



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Fizyka II dla Elektrotechniki, lato 2011

1



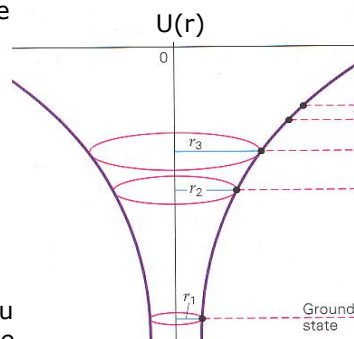
## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Trójwymiarowa studnia potencjału atomu wodoru jest bardziej złożona niż studnie dyskutowane wcześniej np. prostokątna studnia. Energia potencjalna  $U(r)$  jest wynikiem oddziaływania kulombowskiego pomiędzy pojedynczym elektronem i protonem w jądrze

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

Energia potencjalna jest funkcją odległości  $r$  od jądra. Jest to pole centralne.

Rozwiązując równanie Schrödingera dla atomu wodoru, otrzymuje się wartości energii zgodne z wynikami modelu Bohra.



$$r_n = 0.0529 \times n^2 \text{ [nm]}$$

$$E_n = -13.6/n^2 \text{ [eV]}$$

Fizyka II dla Elektrotechniki, lato 2011

2



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Zmiany energii spowodowane emisją i absorpcją światła oraz długości fali serii Balmera, Paschena, Lymana, będą prawidłowo opisane przez takie same wyrażenia jak w modelu Bohra.

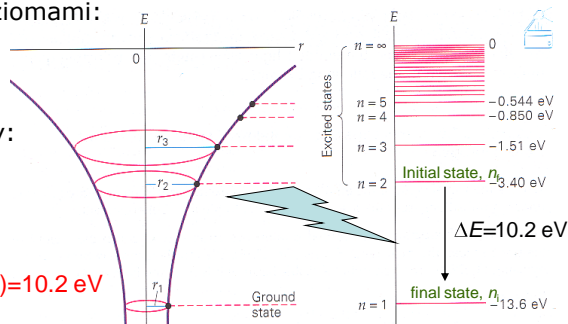
Różnica energii pomiędzy poziomami:

$$\Delta E = 13.6(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$$

Przykład, przejście pomiędzy:

$n_i = 2$  i  $n_f = 1$  (jak na rysunku)

$$\Delta E = 13.6(1/n_f^2 - 1/n_i^2) = 13.6(1/1^2 - 1/2^2) = 10.2 \text{ eV}$$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

W fizyce klasycznej siła centralna ma ważną własność:

Moment siły centralnej względem centrum wynosi zero, stąd moment pędu nie zmienia się w czasie.

Spodziewamy się, że w mechanice kwantowej We expect that in quantum mechanics, **moment pędu też będzie zachowany.**

Równanie Schrödingera dla takiego potencjału ma postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Aby rozwiązać to równanie trzeba przejść z układu kartezjańskiego współrzędnych  $(x, y, z)$  do układu sferycznego  $(r, \theta, \phi)$  gdzie  $\theta$  jest kątem biegunowym i odpowiada szerokości geograficznej a  $\phi$  jest kątem azymutalnym i odpowiada długości.



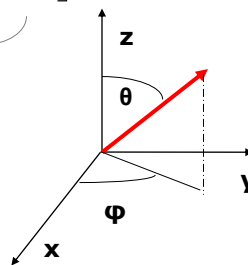
## Atom wodoru w mechanice kwantowej

We współrzędnych sferycznych równanie Schrödingera przyjmuje bardzo złożoną postać (!):

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

Laplasjan we współrzędnych sferycznych

To złożone równanie różniczkowe można sprowadzić do układu równań jednowymiarowych w zmiennych  $\theta$  i  $\varphi$ , który można rozwiązać bezpośrednio bez wprowadzania potencjału kulombowskiego, który nie zależy od orientacji.



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Stosujemy metodę separacji zmiennych:

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

proponowane rozwiązanie

Funkcję  $R(r)$  nazywamy **radialną funkcją falową** a  $Y(\theta, \varphi)$  jest znana jako **harmonika sferyczna**.

