



Atom

Dr hab. Maciej Czapkiewicz
Instytut Elektroniki, paw. C-1, pok.321
czapkiew@agh.edu.pl
<http://layer.uci.agh.edu.pl/Fizyka>

Skwantowanie energii



- Model Bohra: konkretne, a nie dowolne, długości fal emitowanych przez wzbudzony atom wynikają ze skwantowania momentu pędu, promienia orbity i energii elektronu krążącego wokół jądra
- Model Bohra nie tłumaczy, skąd wynika skwantowanie, nie działa też prawidłowo dla widm atomów wieloelektronowych.
- Równanie Schroedingera pokazuje, że dla studni potencjału energia jest proporcjonalna od kwadratu liczby kwantowej, a dla energii parabolicznej (oscylatora) jest wprost proporcjonalna do liczby kwantowej (co jest zgodne z założeniem Plancka)
- Jak wygląda rozwiązanie równania Schroedingera dla potencjału hiperbolicznego $\sim 1/r$?

Równanie Schroedingera dla atomu wodoru



- Energia potencjalna elektronu w pobliżu jądra atomowego:

$$eV = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

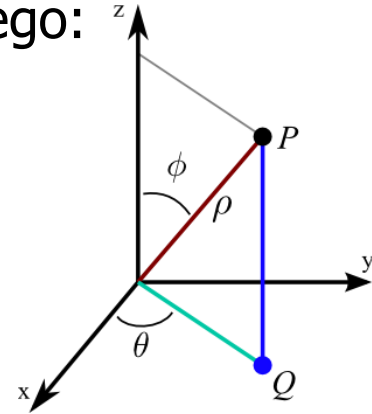
- Stacjonarne równanie Schroedingera we współrzędnych sferycznych:

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

- Kulista symetria potencjału: rozdzielenie funkcji falowej na część radialną i kątową:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

gdzie część kątowa Θ związana jest z orbitalnym momentem pędu





Funkcje falowe elektronu w atomie

- Rozwiązanie równania Schroedingera jest skwantowane:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

$$R_{n,l}(r) = e^{-nr} r^l L_{nl}(r)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = P_{lm}(\cos\theta)$$

$$\Phi_m(\phi) = A e^{im\phi}$$

gdzie to $L_{n,l}$ to wielomiany Laguerre'a, $P_{l,m}$ to stowarzyszone wielomiany Legendre'a (harmoniki sferyczne).

- Reguły liczb kwantowych:

1. Główna liczba kwantowa $n = 1, 2, 3, \dots$
2. Orbitalna (azymutalna) liczba kwantowa $l = 0, 1, \dots, n-1$
3. Magnetyczna liczba kwantowa $m = -l, \dots, 0, \dots, l$



Funkcje falowe elektronu w atomie

➤ Przykłady funkcji falowych dla różnych n, l, m :

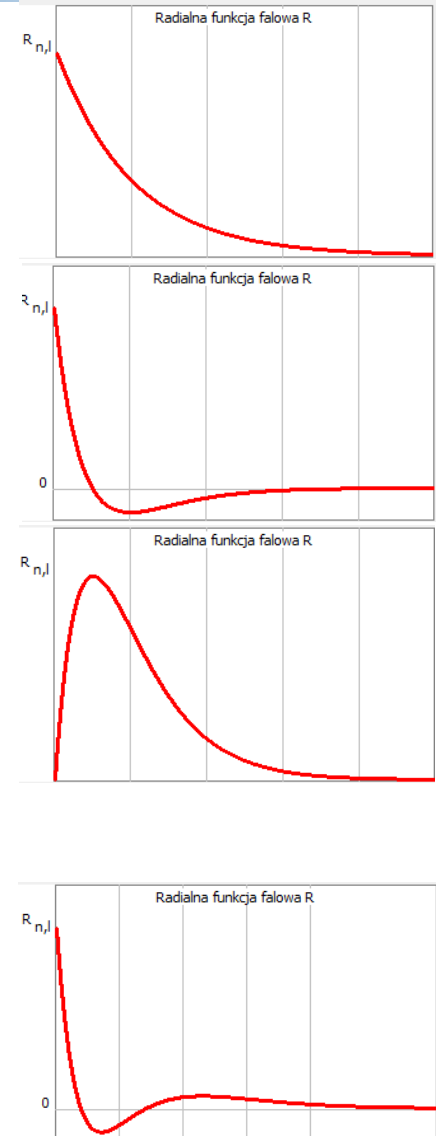
$$\psi_{1,0,0} = 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{r_0}} \quad r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.053 \text{ nm}$$

$$\psi_{2,0,0} = 2 \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2r_0} \right) e^{-\frac{r}{2r_0}}$$

$$\psi_{2,1,0} = 2 \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{\sqrt{3}r_0} \right) e^{-\frac{r}{2r_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$\psi_{2,1,\pm 1} = 2 \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{\sqrt{3}r_0} \right) e^{-\frac{r}{2r_0}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$\psi_{3,0,0} = 2 \left(\frac{1}{3r_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2r}{3r_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3r_0}}$$



