

Mühazirə 4. HİDROGENƏBƏNZƏR ATOMLAR ÜÇÜN ŞREDİNGER TƏNLIYİNİN HƏLLİ

Nüvədən və bir elektrondan ibarət sistemlərə hidrogenəbənzər sistemlər deyilir.

$H, He^+, Li^{2+}, Be^{+3}$ və s.

Burada z - nüvənin sıra nömrəsi, r - nüvədən elektrona qədər məsafə, e - elementar yüküdür.

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ k} \ell$$

Göründüyü kimi hidrogenəbənzər atomlarda elektron nüvənin yaratdığı mərkəzi sahədə hərəkət edir. Sahənin potensialı aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5)$$

(5)-i nəzərə almaqla hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyasının radial hissəsi üçün Şredinger tənliyini aşağıdakı kimi yazarıq:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) R(r) = ER(r) \quad (6)$$

Tənlik ikincitərtibli diferensial tənlikdir. Müəyyən şərtlər daxilində onun həlli mümkündür. Məlum olub ki, enerjinin mənfi diskret qiymətləri üçün (6) Şredinger tənliyinin kəsilməz və birqiymətli həlləri aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2z}{na_o} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}} \rho^\ell e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (7)$$

$$\rho = \frac{2z}{na_o} r; \quad a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$$

$$L_n^\ell(x) = \frac{d^\ell}{dx^\ell} L_n(x) \quad (8)$$

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (9)$$

Bu ifadələrdə a_o - H atomunda I Bor orbitinin radiusudur. L_n^ℓ - normallaşmış Laqer

polinomudur.

Məlumdur ki, kəsr ədədlərin və mənfi ədədlərin faktorialları təyin olunmayıb. Ona görə də (7) ifadəsində $n - \ell - 1 \geq 0$ şərtindən ℓ -nin alacağı ən böyük qiymət $\ell = n - 1$ olur. Aydınır ki, n ədədi $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ tam qiymətlər alır. ℓ isə $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ qiyməti alır. (6) Şredinger tənliyinin həllindən həm də hidrogenəbənzər atomların enerjisi üçün ifadə tapılır:

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (10)$$

Hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyası isə (7) düsturu ilə müəyyən olunan $R_{n\ell}$ radial funksiyalarla $Y_{\ell m}$ kompleks funksiyaların hasili şəklində axtarıla bilər:

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta\varphi) \quad (11)$$

(10)-dan görüldüyü kimi hidrogenəbənzər atomların enerjisi diskret qiymətlər alır.

Məs:

$$z = 1 \text{ olduqda} \quad E_1 = -\frac{me^2}{2\hbar^2} = -13,6eV$$

$$E_2 = -\frac{E_1}{4} = -3,4eV$$

$$E_3 = \frac{E_1}{9} = -1,51eV$$

$$E_4 = \frac{E_1}{16} = -0,8eV$$

$$1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ c}$$

Enerjinin qiymətlərindən istifadə etməklə H atomunun enerji səviyyələrini qurmaq olar.

Bor postulatlarından istifadə etməklə iki səviyyə arasındakı keçidin tezliyini hesablamaq olar.

$$h\nu_{nk} = E_n - E_k \quad (n > k)$$

$$\nu_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h}$$

II, III və s. səviyyələrdən I səviyyəyə keçidlər Layman seriyasını verir. Yuxarı səviyyələrdən II enerji səviyyəsinə keçidlər Balmer seriyasını, III-ə keçidlər Paşen seriyasını və s. verir.

İndi də iki qonşu enerji səviyyəsi arasındakı fərqi hesablayaq:

$$\begin{aligned}\Delta E_n &= E_{n+1} - E_n = -\frac{mz^2 e^2}{2\hbar^2(n+1)^2} + \frac{mz^2 e^2}{2\hbar^2 n^2} = \\ &= -\frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{-2n+1}{(n+1)^2 n^2} = \frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{2n-1}{(n+1)^2 n^2} \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Delta E_n}{E_n} &= \frac{2n-1}{(n+1)^2} \rightarrow 0\end{aligned}$$

Göründüyü kimi $n \rightarrow \infty$ olduqda enerji səviyyələri bir-birinə yaxınlaşır və sonda üst-üstə düşürlər. Başqa sözlə, enerjinin diskretliyi kəsilməzliklə əvəz olunur. Bu da kvant mexanikasıdan klassik fizikaya keçiddir.

(11)-dən məlum olur ki, hidrogenəbənzər atomların dalğa funksiyası 3 kvant ədədi ilə müəyyən olunur. n - baş, ℓ - orbital, m - maqnit kvant ədədidir. Bu kvant ədədlərinin hər biri mərkəzi sahədə müəyyən saxlanma qanununun ödənməsi ilə əlaqədar yaranır. Baş kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin enerjisinin saxlanması ilə əlaqədar yaranır. $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ kimi tam qiymətlər alır. (10)-a əsasən n zərrəciyin enerjisini müəyyən edir. Baş kvant ədədi həm də atom orbitalına uyğun elektron buludunun ölçüsünü müəyyən edir. Belə ki, $2s$ orbitalına uyğun sferanın radiusu $1s$ orbitalına uyğun sferanın radiusundan böyükdür.