Dalej można rozdzielić  $\theta$  i  $\varphi$  zakładając:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Ostatecznie należy rozwiązać trzy równania:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \lambda \frac{R(r)}{r^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{}} R(r) = ER(r)$$

zwyczajne równanie różniczkowe (równanie własne) dla funkcji radialnej  $R(r)$  z wartością własną energii  $E$

$$\lambda = -\ell(\ell + 1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} - m_\ell^2 \Theta(\theta) = \lambda \Theta(\theta) \\ \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_\ell^2 \Phi(\varphi) \end{array} \right.$$

$m_\ell^2$  i  $\lambda$  są stałymi „separacji” związanymi z liczbami kwantowymi



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Liczby kwantowe dla atomu wodoru

Mimo, że energie mogą być opisane jedną liczbą kwantową  $n$ , funkcje falowe opisujące te stany wymagają **trzech liczb kwantowych**, odpowiadając trzem wymiarom przestrzeni, w której elektron się porusza.

Zestaw trzech liczb kwantowych ( $n, \ell, m_\ell$ ) identyfikuje funkcje falowe określonych stanów kwantowych.



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Rozwiązanie równań na $R(r)$ , $\Theta(\theta)$ , $\Phi(\varphi)$

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_l^2\Phi(\varphi)$$

Można sprawdzić przez różniczkowanie, że to najprostsze z trzech równań ma rozwiązanie szczególne:

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$

Trzeba uwzględnić w sposób jawny wymaganie aby funkcje własne były jednoznaczne czyli aby:

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

Jest to spełnione gdy:

$$e^{im_l 0} = e^{im_l 2\pi}$$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Po rozpisaniu warunku:  $e^{im_l 0} = e^{im_l 2\pi}$

otrzymujemy:  $1 = \cos(m_l 2\pi) + i \sin(m_l 2\pi)$

Warunek ten jest spełniony tylko wówczas, gdy:

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Liczba kwantowa  $m_l$  może być tylko liczbą całkowitą i jest stosowana jako wskaźnik identyfikujący określoną postać dopuszczalnego rozwiązania:

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Rozwiązanie równania na $\Theta(\theta)$

$$\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} - m_l^2\Theta(\theta) = \lambda\Theta(\theta)$$

$$\lambda = -\ell(\ell+1)$$

Poprawne fizycznie (pozostające wszędzie skończone) rozwiązania powyższego równania otrzymuje się tylko wówczas gdy stała  $\ell$  równa jest jednej z liczb całkowitych:

$$\ell = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3, \dots$$

Dopuszczalne fizycznie rozwiązania można zapisać w postaci:

$$\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta) = \sin^{|m_\ell|} \theta F_{\ell, |m_\ell|}(\cos\theta)$$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Liczba kwantowa  $n$ , nazywana **główną liczbą kwantową** pojawia się w wyrażeniu na energię układu.

Liczba kwantowa  $\ell$ , nazywana **orbitalną liczbą kwantową**, jest miarą wielkości momentu pędu związanego ze stanem kwantowym.

Liczba kwantowa  $m_\ell$ , nazywana **magnetyczną liczbą kwantową**, jest związana z orientacją w przestrzeni wektora momentu pędu. Jeżeli atom znajduje się w zewnętrznym polu magnetycznym, to jego energia zależy od tej liczby kwantowej.



## Liczby kwantowe

Z rozwiązywania równania Schrödingera dla atomu wodoru wynika, że istnieją **trzy liczby kwantowe**, odpowiadające trzem wymiarom przestrzeni, w której porusza się elektron.

Zestaw tych liczb ( $n, \ell, m_\ell$ ) definiuje funkcje falowe każdego konkretnego systemu kwantowo-mechanicznego.

Symbol	Nazwa	Dozwolone wartości
$n$	Główna liczba kwantowa	1,2,3...
$\ell$	Orbitalna liczba kwantowa	0,1,2,3,...,n-1
$m_\ell$	Magnetyczna liczba kwantowa	$-\ell, -(\ell-1), \dots, +(\ell-1), +\ell$

Istnieje również wewnętrzny moment pędu  $S$  (spin) i związane z nim magnetyczna  $m_s$  i spinowa liczba kwantowa  $s$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera - funkcje falowe dla atomu wodoru

#### Harmoniki sferyczne $Y_{\ell m}$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(i\varphi)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(2i\varphi)$$

#### Funkcje radialne $R_{n\ell}$

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a} \quad \text{stan podstawowy}$$

$$R_{20} = \frac{2}{(2a)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{(2a)^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$$

$$a \text{ promień Bohra} \quad a = \frac{4\pi\hbar^2}{m_e e^2}$$

Te funkcje nie mają sensu fizycznego. Szukamy gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu tj.

$$|\psi|^2$$

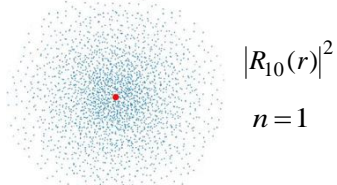


## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Model Bohra zakładający, że elektrony w atomie poruszają się po dobrze zdefiniowanych orbitach jak planety wokół Słońca **nie jest prawidłowy**.