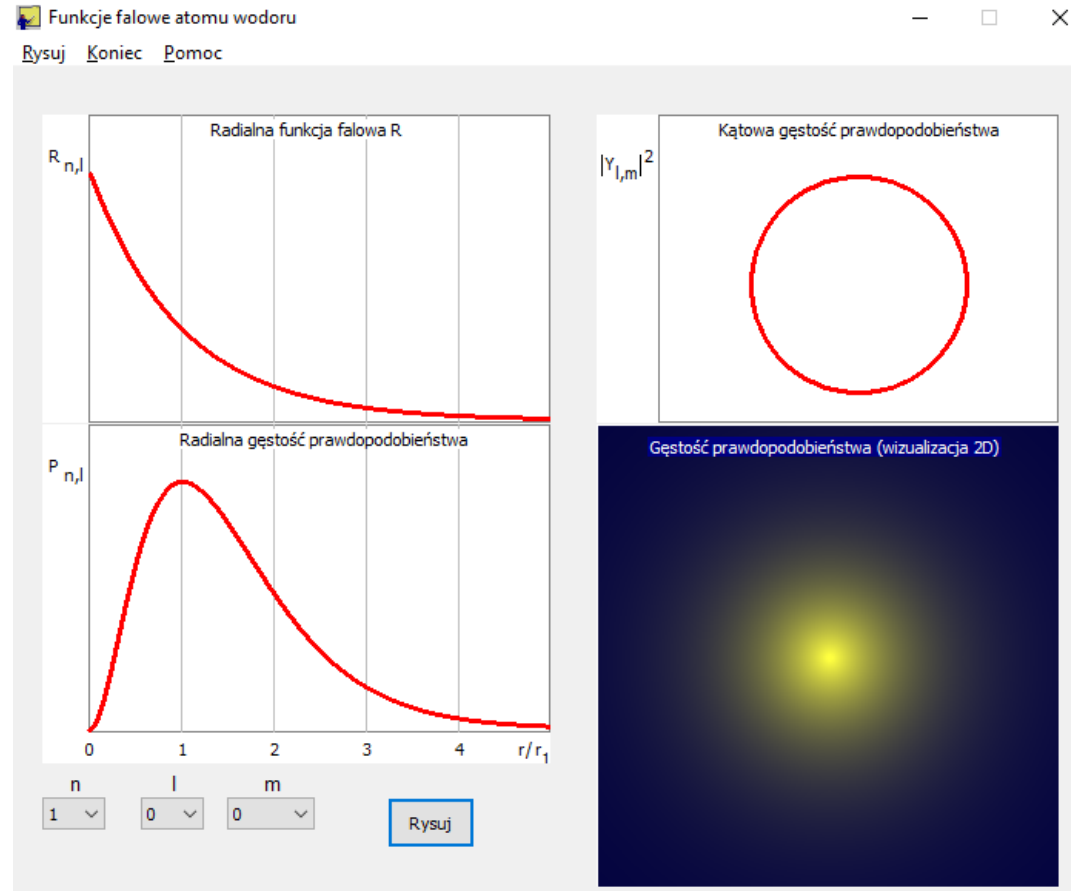
Gęstość prawdopodobieństwa



➤ Radialna gęstość prawdopodobieństwa:

$$P_{n,l} = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$

$$P_{1,0} = 4 \left(\frac{1}{r_0} \right)^3 r^2 e^{-\frac{2r}{r_0}}$$



<http://home.agh.edu.pl/~kakol>

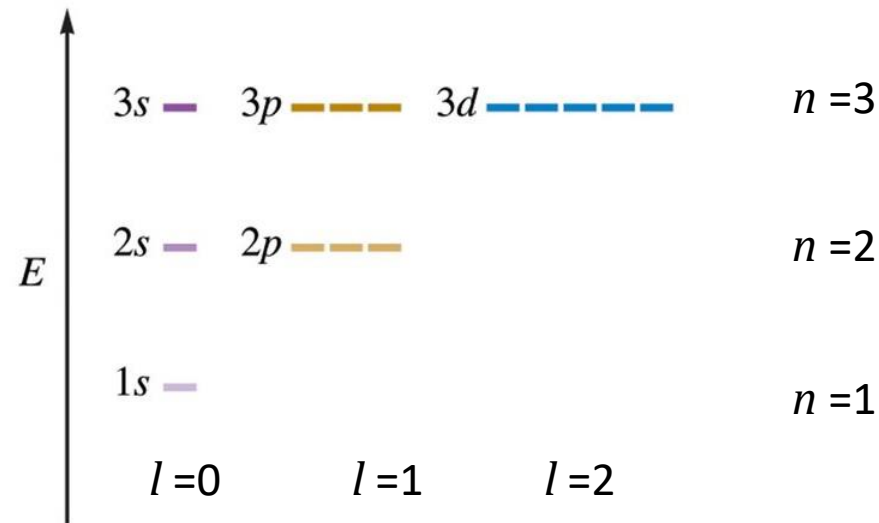
Skwantowanie energii



- Dla atomu wodoropodobnego energia zależy tylko od n :

$$E_n = -\frac{Z^2 k^2 e^4 m^2}{n^2 2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} R_E$$

