BÖLÜM 21-22

HİDROJEN ATOMU

3B küresel polar koordinatlarda Schrödinger Denklemi:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)+U(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

Coulomb potansiyeli:

$$U(r)=\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Tekrar yazıldığında

$$\underbrace{\left[-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+2\mu r^2\left[U(r)-E\right]\right]}_{\text{sadece } r\text{' nin fonksiyonu}}\psi(r,\theta,\phi)+\hat{L}^2\psi(r,\theta,\phi)=0$$

sadece r' nin fonksiyonu sadece θ, ϕ' nin fonksiyonu

r, ayrılabilir	ψ, ayrılabilir

Açısal momentum: Çözümler, küresel harmonik dalga fonksiyonlarıdır.

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$\hat{L}^2Y_l^m(\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi) \qquad l=0,1,2,\ldots$$

H atomu için radyal denklem:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}+U(r)-E\right]R(r)=0}$$

$R(r)$ çözümleri, H atomu radyal dalga fonksiyonlarıdır.

En basit durum: $l = 0$ için aşağıdaki çözüm elde edilir.

$$R(r)=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$$

çekirdeğe uzak noktada üstel bozunma

$$E = -Z^2e^2 / 8\pi\varepsilon_0 a_0 \qquad \text{en düşük enerji özdeğeri}$$

$$a_0 \equiv \varepsilon_0 h^2 / \pi\mu e^2 \qquad \text{Bohr yarıçapı}$$

Genel durum: çözümler, (üstel) x (polinom) şeklindedir.

Enerji özdeğerleri:

$$E = \frac{-Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} = \frac{-Z^2\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Radyal özfonksiyonlar:

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}\right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

Burada; $L_{n+1}^{2l+1}(2Zr/na_0)$ Asosiye Laguerre fonksiyonları olup ilk birkaçı aşağıda verilmiştir:

$$n = 1 \quad l = 0 \quad L_1^1 = -1$$

$$n = 2 \quad l = 0 \quad L_2^1 = -2!\left(2 - Zr/a_0\right)$$

$$l = 1 \quad L_3^3 = -3!$$

$$n = 3 \quad l = 0 \quad L_3^1 = -3!\left(3 - 2Zr/a_0 + 2Z^2r^2/9a_0^2\right)$$

$$l = 1 \quad L_4^3 = -4!\left(4 - 2Zr/3a_0\right)$$

$$l = 2 \quad L_5^5 = -5!$$

Normalizasyon:

Küresel harmonikler

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \ \sin\theta \ Y_l^{m*}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) = 1$$

Radyal dalga fonksiyonları

$$\int_0^{\infty} dr \ r^2 R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) = 1$$

HİDROJEN ATOMU TOPLAM DALGA FONKSİYONLARI

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

Baş kuantum sayısı $n = 1, 2, 3, \ldots$

Açısal momentum kuantum sayısı $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$

Manyetik kuantum sayısı $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

ENERJİ, n' ye bağlıdır: $E = -Z^2e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2$

ORBİTAL AÇISAL MOMENTUM, l' ye bağlıdır: $|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$

AÇISAL MOMENTUM Z-BİLEŞENİ, m' ye bağlıdır: $L_z = m\hbar$

$R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$ bileşenleri normalize edilip ortogonal olduğundan H atomu toplam dalga fonksiyonları, normalize edilir ve ortogonaldir:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 dr\ \psi^*_{nlm}(r,\theta,\phi)\psi_{n'l'm'}(r,\theta,\phi) = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

H atomu toplam dalga fonksiyonlarının en düşük birkaç tanesi, n =1 ve 2 ($\sigma = Zr/a_0$) için aşağıda verilmiştir:

$$n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma} = \psi_{1s}$$

$$n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)e^{-\sigma/2} = \psi_{2s}$$

$$l=1 \quad m=0 \quad \psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta = \psi_{2p_z}$$

$$l=1 \quad m=\pm 1 \quad \psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\ e^{\pm i\phi}$$

veya alternatif doğrusal kombinasyonları

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \; \cos\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{21+1} + \psi_{21-1}\right)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \; \sin\phi = \frac{1}{\sqrt{2i}}\left(\psi_{21+1} - \psi_{21-1}\right)$$

