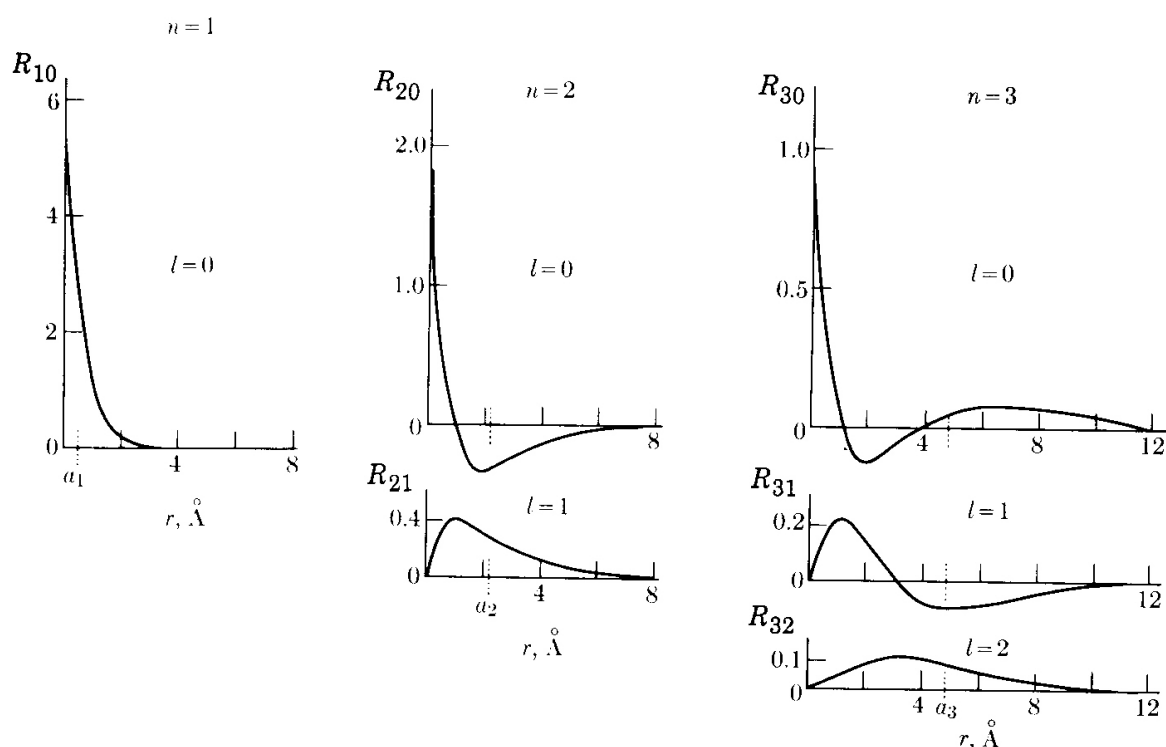
$$R_{20}(r) \propto \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{21}(r) \propto r \cdot e^{-r/2a_0}$$

gdzie  $a_0$  jest promieniem pierwszej orbity Bohra ( $a_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$ )  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  są to funkcje kuliste zdefiniowane dla operatora kwadratu momentu pędu.

Ostatecznie więc rozwiązania równania Schrödingera atomu wodoru opisane są trzema liczbami kwantowymi  $n, l, m_l$ .

Przebieg funkcji radialnej  $R$  atomu wodoru dla niektórych  $n$  i  $l$  pokazano na rysunku:



Rys. Część radialna funkcji falowych dla atomu wodoru ( $n = 1, 2, 3$ ).