- dla wodoru stan podstawowy $n=1$ daje $E_1 = -R_E = -13.6 \text{ eV}$
- Dla $n > 1$ poziomy energetyczne są teoretycznie zdegenerowane:



Skwantowanie momentu pędu



- Orbitalny moment pędu zależy od l :

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)} = -\frac{Z^2}{n^2} R_E$$

- Rzut orbitalnego momentu pędu na oś z :

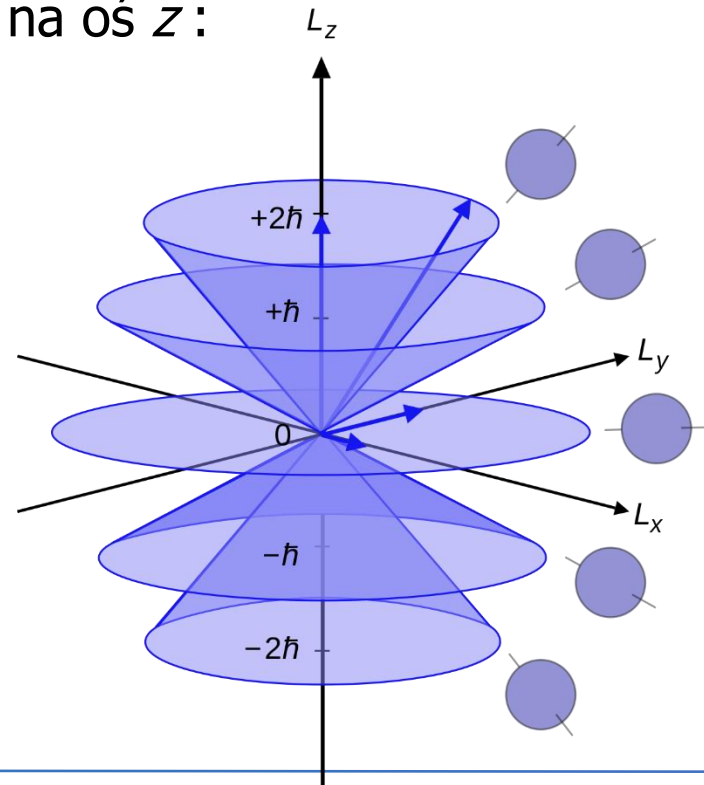
$$L_{z_m} = \hbar m$$

- Orbitalny moment magnetyczny elektronu:

$$\mu = \frac{e}{2m} L_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

- gdzie magneton Bohra:

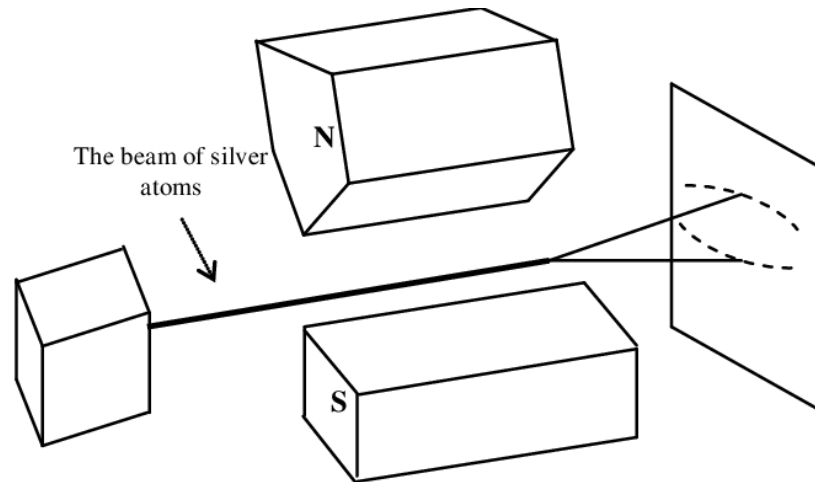
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$



Doświadczenie Sterna-Gerlacha



- Wiązka atomów srebra przechodzi przez gradient pola **B**



- Orbitalny moment magnetyczny srebra $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ jest równy zero. Mimo to wiązka rozdziela się na dwie części – to znaczy, że elektron na powłoce $5s^1$ sam w sobie ma jakiś moment magnetyczny, tzw. spin elektronu.
- Philips-Taylor: podobne wyniki dla zimnych atomów wodoru

Spin elektronu



- Spinowy moment magnetyczny elektronu wynosi

$$\mu_s = \frac{g\mu_B}{\hbar} S$$

- a jego rzut na oś z :

$$\mu_{s_z} = -g\mu_B m_s$$

- gdzie $g \sim 2$ to spinowy czynnik żyromagnetyczny,
 $m_s = -1/2$ lub $1/2$

- Całkowity orbitalny moment pędu elektronu:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- Oddziaływanie spinu elektronu z polem: np. efekt Zeemana – rozszczepienie energii stanu podstawowego w obecności silnego zewnętrznego pola magnetycznego (spektroskopia EPR)

$$\Delta E = -\mu_s B$$



- Równanie Schrödingera nie tłumaczy m.in. spinu elektronu.
- Paul Dirac, 1928: relatywistyka kwantowa, 1933 nagroda Nobla