„Obraz kropkowy” oddaje lepiej probabilistyczny charakter funkcji falowej i przedstawia atom wodoru w różnych stanach.

orbital 1s, objętościowa gęstość prawdopodobieństwa dla **stanu podstawowego** atomu wodoru



$$|R_{10}(r)|^2$$

$$n = 1$$

$|R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr$  = prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w obszarze o szerokości  $dr$  wokół punktów odległych o  $r$  od jądra

$|Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  = prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w obszarze  $d\theta d\varphi$  wokół położenia kąтового  $(\theta, \varphi)$



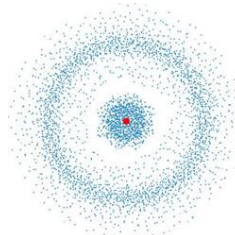
## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Stany atomu wodoru dla  $n=2$

Są cztery stany atomu wodoru dla  $n=2$ .

$n$	$\ell$	$m_\ell$
2	0	0
2	1	+1
2	1	0
2	1	-1

Wszystkie stany dla  $\ell=0$  mają sferycznie symetryczne funkcje falowe. Jeżeli  $\ell=0$ , moment pędu wynosi 0, co oznacza, że nie ma wyróżnionej osi symetrii dla gęstości prawdopodobieństwa



orbital 2s, objętościowa gęstość prawdopodobieństwa dla atomu wodoru w stanie kwantowym  $n=2$ ,  $\ell=0$ ,  $m_\ell=0$ ; radialna funkcja falowa przyjmuje wartości zerowe w obszarze o zerowej gęstości „kropek”

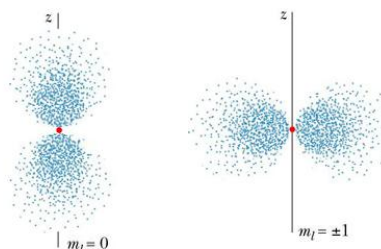




## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Trzy stany atomu wodoru dla  $n=2$ ,  $\ell=1$ .

$n$	$\ell$	$m_\ell$
2	0	0
2	1	+1
2	1	0
2	1	-1



Te wykresy są symetryczne wokół osi  $z$  ale nie są sferycznie symetryczne.

Gęstości prawdopodobieństwa dla tych trzech stanów są funkcjami  $r$  i współrzędnej kątowej  $\theta$

Jaka własność atomu wodoru jest odpowiedzialna na występowanie tej osi symetrii?

orbitale 2p, objętościowa gęstość prawdopodobieństwa dla atomu wodoru w stanie kwantowym o  $n=2$ ,  $\ell=1$  i trzech różnych  $m_\ell$ . Gęstość prawdopodobieństwa jest symetryczna względem osi  $z$



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Wartości własne energii

Dopuszczalne wartości energii – wartości własne – wynikające z radialnej części równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \lambda \frac{R(r)}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) = ER(r)$$

dane są jako:

**Z-liczba atomowa (Z=1 dla wodoru)**

$$E = -\frac{1}{2} m_e \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{(n_r + \ell + 1)^2}$$

gdzie  $n_r$  jest nową **radialną liczbą kwantową**,  $n_r=0,1,2..$

Główna liczba kwantowa  $n$  zdefiniowana jako:

$$n \equiv n_r + \ell + 1$$

jest zawsze całkowitą liczbą dodatnią



## Atom wodoru w mechanice kwantowej

Wartości własne energii wyrażone za pomocą głównej liczby kwantowej  $n$ :

$$E = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \approx \frac{1}{n^2}$$

gdzie  $\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$  jest stałą struktury subtelnej

Jest to dokładnie ten sam wzór, który wynika z modelu Bohra dla energii dozwolonych stanów związanych.