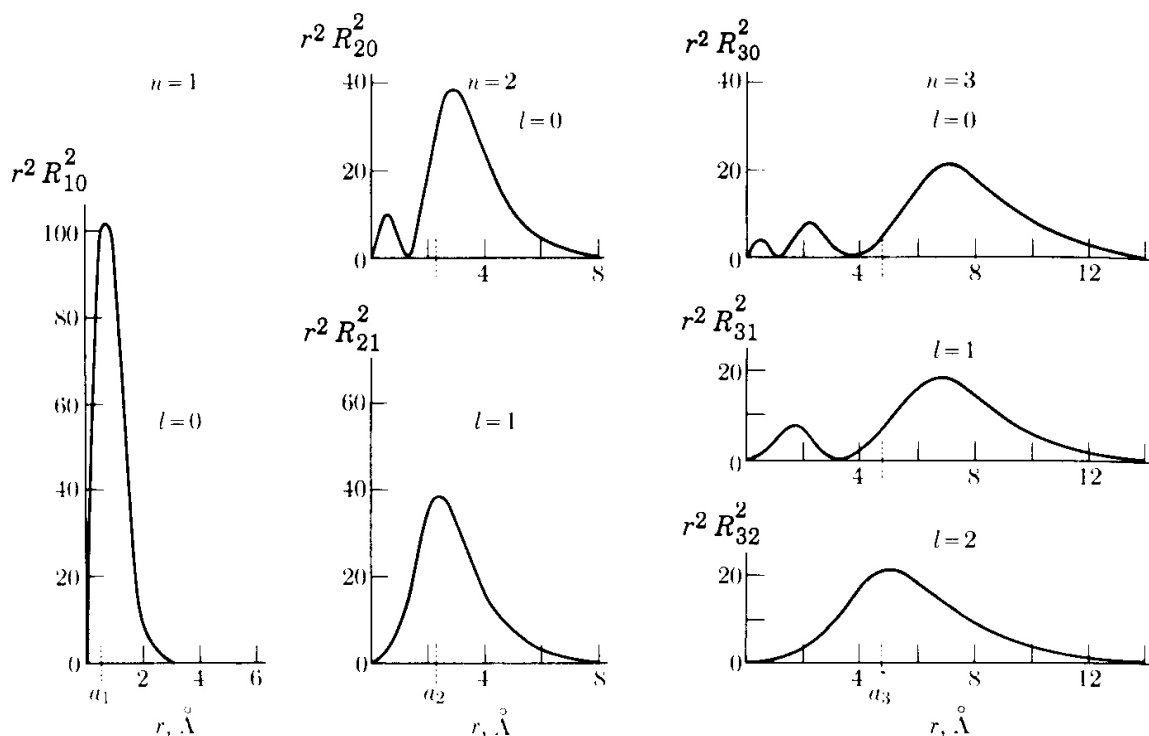
Widać, że dla dużych  $r$  wszystkie funkcje wykładniczo zmierzają do zera. Charakteryzują się one ponadto pewną liczbą miejsc zerowych równą  $n-l-1$ , którym na modelu przestrzennym odpowiadają sferyczne powierzchnie węzłowe.

Funkcja kątów również charakteryzuje się pewną liczbą powierzchni węzłowych, które w tym przypadku przechodzą przez początek układu, a ich liczba jest równa  $l$ . Tak więc ostatecznie liczba powierzchni węzłowych funkcji  $\Psi$  jest równa  $n-l-1+l=n-l$ .

Sens fizyczny funkcji falowej  $\Psi$  tkwi w tym, że  $\Psi\Psi^*$  określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie  $x$ . W odniesieniu do atomu wodoru prawdopodobieństwo  $d\omega$  znalezienia elektronu w elemencie objętości  $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$  jest równe:

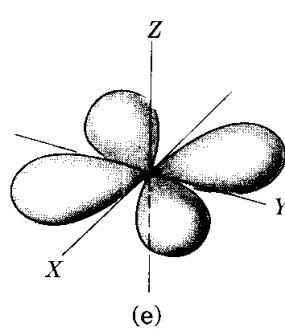
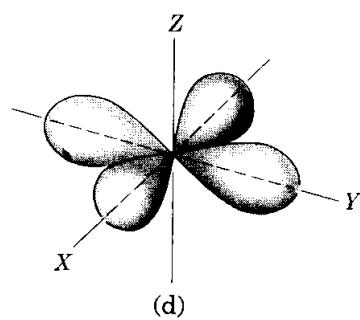
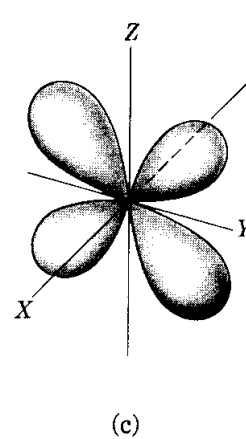
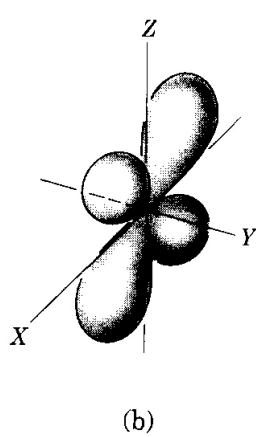
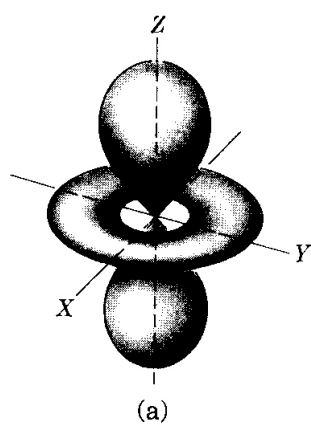
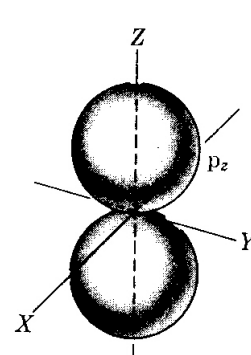
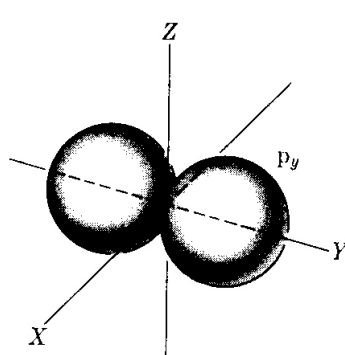
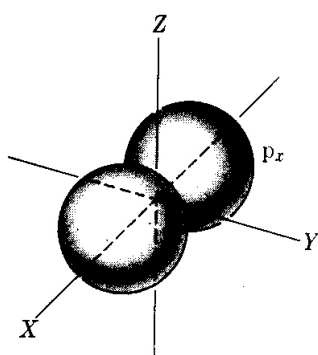
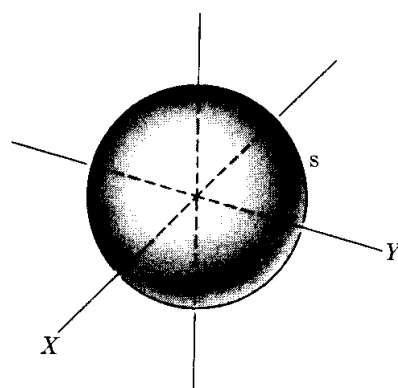
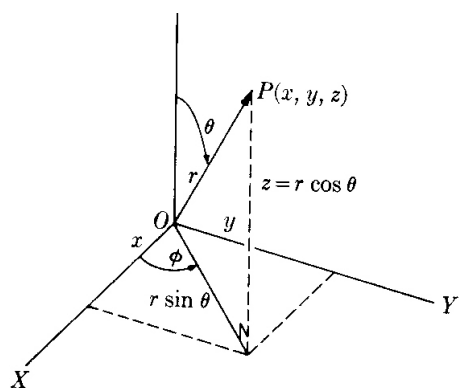
$$d\omega = \Psi\Psi^* d\tau = R R^* r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr.$$

Przebieg funkcji  $R R^*(r)$  ilustruje zależność gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w odległości  $r$  od jądra.