SOLVAY CONFERENCE 1927

coloured by pastincolour.com

A. PICARD	E. HENRIOT	P. EHRENFEST	Ed. HERSEN	Th. DE DONDER	E. SCHRÖDINGER	E. VERSCHAFFELT	W. PAULI	W. HEISENBERG	R.H. FOWLER	L. BRILLOUIN
P. DEBYE	M. KNUDSEN	W.L. BRAGG	H.A. KRAMERS	P.A.M. DIRAC	A.H. COMPTON	L. de BROGLIE	M. BORN	N. BOHR		
I. LANGMUIR	M. PLANCK	Mme CURIE	H.A. LORENTZ	A. EINSTEIN	P. LANGEVIN	Ch.E. GUYE	C.T.R. WILSON	O.W. RICHARDSON		

Absents : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES et E. VAN AUBEL

Równanie Diraca



- Niezmienne relatywistycznie równanie dla cząstki w polu e-m A^μ

$$(\gamma^\mu (i\hbar\partial_\mu - qA_\mu) - mc)\bar{\Psi}(x^\mu) = 0$$

- gdzie ∂_μ to operator czterogradientu, γ^μ to macierze gamma:

$$\gamma^0 = \begin{bmatrix} I & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -I \end{bmatrix} \quad \gamma^j = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \sigma_j \\ -\sigma_j & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad \text{gdzie macierze Pauliego}$$

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- Funkcja falowa ma 4 składowe (bispinor Diraca)
- Rozwiązanie dla nieruchomej swobodnej cząstki przewiduje istnienie cząstki i antycząstki:

$$\bar{\Psi}_A = e^{-i\frac{mc^2}{\hbar}t} \begin{bmatrix} \psi_1(0) \\ \psi_2(0) \end{bmatrix} \quad \bar{\Psi}_B = e^{+i\frac{mc^2}{\hbar}t} \begin{bmatrix} \psi_3(0) \\ \psi_4(0) \end{bmatrix}$$

Spin elektronu

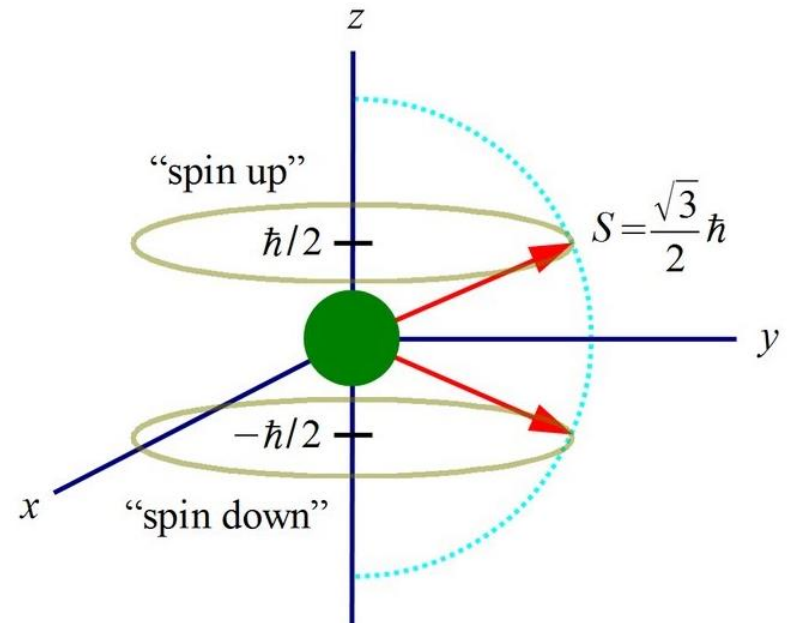


- Spin cząsteczki s jest skwantowany i zależy od rodzaju cząsteczki – całkowity (0, 1, ...) dla bozonów, połówkowy dla fermionów.
- Spinowy moment pędu może przybrać wartości

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

- Spinowy moment magnetyczny:

$$\mu_s = \frac{g\mu_B}{\hbar} S$$





Równanie Diraca dla atomu

- Rozwiązanie równania Diraca dla elektronu w polu centralnym jądra atomu daje kwantyzację energii taką, jak z nierelatywistycznego równania Schroedingera, ale też z poprawką relatywistyczną na zależność energii od liczby kwantowej całkowitego orbitalnego momentu pędu j