ℓ değeri, bir harfle gösterilir: ℓ = 0, 1, 2, 3,....

s, p, d, f orbitalleri

m değeri, ℓ = 1 için bir harfle göstrilir: *m* = 0, ±1 doğrusal kombinasyonları

p_z, p_x, p_y orbitalleri

HİDROJEN ATOMU ENERJİLERİ

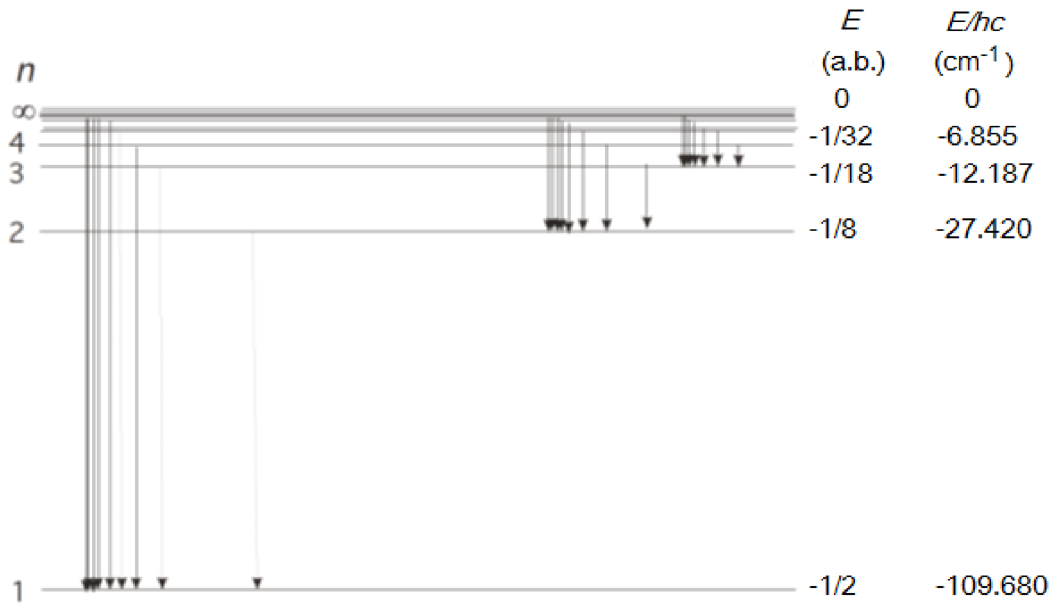
Bohr yarıçapı ile ayrılmış iki elektronun potansiyel enerjisi:

$U = e^2/4\pi\varepsilon_0 a_{0-}$ bir “atomik birim” (a.b.) enerji.

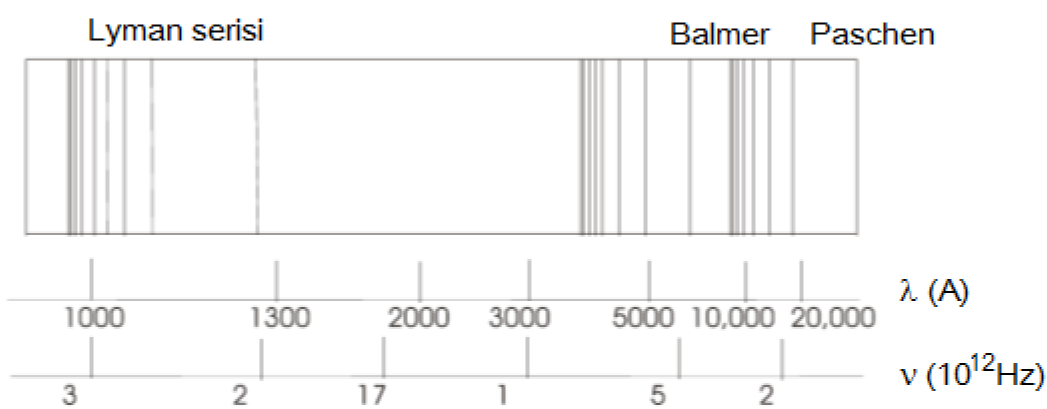
H atomu enerjileri: $E = -Z^2 e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2 = -Z^2/2n^2 \;\; a.b$

