Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

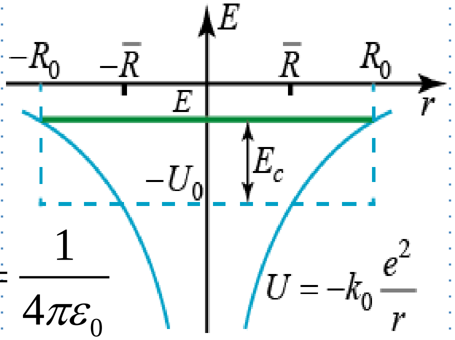
Modelul cuantic al atomului de hidrogen

$$n\frac{\lambda_n}{2}=2R_0 \Rightarrow \lambda_n=\frac{4R_0}{n}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)\psi$$

$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi,\\ y=r\sin\theta\sin\varphi,\\ z=r\cos\theta. \end{cases}$$

$$k_0=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$



$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}=-\frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E+\frac{k_0e^2}{r}\right)\psi$$

Una dintre soluțiile acestei ecuații este funcția $\psi=C_1e^{-r/a}$

În acest caz $\frac{d\psi}{d\theta}=\frac{d\psi}{d\varphi}=0$ și atunci:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\left(C_1e^{-\frac{r}{a}}\right)}{\partial r}\right)=-\frac{2m_0}{\hbar^2}\left(E+\frac{k_0e^2}{r}\right)C_1e^{-\frac{r}{a}} \Rightarrow$$

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

$$\frac{1}{a^2}-\left(\frac{2}{a}\right)\frac{1}{r}=-\frac{2m_0E}{\hbar^2}-\left(\frac{2m_0k_0e^2}{\hbar^2}\right)\frac{1}{r} \rightarrow \begin{cases} \dfrac{2}{a}=\dfrac{2m_0k_0e^2}{\hbar^2} \Rightarrow \boxed{a=\dfrac{\hbar^2}{k_0m_0e^2}} \\ \dfrac{1}{a^2}=-\dfrac{2m_0E}{\hbar^2} \Rightarrow E=-\dfrac{\hbar^2}{2m_0a^2}. \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{E=-k_0^2\frac{m_0e^4}{2\hbar^2}}$$

Observăm, că funcția $\psi=C_1e^{-r/a}$ nu are noduri, adică reprezintă unda staționară în starea cu energie minimă numită și **starea fundamentală**

$$E_i=-k_0^2\frac{m_0e^4}{2\hbar^2}=-\left(9\cdot10^9\right)^2\frac{9{,}1\cdot10^{-31}\left(1{,}6\cdot10^{-19}\right)^4}{2\left(1{,}054\cdot10^{-34}\right)^2}\approx-21{,}8\cdot10^{-19}\text{ J}=-13{,}6\text{ eV}$$

Sensul fizic al constantei a

$$d\mathscr{P}=\left|\psi(r)\right|^2dV=4\pi C_1^2e^{-\frac{2r}{a}}r^2dr \rightarrow \frac{d}{dr}\left(e^{-\frac{2r}{a}}r^2\right)=0 \rightarrow e^{-\frac{2r}{a}}\left(2r-\frac{2r^2}{a}\right)=0 \rightarrow \boxed{r_m=a}$$

Astfel, la distanța $r_m=a$ de la nucleu probabilitatea aflării electronului este maximă. Aceasta este raza atomului de hidrogen

$$R=a=\frac{\hbar^2}{k_0m_0e^2}=5{,}3\cdot10^{-11}\text{ m}$$

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Constanta C_1 în expresia pentru funcția de undă a electronului se determină din condiția de normare:

$$\int\limits_{(V)} |\psi|^2 dV = 1 \;\Longrightarrow\; C_1^2 \int\limits_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a}} 4\pi r^2 dr = 1 \;\Longrightarrow\; 4\pi C_1^2 \frac{a^3}{4} = 1 \;\Longrightarrow\; C_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$$

Astfel, funcția de undă a electronului în starea fundamentală a atomului de hidrogen are aspectul:

$$\psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$$

Se poate demonstra că funcțiile de undă ale acestui electron în următoarele stări au aspectele

$$\psi_2(r) = C_2\left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \qquad \psi_3(r) = C_3\left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-\frac{r}{3a}}$$