ℓ orbital kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin impuls momentinin saxlanması ilə əlaqədar yaranır. n -nin verilmiş qiymətində $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ kimi tam qiymətlər alır. ℓ zərrəciyin impuls momentini müəyyən edir:

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

m maqnit kvant ədədi mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin impuls momentinin üstün istiqamət üzrə (xarici maqnit sahəsi üzrə) proyeksiyasının saxlanması ilə əlaqədar yaranır.

ℓ verildikdə $m = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell$ qədər $2\ell + 1$ sayda tam qiymətlər alır. m M_z kəmiyyətini müəyyən edir.

$$M_z = \hbar m$$

(10) və (11)-dən göründüyü kimi, hidrogenəbənzər atomlarda elektronun enerjisi yalnız baş kvant ədədindən, dalğa funksiyası isə hər 3 kvant ədədindən asılıdır. Onda enerjinin n ilə verilən hər bir qiymətinə bir-birindən ℓ və m kvant ədədləri ilə fərqlənən dalğa funksiyaları uyğun gəlir. Başqa sözlə, hidrogenəbənzər atomların enerji səviyyələri cırlaşmış olur. Cırlaşmanın tərtibini müəyyən edək:

$$f = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1 = \frac{1 + 2n - 1}{2} \cdot n = n^2$$

Beləliklə, əsas haldan başqa hidrogenəbənzər atomların bütün enerji səviyyələri n^2 tərtibdən cırlaşmış olur.

Xüsusi hala baxaq:

$$n = 3, \quad E_3 = -\frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{9}$$

$$\ell = 0, 1, 2$$

$$\ell = 0 \quad m = 0 \quad \psi_{300}$$

$$\ell = 1 \quad m = -1, 0, 1 \quad \psi_{3,1,-1}, \psi_{3,1,0}, \psi_{3,1,1}$$

$$\ell = 2 \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad \psi_{3,2,-2}, \psi_{3,2,-1}, \psi_{3,2,0}, \psi_{3,2,1}, \psi_{3,2,2}$$

Hidrogenəbənzər atomların (11) düsturu ilə müəyyən olunan dalğa funksiyasına bəzən atom orbitalları da deyilir. (11)-də $Y_{\ell m}$ funksiyaları kompleks funksiyalar olduğundan ona kompleks atom orbitalları deyilir. Lakin bəzi məsələlərin həlli zamanı həqiqi atom orbitallarından istifadə etmək lazım gəlir. Məs: atom orbitallarına uyğun elektron buludlarının formasını qurarkən həqiqi atom orbitallarından istifadə olunur. Bu orbitalları almaq üçün superpozisiya prinsipindən istifadə edilir. Kompleks $Y_{\ell m}$ funksiyalarının elə xətti kombinasiyaları qurulur ki, alınmış yeni funksiyalar həqiqi olsunlar. Həqiqi sferik funksiyaları $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$ kimi işarə edirlər və onlar aşağıdakı kimi təyin olunurlar:

$$S_{\ell m}(\theta\varphi) = \frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{m0})\pi}} P_{\ell|m|} \cdot (\cos\theta) \begin{cases} \cos|m|\varphi, & m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi, & m < 0 \end{cases}$$

(12)

(12)-dən istifadə etməklə hidrogenəbənzər atomların həqiqi atom orbitalları üçün aşağıdakı ifadəni yazı bilərik:

$$\psi_{\ell m}(r\theta\varphi) = R_{n\ell}(r)S_{\ell m}(\theta\varphi) \quad (13)$$

Lejandr funksiyasının ifadəsindən istifadə etməklə həqiqi sferik funksiyaların bəziləri üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$S_{00}(\theta\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad S_{11}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$$

$$S_{1-1}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi; \quad S_{10}(\theta\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

(11) və (13) ilə müəyyən olunan atom orbitalları, eləcə də onun ayrı-ayrı hissələri aşağıdakı ortonormallıq şərtlərini ödəyirlər:

$$\int \psi_{n\ell m}^*(r\theta\varphi) \psi_{n'\ell'm'}(r\theta\varphi) dV = \delta_{nn'} \cdot \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (14)$$

$$\int_0^{\infty} R_{n\ell}(r) R_{n'\ell}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (15)$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_{\ell m}^*(\theta\varphi) S_{\ell'm'}(\theta\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (16)$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta\varphi) Y_{\ell'm'}(\theta\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \cdot \delta_{mm'} \quad (17)$$