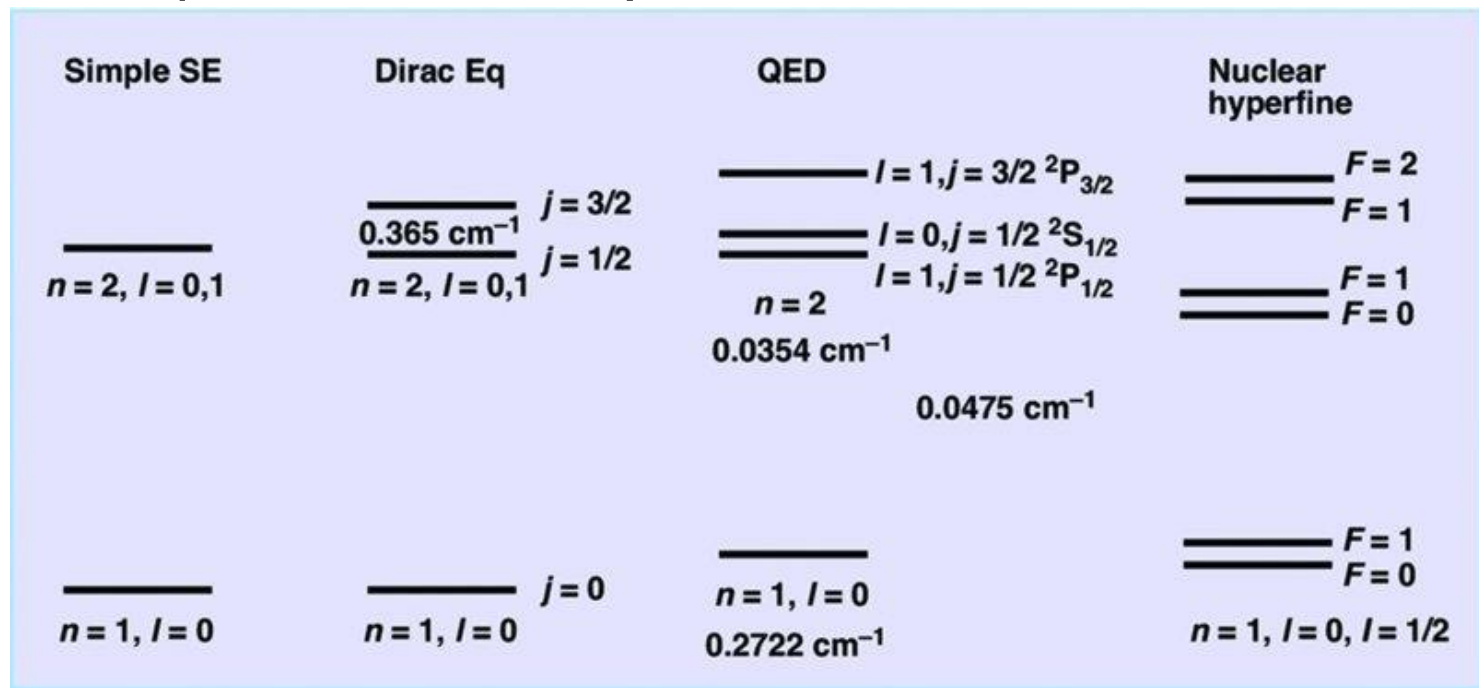
$$E_{n,j} = -mc^2 \sqrt{1 + \left[\frac{Z\alpha}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}} \right]^2}$$

gdzie $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} \approx 1/137$ to stała struktury subtelnej.



Poziomy energetyczne atomu

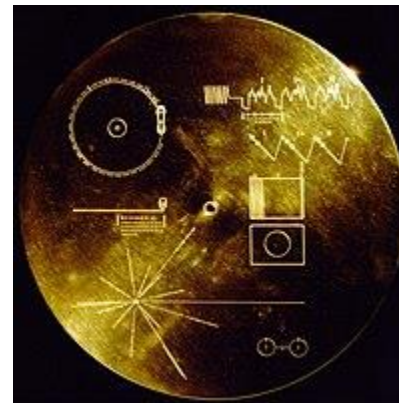
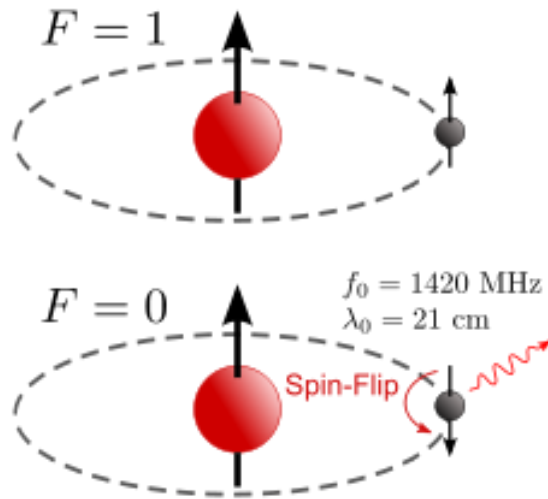
- Częściowe rozszczepienie zdegenerowanych poziomów energetycznych zgodnie z teorią Diraca.
- Ponadto odkryto oddziaływanie magnetycznych momentów elektronów z magnetycznym momentem jądra (Fermi, 1930) oraz oddziaływanie elektronów z fluktuacjami próżni (Lamb 1947 – elektrodynamika kwantowa)



Linia 21 cm wodoru



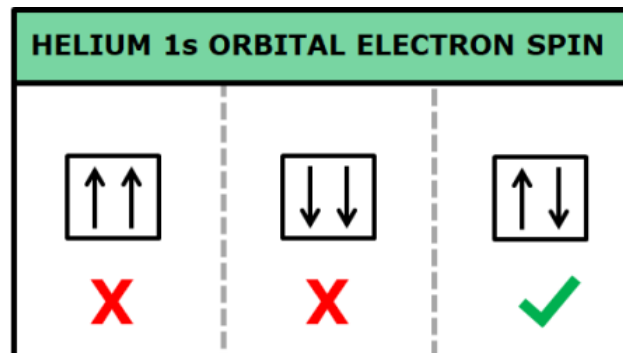
- Oddziaływanie spinu elektronu z momentem magnetycznym jądra powoduje tzw. nadsubtelne rozszczepienie stanu podstawowego. Energia tego rozszczepienia odpowiada mikrofalom o długości 21 cm i częstotliwości 1.42 GHz.
- Częstotliwość ta definiuje sposób odczytu nagrania w sondzie Voyager.