Aceste funcții satisfac ecuația Schrödinger cu condiția ca $E_2 = E_1/4$, $E_3 = E_1/9$ ș.a.m.d. Nivelurile energetice ale atomului de hidrogen se exprimă:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{1}{n^2} k_0^2 \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2}$$

unde n=1, 2, 3,...- întreg pozitiv, se numește **numărul cuantic principal**

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Cuantificarea momentului cinetic al unui electron

Din soluția ecuației Schrödinger rezultă și faptul, că vectorul momentului cinetic orbital al electronului L se cuantifică, adică are valori discrete:

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad \text{unde} \qquad l = 0, 1, 2, 3, \cdots, (n-1)$$

Numărul întreg pozitiv l este numit **număr cuantic orbital**.

Stările electronului caracterizate de diferite valori ale numărului cuantic orbital l sunt notate și denumite după cum urmează:

$l = 0$ - starea *s*

$l = 1$ - starea *p*

$l = 2$ - starea *d*

$l = 3$ - starea *f*

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

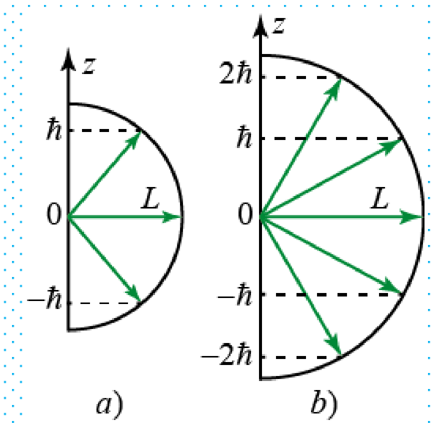
Cuantificarea spațială

Din soluția ecuației Schrödinger de asemenea rezultă, că momentul orbital al impulsului electronului $\vec{L}$ poate avea numai astfel de direcții în spațiu, încât proiecția L_z a acestui vector pe direcția câmpului magnetic exterior ia valori cuantificate multiple constantei $\hbar$

$$L_z = m\hbar, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm l$$

unde m este un număr întreg, numit **număr cuantic magnetic**

Se observă că vectorul $\vec{L}$ poate avea $2l+1$ orientări în spațiu. Rezultatele de mai sus privind cuantificarea energiei și a momentului cinetic pot fi obținute prin rezolvarea riguroasă a ecuației Schrödinger dacă este căutată sub formă



$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\,\Theta_{l,m}(\theta)\,e^{im\varphi}$$

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Cuantificarea momentului magnetic orbital

Se știe că mișcarea electronului pe orbită în jurul nucleului generează un curent orbital, care dă naștere unui moment magnetic orbital al electronului p_m, orientat în sens opus vectorului momentului cinetic orbital

$$\vec{p}_m = \gamma \vec{L} = -\frac{e}{2m_0}\vec{L}$$

$$p_m = \left|\vec{p}_m\right| = \frac{e}{2m_0}\left|\vec{L}\right| = \frac{e\hbar}{2m_0}\sqrt{l(l+1)} = \mu_{B-P}\sqrt{l(l+1)}$$

unde $\mu_{B-P} = \dfrac{e\hbar}{2m_0}$ se numește magnetonul Bohr-Procopiu, având valoarea

$$\mu_{B-P} = 9,27\cdot 10^{-24}\,\mathrm{A\cdot m^2}$$

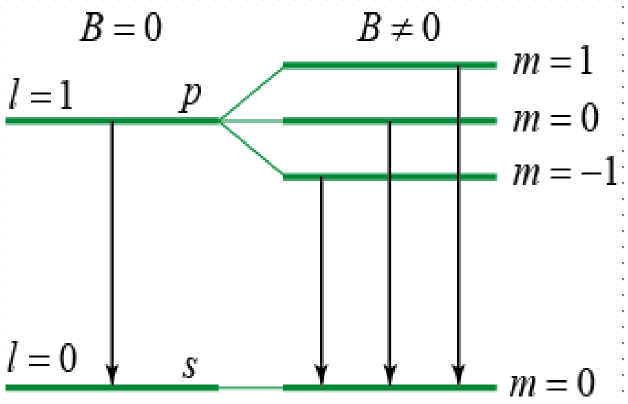
Pentru momentul magnetic orbital al electronului trebuie să se realizeze cuantificarea spațială, deoarece proiecția momentului magnetic orbital al electronului $\vec{p}_m$ pe axa Oz ce determină direcția câmpului magnetic exterior, poate lua valorile:

$$p_{mz} = -\frac{e}{2m_0}L_z = -\frac{e}{2m_0}m\hbar = -m\mu_{B-P}$$

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Efect Zeeman

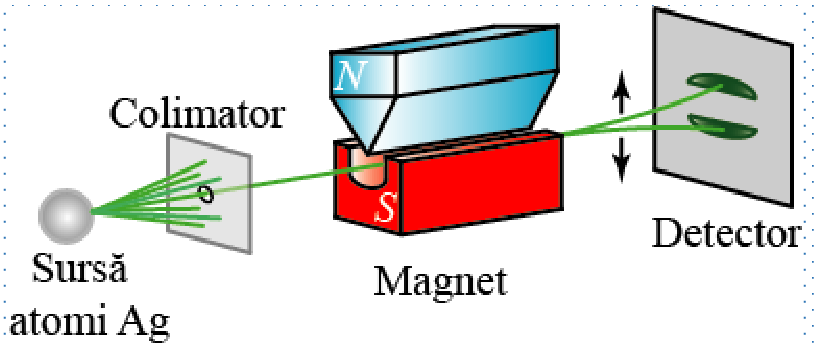
Întrucât unei valori concrete a numărului cuantic orbital l îi corespund $2l+1$ valori posibile ale numărului cuantic magnetic m, fiecare nivel energetic al electronului se va despica în $2l+1$ subniveluri.



Despicarea liniilor spectrale la situarea sursei în câmp magnetic a fost observată pentru prima dată de Zeeman în a.1896.

Experiențele Stern și Gerlach

Stern și Gerlach, efectuând măsurători directe ale momentelor magnetice, au descoperit în a.1922 că un fascicul îngust de atomi de hidrogen, evident în starea s, se împarte în două fascicule într-un câmp magnetic neomogen



Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Pentru a explica rezultatele acestui experiment, fizicienii americani Uhlenbeck și Gaudsmith au înaintat ipoteza că electronul posedă nu numai moment cinetic orbital al impulsului L și moment magnetic orbital p_m , dar și moment cinetic (al impulsului) propriu L_s , numit **spin al electronului** și moment magnetic propriu p_{ms}.

$$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} \qquad 2s+1=2 \quad \Rightarrow \quad s=\frac{1}{2}$$

unde s este numit **număr cuantic de spin**.

$$L_{sz} = m_s\hbar$$

unde m_s este **numărul cuantic magnetic de spin; poate avea doar două valori:**

$$m_s = \pm 1/2$$

Astfel, pentru o descriere completă a stării unui electron dintr-un atom, este necesar, împreună cu numerele cuantice principal, orbital și magnetic, de specificat și numărul cuantic magnetic de spin.

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Principiul Pauli

În orice atom nu pot exista doi electroni în aceeași stare staționară, determinată de toate cele patru numere cuantice *n*, *l*, *m* и m_s.

$$N(n,l,m,m_s)=0 \text{ sau } 1$$

$$N(n,l,m)=2$$

$$N(n,l)=2(2l+1)$$

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

Totalitatea electronilor dintr-un atom, caracterizați de unul și același număr cuantic principal *n* constituie **un strat de electroni**. În fiecare strat electronii se distribuie după **învelișuri** .

Tema 22. Structura și proprietățile optice ale atomilor

Numărul maxim de electroni în primele 4 straturi electronice și învelișuri este prezentat în tabelul următor

Numărul cuantic principal, *n*	1	2		3			4			
Simbolul stratului	*K*	*L*		*M*			*N*			
Nr. maxim de electroni în strat	2	8		18			32			
Numărul cuantic orbital, *l*	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Simbolul învelișului	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4f
Nr. maximal de electroni în înveliș	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14