n	E_n (a.b.)
1	-1/2
2	-1/8
3	-1/18
4	-1/32
5	-1/50
	0

H atomu enerjileri ve geçişleri



H atomu emisyon spektrumları



H ATOMU ENERJİ SEVİYELERİNİN DEJENERELİKLERİ

n arttıkça, enerji seviyesinin dejenereliği artar.

Her enerji seviyesinin, *n* ' in bir fonksiyonu olan g_n dejenereliği nedir?

Bu tanım, periyodik çizelgeyi anlamamıza yardımcı olur mu?

ORBİTALLERİN ŞEKİL VE SİMETRİLERİ

S ORBİTALLERİ

$$\psi_{1s} = \left(\pi a_0^3\right)^{-1/2} e^{-r/a_0} \qquad\qquad \psi_{2s} = \left(32\pi a_0^3\right)\left(2 - r/a_0\right) e^{-r/2a_0}$$

1s		2s
	$l = 0$ küresel simetrik	
$n - l - 1 = 0$	radyal düğümler	$n - l - 1 = 1$
$l = 0$	açısal düğümler	$l = 0$
$n - 1 = 0$	toplam düğümler	$n - 1 = 1$

Elektron olasılık yoğunluğu, $|\psi(r,\theta,\phi)|^2$ ile verilir.

Olasılık, 1s elektronun, çekirdekten r ilâ $r+dr$ mesafesinde bulunmasıdır.

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \ \sin\theta \ \psi_{1s}^*\left(r,\theta,\phi\right)\psi_{1s}\left(r,\theta,\phi\right) r^2 dr = 4\pi\left(\pi a_0^3\right)^{-1} e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

P ORBİTALLERİ: dalga fonksiyonları

Küresel simetri göstermez: θ ve ϕ ’ ye bağlıdır.

m = 0 durumu:

$$\psi_{210} = \psi_{2p_z} = \left(32\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

ψ_{2p_z} , ϕ ’ den bağımsızdır. z-ekseni ile simetriktir.

Radyal düğümler $n - l - 1 = 0$ (2s’ den farklıdır: $R_{nl}(r)$, n ’ ye olduğu gibi l ’ ye de bağlıdır.