Zakaz Pauliego



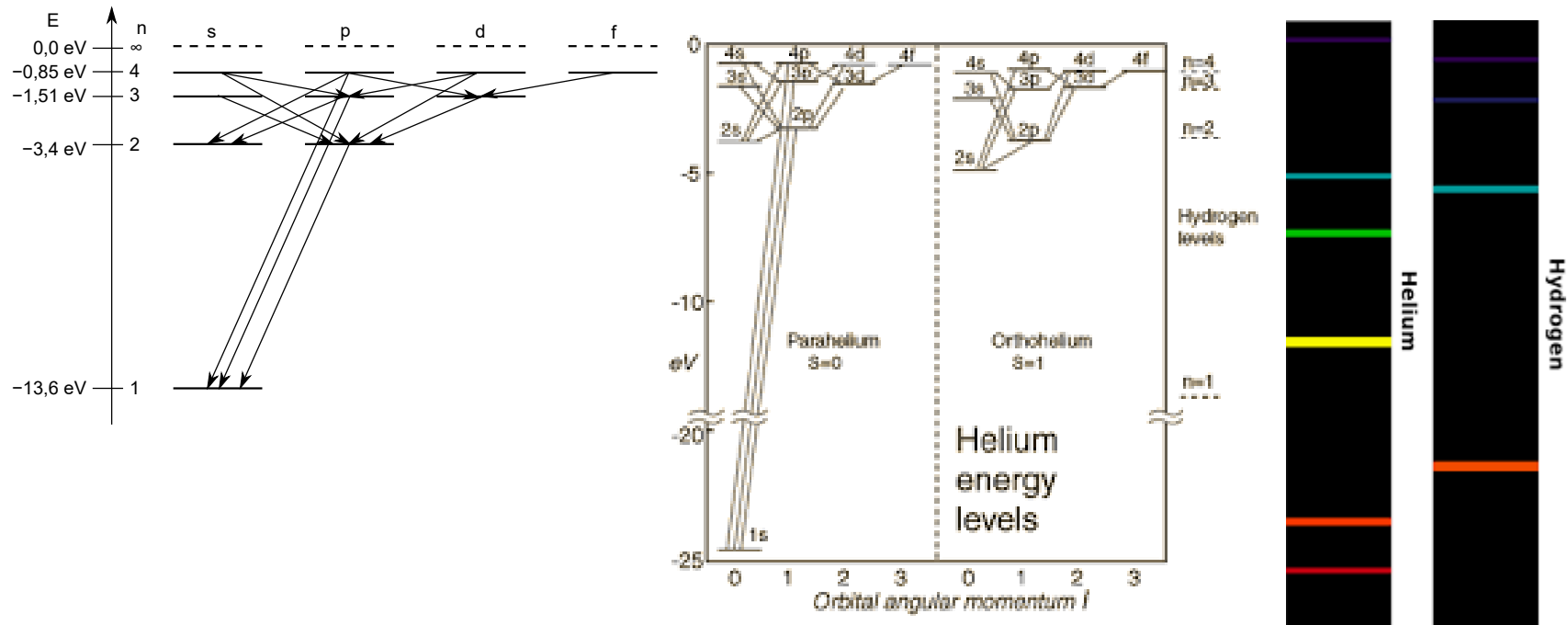
- Cząstki dzielą się na bozony (spin całkowity, np. foton, bozon Higgsa, hel-4) i fermiony (spin połówkowy, np. elektron, proton, neutron, hel-3)
- Bozony podlegają statystyce Bosego-Einsteina.
- Fermiony podlegają statystyce Fermiego-Diraca i nie mogą obsadzać tych samych poziomów energetycznych.
- Z równania Diraca wynika, że np. poziom podstawowy dla liczby kwantowej $n=1$ to naprawdę dwa stany zależne od spinu elektronu, dlatego może być obsadzony przez jeden elektron (wodór) lub dwa elektrony (hel), ale o przeciwnych spinach.



Widma liniowe



- Kwantyzacja energii powoduje, że wzbudzony atom promieniuje konkretne długości fali. Atom wodoru ma widmo zgodne z modelem Bohra. W atomie helu dochodzi zakaz Pauliego...





Reguła Hunda

- Kolejność obsadzania poziomów energetycznych powinna gwarantować minimalizację energii – w pierwszej kolejności obsadzane są puste poziomy niesparowanymi elektronami.