Ze względu na to, że energia zależy tylko od  $n$ , stanów, które mają tę samą energię jest  $n^2$ ; nazywamy to  $n^2$ -krotną degeneracją (elektrony mają spin co oznacza, że degeneracja  $2n^2$ -krotna)

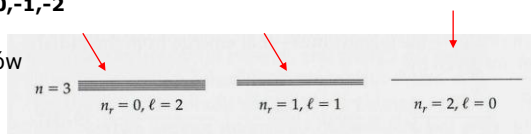
Przykład: dla  $n=3$

pięć stanów  
 $R_{32}(r)Y_{2m}(\theta, \varphi)$  z  
 $m=2, 1, 0, -1, -2$

trzy stany  
 $R_{31}(r)Y_{1m}(\theta, \varphi)$  z  
 $m=1, 0, -1$

jeden stan  
 $R_{30}(r)Y_{00}(\theta, \varphi)$

Stąd mamy  $5+3+1=9=3^2$  stanów zdegenerowanych dla  $n=3$

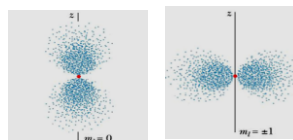


## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Stany atomu wodoru dla $n=2$

Ze względu na to, że energia zależy tylko od głównej liczby kwantowej  $n$  i jest niezależna od  $l$  i  $m_l$  dla izolowanego atomu wodoru doświadczalnie rozróżnić trzech stanów pokazanych na rysunku poniżej.

Te trzy stany dla  $l=1$  są zdegenerowane



Stan dla  $l=0$  ma też taką samą energię; jest to 4-krotna degeneracja



Można traktować wszystkie cztery stany, pokazane w tabeli, jako tworzące sferycznie symetryczną **powłokę** opisaną pojedynczą liczbą kwantową.

$n$	$l$	$m_l$
2	0	0
2	1	+1
2	1	0
2	1	-1

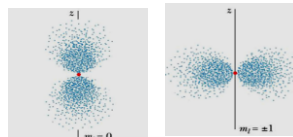


## Atom wodoru w mechanice kwantowej

### Stany atomu wodoru dla $n=2$

Jeżeli dodamy gęstości prawdopodobieństwa dla trzech stanów z  $n=2$  i  $l=1$ , łączna gęstość stanów będzie miała symetrię sferyczną (żadna oś nie będzie wyróżniona).

Można potraktować elektron tak jakby spędzał 1/3 czasu w każdym z trzech stanów.



Suma ważona trzech niezależnych funkcji falowych definiuje sferycznie symetryczną **podpowłokę** określoną przez liczby kwantowe  $n=2$  i  $l=1$

Zniesienie degeneracji czyli rozróżnienie stanów podpowłoki jest możliwe, gdy umieści się atom wodoru w zewnętrznym polu elektrycznym lub magnetycznym. Efekt rozszczepienia stanów w zewnętrznym polu magnetycznym nosi nazwę zjawiska Zeemana.



## Moment pędu i magnetyczny moment dipolowy

Rozwiązania części kątowej równania Schrödingera – harmoniki sferyczne  $Y_{nl}(\theta, \varphi)$  – są związane z **momentem pędu**.

Klasyczna definicja wektora momentu pędu cząstki w odniesieniu do punktu O mówi:

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

$\vec{p}$  jest pędem cząstki

$\vec{r}$  jest wektorem położenia cząstki względem ustalonego punktu P

Kartezjańskie współrzędne wektora momentu pędu mają postać:

$$L_x = yp_z - zp_y \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x$$



## Moment pędu i magnetyczny moment dipolowy

Operator pędu w mechanice kwantowej ma postać:

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

Zatem operator momentu pędu wyraża się jako:

$$L_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Operator kwadratu momentu pędu:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$



## Moment pędu i magnetyczny moment dipolowy

We współrzędnych sferycznych:

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Występują tu tylko kąty i **nie** ma zależności od odległości (współrzędnej radialnej  $r$ )

We współrzędnych sferycznych składowa z-owa wektora momentu pędu przyjmuje szczególnie prostą postać:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Znane są funkcje własne i dozwolone wartości własne operatorów  $L^2$  i  $L_z$