Rys. Część radialna rozkładów gęstości prawdopodobieństwa dla atomu wodoru ( $n = 1, 2, 3$ )

Z równania Schrödingera wynika, że w kwantowo-mechanicznym obrazie struktury atomu wodoru orbitom bohrowskim odpowiadają maksymalne wartości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu. Natomiast istotna różnica pomiędzy kwantowo-mechanicznym obrazem struktury atomu wodoru a modelem Bohra-Sommerfelda polega na tym, że pierwszy z nich podaje określony rozkład prawdopodobieństwa znalezienia elektronu, które zeruje się jedynie na powierzchniach węzłowych, podczas gdy model Bohra określa ściśle zdefiniowane orbity elektronowe. O tak dokładnie określonych orbitach elektronowych na gruncie mechaniki kwantowej mówić nie możemy. Elektron wyobrażamy sobie w postaci rozmytej chmury, określonej przez gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu, o kształcie zależnym od liczb kwantowych opisujących dany stan atomu.



Rys. Część kątowa funkcji falowych dla stanów s, p i d

## **Liczby kwantowe**

Chociaż wartości własne dla atomu jednoelektronowego zależą tylko od liczby kwantowej  $n$ , to jednak funkcje własne zależą od trzech liczb kwantowych  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ . **Fakt występowania trzech liczb kwantowych jest konsekwencją faktu, że niezależne od czasu równanie Schrödingera zawiera trzy zmienne niezależne; na każdą współrzędną przestrzenną przypada jedna liczba.**

Ze względu na rolę, jaką liczba  $n$  odgrywa w określeniu całkowitej energii atomu, jest ona nazwana **główną liczbą kwantową**. Ponieważ orbitalny moment pędu zależy od  $l$ , liczbę tę nazywa się **orbitalną liczbą kwantową**, natomiast energia atomu w zewnętrznym polu magnetycznym zależy od  $m_l$ , więc liczbę tę nazwaną **magnetyczną liczbą kwantową**. Przyjmują one wartości:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\m_l &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l\end{aligned}$$

Dla danej wartości  $n$  istnieje na ogół kilka różnych możliwych wartości  $l$  oraz  $m_l$ , co pociąga za sobą istnienie kilku funkcji własnych dla tej samej wartości własnej  $E_n$ . Zjawisko takie nosi nazwę **degeneracji**, a o funkcjach mówi się, że są zdegenerowane. Ilość zdegenerowanych funkcji własnych, odpowiadających określonej wartości własnej  $E_n$ :

- 1) dla każdej wartości  $n$  istnieje  $n$  dopuszczalnych wartości  $l$ ,
- 2) dla każdej wartości  $l$  istnieje  $2l+1$  dopuszczalnych wartości  $m_l$ ,
- 3) dla każdej wartości  $n$  istnieje w sumie  $n^2$  zdegenerowanych funkcji własnych, co wynika z faktu, że

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

Jeśli atom znajdzie się w zewnętrznym polu magnetycznym, to jego energia całkowita będzie zależeć od orientacji przestrzennej, którą określa liczba kwantowa  $m_l$ . Zatem, w zewnętrznym polu magnetycznym degeneracja ze względu na  $m_l$  znika i atom ma różne poziomy energetyczne dla różnych wartości  $m_l$ .

## **Widma metali alkalicznych.**

Atomy metali alkalicznych składają się z rdzenia przypominającego atom obojętnego chemicznie gazu szlachetnego i pojedynczego elektronu w podpowłoce zewnętrznej. Analiza liniowego widma optycznego atomu metalu alkalicznego na podstawie analizy stanów wzbudzonych tego atomu jest dość prosta, ponieważ stany te można w pełni opisać rozpatrując pojedynczy elektron, tzw. **elektron optycznie czynny**, i pomijając zapełnione podpowłoki rdzenia.

Zauważono, że ogólny charakter widma absorpcyjnego par metali alkalicznych przypomina prawidłowości charakteryzujące poszczególne serie wodorowe. Wkrótce także i w emisyjnych widmach tych pierwiastków wyodrębniono podobne serie linii widmowych, chociaż struktura seryjna tych widm nie jest tak od razu widoczna, gdyż serie te częściowo na siebie zachodzą.