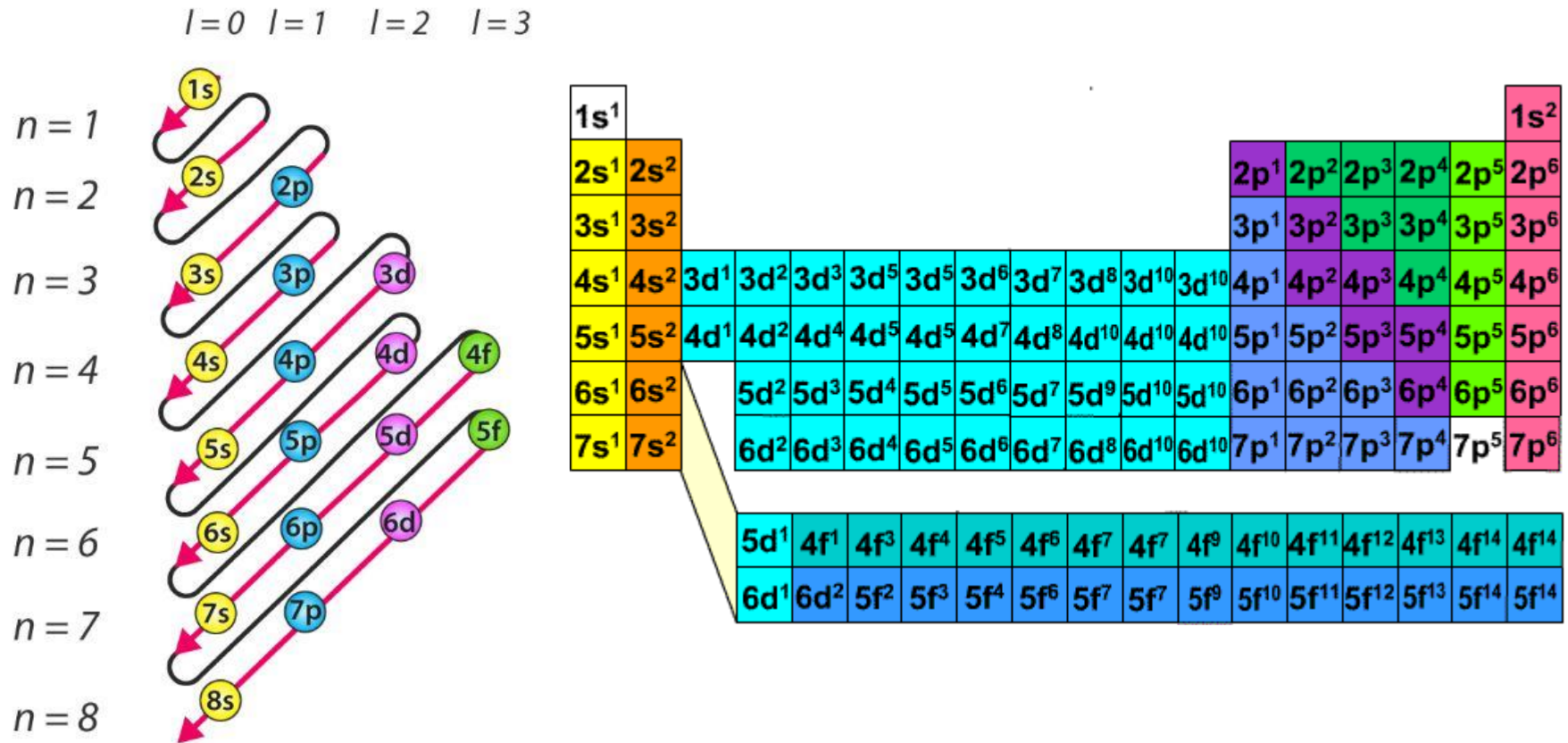
Table Representation of arrangements of electrons

Atomic Number	Element	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	Number of unpaired electrons
1	H	↑					1
2	He	↑↓					0
3	Li	↑↓	↑				1
4	Be	↑↓	↑↓				0
5	B	↑↓	↑↓	↑	↑		1
6	C	↑↓	↑↓	↑	↑		2
7	N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Kwantyzacja+Zakaz Pauliego+Reguła Hunda



- Efekt: układ okresowy pierwiastków



Układ okresowy pierwiastków i ich własności



		Alkali metals Alkaline-earth metals Transition metals Other metals Other nonmetals Halogens Noble gases Rare-earth elements (21, 39, 57–71) and lanthanoid elements (57–71 only) Actinoid elements																				
period	group																			18		
1	1*	1	2											13	14	15	16	17	2			
		1												5	6	7	8	9	10			
		H												B	C	N	O	F	He			
		1s ¹												2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶			
2		3	4											13	14	15	16	17	18			
		Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
		[He]2s ¹	2s ²											3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶			
3		11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31	32	33	34	35	36			
		Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
		[Ne]3s ¹	3s ²											3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			
4		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	49	50	51	52	53	54			
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
		[Ar]4s ¹	4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁴ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ⁹ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶			
5		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	67	68	69	70	71	72			
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
		[Kr]5s ¹	5s ²	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁵ 5s ²	4d ⁶ 5s ¹	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ⁹ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶			
6		55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
		[Xe]6s ¹	6s ²	5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ³	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ⁴	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ⁵	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 7p ⁶			
7		87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118			
		Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			
		[Rn]7s ¹	7s ²	6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ¹	5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ¹	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ¹	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶			
lanthanoid series 6		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		[Xe]4f ² 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²							
actinoid series 7		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
		[Rn]6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 7s ²	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹² 7s ²	5f ¹³ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²							