Równanie własne dla operatora  $L^2$ :  $L^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$

wartości własne operatora  $L^2$

harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatora  $L^2$



## Orbitalny moment pędu

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}$$



$\ell$  azymutalna liczba kwantowa

Rzut  $L_z$  wektora momentu pędu  $\mathbf{L}$  na oś OZ też jest skwantowany:

$$L_z = \hbar m_\ell$$

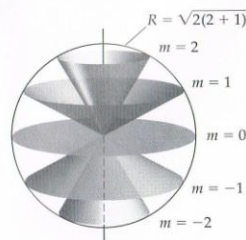
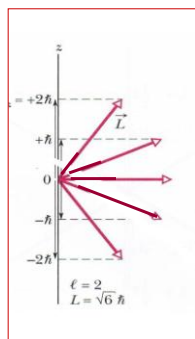


magnetyczna liczba kwantowa



## Orbitalny moment pędu i jego rzut

Rysunek pokazuje pięć skwantowanych składowych  $L_z$  orbitalnego momentu pędu elektronu dla  $\ell=2$  i różne możliwe orientacje wektora momentu pędu (wszystkie możliwe stany dla tej liczby kwantowej). W każdym stanie ( $m$ ) wektor wykonuje przypadkową precesję wokół osi OZ utrzymując stałą długość i stałą wielkość składowej  $L_z$





## Moment pędu i magnetyczny moment dipolowy

Dipol magnetyczny ma **orbitalny magnetyczny moment dipolowy** związany z momentem pędu relacją:

$$\vec{\mu}_{orb} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

Ani  $\vec{\mu}_{orb}$  ani  $\vec{L}$  nie może zostać zmierzone

Możemy jednak zmierzyć składowe tych wektorów wzdłuż danej osi (rzuty na wybraną oś).

Możemy, dla przykładu, zmierzyć składowe z-owe wektorów: orbitalnego magnetycznego momentu dipolowego i momentu pędu wzdłuż osi, którą wyznacza kierunek zewnętrznego pola magnetycznego B.

Składowa  $\mu_{orb,z}$  jest skwantowana i dana wzorem:  $\mu_{orb,z} = -m_l \mu_B$

$$\text{magneton Bohra } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$



## Spin elektronu

Niezależnie od tego czy elektron jest swobodny czy związany w atomie, to posiada *spinowy moment pędu*

Wartość spinu jest *skwantowana* i zależy od spinowej liczby kwantowej  $s$ , która wynosi  $\frac{1}{2}$  dla elektronów, protonów i neutronów.

Składowa spinu wzdłuż wyróżnionej osi jest również skwantowana i zależy od spinowej magnetycznej liczby kwantowej  $m_s$ , która może mieć jedynie wartości  $+\frac{1}{2}$  or  $-\frac{1}{2}$ .



## Spin elektronu

Wewnętrzny magnetyczny moment pędu  $S$ , zwany *spinem*:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$



spinowa liczba kwantowa,  $s=1/2$  dla fermionów

$$S_z = \hbar m_s$$



magnetyczna spinowa liczba kwantowa  $m_s = +1/2$  lub  $-1/2$ .

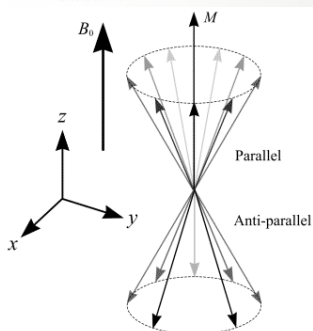


## Podsumowanie

Liczba kwantowa	Symbol	Dozwolone wartości	Związana z:
Główna	$n$	1, 2, 3, ...	odległością od jądra
Orbitalna	$l$	0, 1, 2, ..., (n-1)	orbitalnym momentem pędu
Orbitalna magnetyczna	$m_l$	0, $\pm 1$ , $\pm 2$ , ..., $\pm l$	składową z-ową momentu pędu
Spinowa	$s$	$1/2$	spinowym momentem pędu
Magnetyczna spinowa	$m_s$	$\pm 1/2$	składową z-ową spinowego momentu pędu



## NMR – nuclear magnetic resonance (magnetyczny rezonans jądrowy)



Wskutek absorpcji fotonu o energii  $hf$  proton w polu magnetycznym zmienia kierunek spinu (z stanu spin-up do stanu spin-down, tzw. spin-flipping)

$$hf = 2\mu_z B$$

Wiele substancji ma swoje charakterystyczne widmo NMR, ta technika jest stosowana do identyfikacji (np. w kryminalistyce)

Obrazowanie przy pomocy rezonansu magnetycznego (ang. magnetic resonance imaging MRI) jest stosowany jako metoda diagnostyki medycznej. Protony w różnych tkankach ludzkiego organizmu znajdują się w różnych otoczeniach magnetycznych. W silnych zewnętrznych polach magnetycznych zachodzi zmiana zwrotu spinu.