Ze względu na pewne specyficzne cechy poszczególnych serii widmowych alkaliów, dla czterech najmocniejszych z nich przyjęły się nazwy: **seria główna („principal” – „p”), seria rozmyta („diffuse” – „d”), seria ostra („sharp” – „s”), seria fundamentalna („fundamental” – „f”)**. Seria główna obejmuje linie spektralne, które w niskich temperaturach są jedynymi liniami występującymi w widmie absorpcyjnym każdego z omawianych pierwiastków, z czego można od razu wnosić, że są one związane ze stanami podstawowymi tych pierwiastków (są to linie rezonansowe); nazwy „ostra” i „rozmyta” nawiązują do zaobserwowanego charakteru linii należących do każdej z tych serii; natomiast „fundamentalna” jest najmniej uzasadniona, a może być nawet myląca, gdyż w rzeczywistości serii tej nie można przypisać jakiegось podstawowego znaczenia.

Badając szczegółowo prawidłowości rozłożenia linii widmowych w czterech wymienionych seriach metali alkalicznych Rydberg wykazał, że liczby falowe tych linii podlegają tej samej zasadzie kombinacji, co w wodorze:

$$\sigma = T_1 - T_2$$

gdzie termy wyrażają się wzorem:

$$T_n = -\frac{E_n}{h} = \frac{R'}{(n \mp \alpha)^2}$$

$$R' = R \cdot 2\pi c = 2.07 \cdot 10^{16} \frac{1}{s}$$

$R$  – stała Rydberga!

$n$  jest główną liczbą kwantową, a parametr  $\alpha$  **jest tzw. defektem kwantowym**. Dla sodu  $\alpha$  wynosi

$$(s) \ 1.35 \qquad (p) \ 0.87 \qquad (d) \ 0.01 \qquad (f) \ 0.00$$

Dla każdej wartości  $n$  odchylenia wartości termów alkaliów od odpowiednich termów wodorowych (a więc i wartości defektu kwantowego) rosną w miarę wzrostu  $Z$ , a dla ustalonego pierwiastka maleją w kolejności:  $\Delta_S, \Delta_P, \Delta_D, \Delta_F$ .

Ponieważ za wzbudzenie czy jonizację atomu odpowiedzialny jest na ogół tylko jeden elektron zewnętrzny, więc pod tym względem istnieje ścisła analogia do sytuacji w atomie wodoru. Jednak zewnętrzny elektron atomu alkalicznego znajduje się nie w prostym kulombowskim polu jądra, ale w polu wywołanym przez jądro o ładunku  $Z$  i wewnętrzne zamknięte powłoki elektronowe ( $Z-1$ ), które ekranują pole jądra od elektronu zewnętrznego. Okazuje się, że do takiego układu składającego się z rdzenia i elektronu optycznego daje się zastosować model zbliżony do modelu atomu wodoru.

Ze znalezionych doświadczalnie wzorów wynika, że termy atomów metali alkalicznych o danej wartości  $n$  są rozszczepione, a różnice energii między składowymi każdego termu zależą od wartości defektów kwantowych. Ponieważ jednak rozszczepienia te są tak znaczne, że nie można ich tłumaczyć efektami relatywistycznymi, więc najwidoczniej spowodowane są one oddziaływaniem elektronu optycznego z elektronami wewnętrznymi.