Açısal düğümler $l = 1$

Toplam düğümler n – 1 = 1

xy düğüm düzlemi – çekirdekte sıfır genlik

m = ± 1 durumu: Doğrusal kombinasyonlar

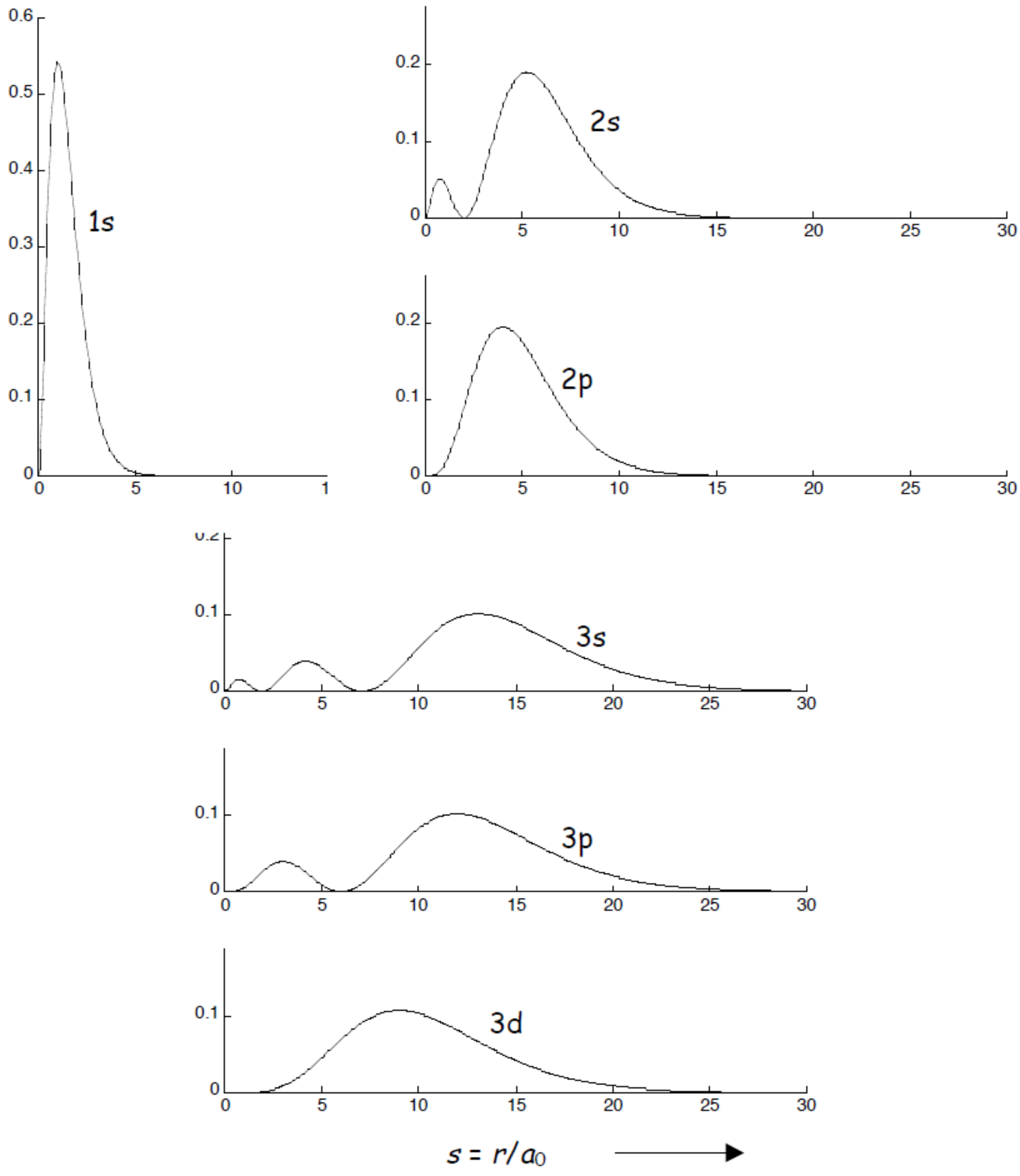
$$\psi_{2p_x} = \left(32\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta\cos\phi$$
$$\psi_{2p_y} = \left(32\pi a_0^3\right)^{-1/2}\left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta\sin\phi$$

ifadelerini verir.

Eşdeğer olasılık dağılımları

H atomu radyal olasılık yoğunlukları

$$r^2 R_{nl}^2(r)/a_0$$



MANYETİK ALAN ETKİLERİ

Elektron orbital açısal momentum (dönen yük) ⇒ manyetik moment

$$\mu = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L}$$

z-ekseni boyunca uygulanan B manyetik alan, $\boldsymbol{\mu}$ ile etkileşir:

Potansiyel enerji

$$U = -\mu \bullet B = -\mu_2 B_2 = \frac{eB_z}{2m_e} L_z$$

Hamiltonyen operatörünün potansiyel kısmında

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB_z}{2m_e}\hat{L}_z$$

ifadesi yer alır.