Periodic Table

Orbitals of the Outermost Electrons in 2D

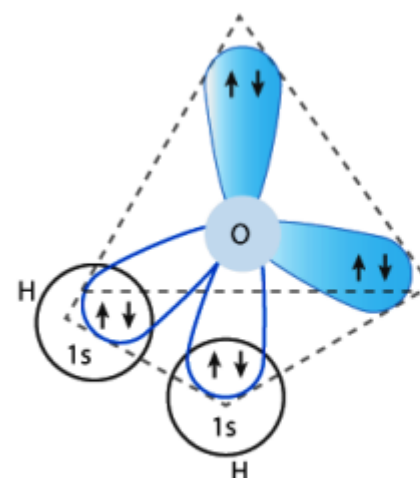
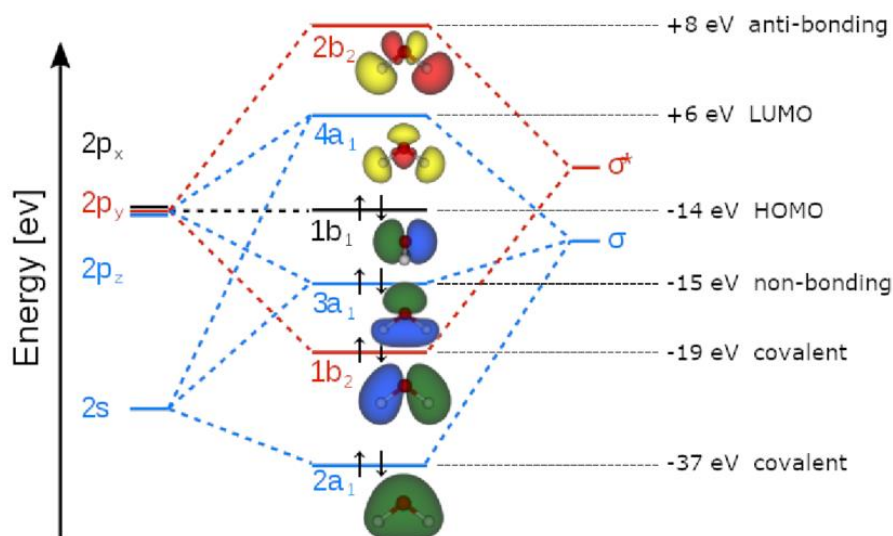
These electron orbitals show the probability of finding the outermost electron of a particular atom in any specific region around the nucleus. Orbitals of multi-electron atoms are approximated with those of hydrogen. All atoms were chosen to have the same size to aid visibility. This visualization shows the 2D case.

The figure displays a periodic table where each element's cell contains a 2D visualization of its outermost electron orbital. The orbitals are color-coded from blue (low probability) to red (high probability). The table includes elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118). A color scale on the left indicates the probability density, ranging from 0 (blue) to 1 (red). The orbitals are labeled with their principal quantum number (n) and azimuthal quantum number (l), such as 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. The orbitals are arranged in a grid that follows the periodic table's structure, with the s-block elements (groups 1 and 2) on the left, the p-block elements (groups 13-18) on the right, and the d-block elements (transition metals) in the center. The f-block elements (lanthanides and actinides) are shown at the bottom of the table. The orbitals are labeled with their principal quantum number (n) and azimuthal quantum number (l), such as 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. The orbitals are arranged in a grid that follows the periodic table's structure, with the s-block elements (groups 1 and 2) on the left, the p-block elements (groups 13-18) on the right, and the d-block elements (transition metals) in the center. The f-block elements (lanthanides and actinides) are shown at the bottom of the table.

Label format:
Z Symbol
Orbital name

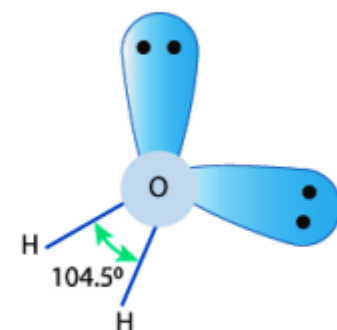


- Różne kształty związków chemicznych i różne kąty między wiązaniami wynikają z kształtów orbitali oraz interakcji między nimi. Kształt cząsteczki minimalizuje energię wszystkich atomów tej cząsteczki.
- Przykład: dlaczego monotlenek diwodoru jest dipolem?



Orbital overlap in H₂O

Hybridization of H₂O



Bent shape

Podsumowanie



- Równanie Schroedingera wyjaśnia kwantyzację energii i momentu pędu elektronu w atomie wodoru, a także kształt orbitali.
- Relatywistycznym odpowiednikiem równania Schroedingera jest równanie Diraca. Przewiduje ono połówkowy spin fermionów oraz istnienie cząstek i antycząstek oraz rozszczepienie poziomów energetycznych zależne od orbitalnej liczby kwantowej.
- Własności chemiczne danego pierwiastka (wartościowość, elektroujemność, kąty wiązań) wynikają z kolejności obsadzeni orbitali (zakaz Pauliego, reguły Hunda) oraz z kształtu zewnętrznych orbitali.