Rozpatrzmy dwa skrajne przypadki (*materiał nadobowiązkowy*)

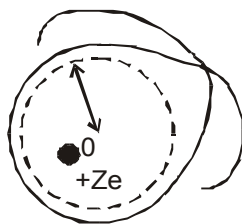
## 1. Orbity zanurzające się<sup>(\*)</sup>

Jeżeli elektron optyczny charakteryzuje się małą wartością  $k$ , to część tej orbity przypadnie na obszar zajęty przez elektrony wewnętrzne atomu. Możemy przyjąć, że w tym czasie, gdy elektron przebywa na zewnętrznej części orbity zanurzającej się porusza się będzie pod wpływem kulombowskiej siły  $-e^2/r^2$ , a więc jego orbitą będzie elipsa (tak jak w przypadku wodoru). Z chwilą jednak, gdy elektron znajdzie się wewnątrz rdzenia, działać nań będzie siła znacznie większa. Spowoduje to silniejsze przyciąganie jądro-elektron i zakrzywienie toru elektronu w kierunku ku jądro. W rezultacie orbita elektronu optycznego nie będzie krzywą zamkniętą, ale będzie miała kształt rozety.

Dzięki temu, że przez pewien czas na elektron optyczny działa ładunek większy od  $+e$ , średnia energia elektronu poruszającego się po orbicie zanurzającej się będzie mniejsza od energii elektronu na orbicie nie zniekształconej, a zatem poziom energetyczny takiego układu w stosunku do poziomu wodorowego powinien być przesunięty ku dołowi. Wielkość tego przesunięcia będzie tym większa im elektron bardziej zbliży się do jądra, a więc im elipsa jest bardziej wydłużona; największe odstępstwo od termów wodorowych wystąpi więc wówczas, gdy kwantowa liczba azymutalna elektronu optycznego  $k=1$ .

Uwzględnienie oddziaływania elektronu optycznego z elektronami wewnętrznymi atomu pozwala wyjaśnić nie tylko rozszczepienie termu o danym  $n$  na szereg składowych, ale także wzrost wartości tego rozszczepienia ze wzrostem  $Z$ . Im więcej bowiem elektronów zawiera rdzeń atomu, tym większe różnice energii w punkcie przyjądrowym i odjądrowym może osiągnąć elektron poruszający się po takiej orbicie.

## 2. Orbity niezanurzające się<sup>(\*)</sup>



Z dokładnego porównania wartości termów alkaliów z wartościami odpowiednich termów wodorowych wynika, że istnieją między nimi pewne niewielkie nawet różnice w tych wypadkach, gdy elektrony poruszają się po orbitach kołowych ( $n=k$ ), lub bardzo do nich zbliżonych. Ponieważ orbity tego typu na pewno znajdują się na zewnątrz rdzenia, więc efektu tego nie da się wytłumaczyć przenikaniem elektronu optycznego w głąb atomu.

Istnieje jednak jeszcze inny typ oddziaływania elektronu optycznego z rdzeniem, którego dotąd nie uwzględnialiśmy. Otóż nawet w przypadku, gdy elektron znajduje się na zewnątrz rdzenia, pole elektrostatyczne działające nań nie jest czysto kulombowskie, gdyż sam ten elektron powoduje polaryzację rdzenia. Dzieje się to w ten sposób, że zewnętrzny elektron odpycha od siebie ujemnie naładowaną chmurę elektronów wewnętrznych atomu, a równocześnie przyciąga dodatnio naładowane jądro, na skutek czego jądro i środek ciężkości elektronów wewnętrznych przesuwają się względem siebie. W tej sytuacji pole pochodzące od rdzenia nie można więc uważać za pole wywołane jedynie ładunkiem punktowym, gdyż w rdzeniu powstaje indukowany dipol elektryczny. Pole tego dipola ma symetrię osiową, która zniekształca sferyczną symetrię pola wywołanego rdzeniem nieodkształconym. Przy obliczaniu więc energii oddziaływania elektronu optycznego z polem rdzenia można traktować to pole jako rezultat nałożenia się dwu pól. Rozwiązanie mechanicznego problemu

ruchu elektronu w takim polu przy założeniu, że pole osiowe jest znacznie słabsze od kulombowskiego, wykazuje, że podobnie jak w przypadku omawianych poprzednio orbit zanurzających się torem elektronu optycznego jest elipsa wykonująca ruch precesyjny w swojej płaszczyźnie. Prędkość kątowna tej precesji jest tym większa, im większa jest wartość azymutalnej liczby kwantowej  $k$ .