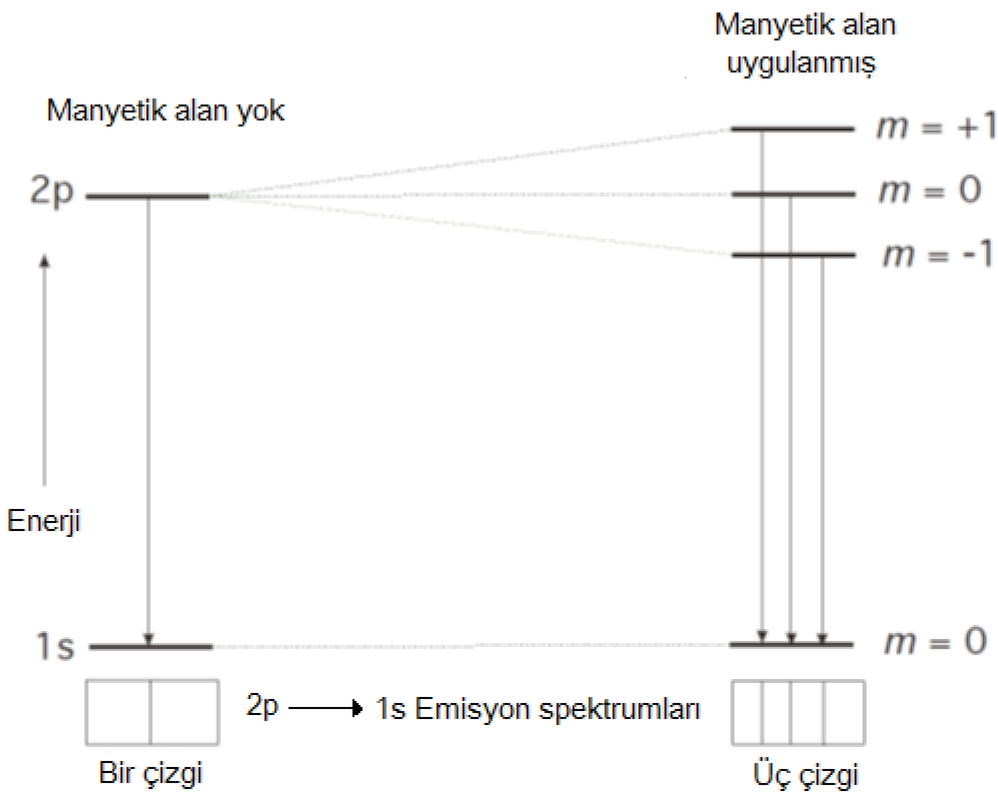
H atomu dalga fonksiyonları, $\hat{H}_0$ ve $\hat{L}_z$ operatörlerinin bir özfonksiyonudur. Ayrıca, yeni bir $\hat{H}$ operatörünün de özfonksiyonudur.

Enerji özdeğerleri, aşağıdaki ifadenin bir toplamıdır:

$$E = \frac{-Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} + \frac{eB_z}{2m_e} m\hbar$$

Enerji, bir manyetik alan uygulandığında m, manyetik kuantum sayısına bağlıdır.

2p orbitalleri: m = -1, 0, +1 durumları, farklı enerjilere sahiptir. Uygulanan B_z alanı ile orantılı olarak bölünürler.



ψ_{2l-1} ve ψ_{2l+1} kompleks fonksiyonlar, özdeğeri $\pm m\hbar$ olan $\hat{L}_z$' nin özfonksiyonlarıdır.

ψ_{2p_x} ve ψ_{2p_y}, $\hat{L}_z$' nin değil $\hat{H}_0$' ın özfonksiyonlarıdır $\Rightarrow$ Manyetik alan uygulanır uygulanmaz enerji özfonksiyonları artık ortadan kalkar.