Aby znaleźć widmo energetyczne stacjonarnych stanów atomów metali alkalicznych można posłużyć się równaniem Schrödingera, w którym energia potencjalna dana będzie wzorem:

$$V(r) = -\frac{ke^2}{r} - C \frac{e^2}{r^2}$$

gdzie **C jest stałą posiadającą wymiar długości i charakteryzującą wielkość dipolowego momentu rdzenia.**

Zamiast  $l$  wstawiamy  $l'$ :

$$l' = l - C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$$

Dzięki takiemu podstawieniu możemy skorzystać z rozwiązania części radialnej równania wodorowego, w którym zamiast  $l$  należy wstawić  $l'$ . Otrzymamy więc:

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 (n_r + l' + 1)^2} = \frac{Rhc}{n^{*2}}$$

Ze wzoru definiującego liczbę  $l'$  widać, że jest ona na ogół liczbą ułamkową. Powoduje to, że w wyrażeniu na energię stacjonarnego stanu atomu o jednym elektronie walencyjnym zamiast całkowitej liczby kwantowej:  $n = n_r + l + 1$ , występuje liczba niecałkowita:

$$n^* = n_r + l' + 1,$$

która nazywana jest **efektywną liczbą kwantową**. Można tę liczbę wyrazić za pomocą głównej liczby kwantowej  $n$ , mianowicie:

$$n^* = n - C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$$

Porównując wzór na energię z empirycznym wyrażeniem dla termu widzimy, że  $n^* = n - \alpha$ . Mamy więc ostatecznie:

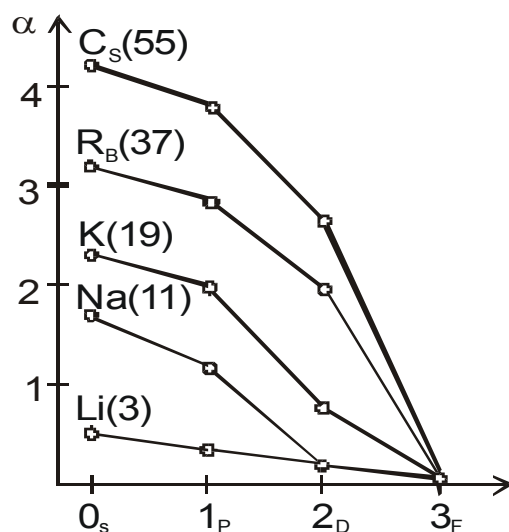
$$E = -\frac{Rhc}{n^{*2}} = -\frac{Rhc}{(n - \alpha)^2}$$

$$\alpha = C \frac{me^2}{\hbar^2(l + \frac{1}{2})}$$

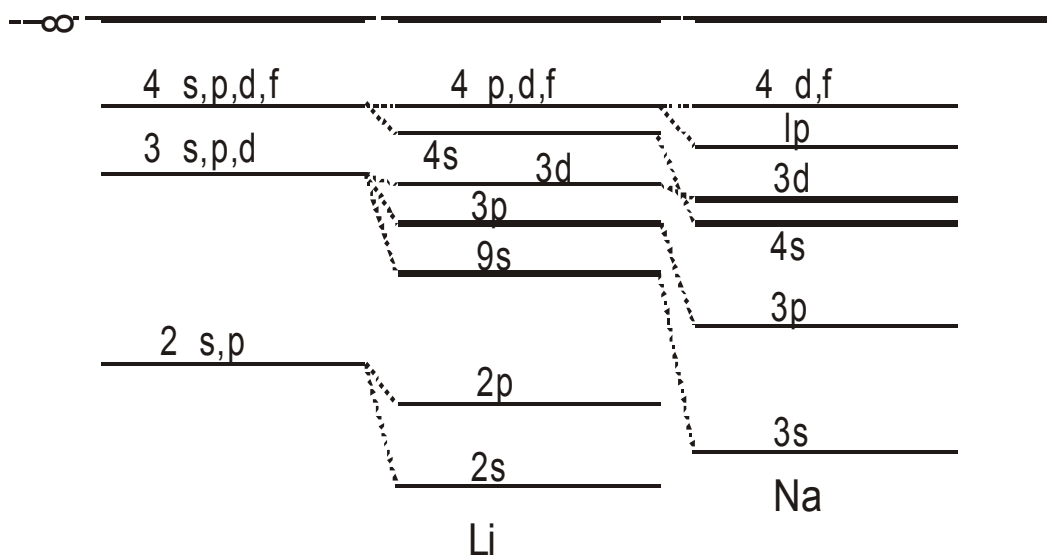
Ponieważ  $\alpha$  zależy od  $l$ , więc poziomy energetyczne atomów metali alkalicznych o tej samej głównej liczbie kwantowej  $n$ , ale różnych wartościach  $l$  są – zgodnie z doświadczeniem – rozszczerzone. Każdej wartości liczby  $n$  odpowiada tyle różnych stanów kwantowych (tyle różnych termów) ile różnych wartości przyjmuje liczba kwantowa  $l$ , przy czym energia każdego z tych stanów jest tym mniejsza (termy leżą tym niżej), im mniejsza jest wartość liczby  $l$  elektronu optycznego. W powyższych wzorach zawarta jest także zależność  $\alpha$  i  $E_{n,l}$



od liczby atomowej  $Z$  danego atomu. Mianowicie ze wzrostem  $Z$  rośnie wartość stałej  $C$  odpowiedzialnej za moment dipolowy rdzenia, wobec czego defekt kwantowy rośnie, a energia danego termu – maleje (term przesuwa się ku dołowi).



Dla porównania stosunków energetycznych między termami wodorowymi i termami atomów metali alkalicznych, na rysunku zostały zestawione diagramy poziomów energetycznych H, Li i Na otrzymane na podstawie danych doświadczalnych, przy czym poziomy odpowiadające stanom podstawowym jonów  $H^+$ ,  $Li^+$  i  $Na^+$  narysowane zostały na tej samej wysokości.



Przechodząc od H do Li i Na widzimy, że rozszczepienie poziomów energetycznych odpowiadających tym samym wartościom  $n$  i różnym  $l$  stopniowo wzrasta, a równocześnie całość przesuwa się ku dołowi (całkowita energia maleje).

Termy atomów metali alkalicznych można także zapisać w nieco innej postaci niż to przedstawia wzór  $T = \frac{R}{(n-\alpha)^2}$ , który otrzymuje się w ten sposób, że do głównej liczby kwantowej zwykłego termu wodorowego wprowadza się pewną poprawkę. Mianowicie biorąc pod uwagę, że optyczny elektron atomu metali alkalicznych porusza się w polu jądra o ładunku  $+Ze$  zaburzonym pozostałymi elektronami, można poprawki odpowiedzialne za różnice między termami atomów alkaliów a wodorowymi odnieść do ładunku jądra wprowadzając do termu wodorowego tzw. **efektywny ładunek jądra** określony wzorem:

$$Z^*e = (Z - \delta)e$$

We wzorze tym  $Z$  jest liczbą atomową danego pierwiastka, a  $\delta$  nosi nazwę **stałej ekranowania**, gdyż wskazuje ona w jakim stopniu działanie ładunku jądra na elektron optyczny zostaje skompensowane przez pozostałe elektrony.

A zatem na termy alkaliów otrzymujemy wzór:

$$T_n = \frac{R(Z - \delta)^2}{n^2} = \frac{RZ^{*2}}{n^2}$$

gdzie  $n$  jest główną liczbą kwantową. Tak wprowadzona poprawka do termów wodorowych ma bardziej określony sens fizyczny, gdyż efektywny ładunek jądra  $Z^*e$  oznacza po prostu ładunek faktycznie działający na elektron optyczny.

### Widmo dla sodu

