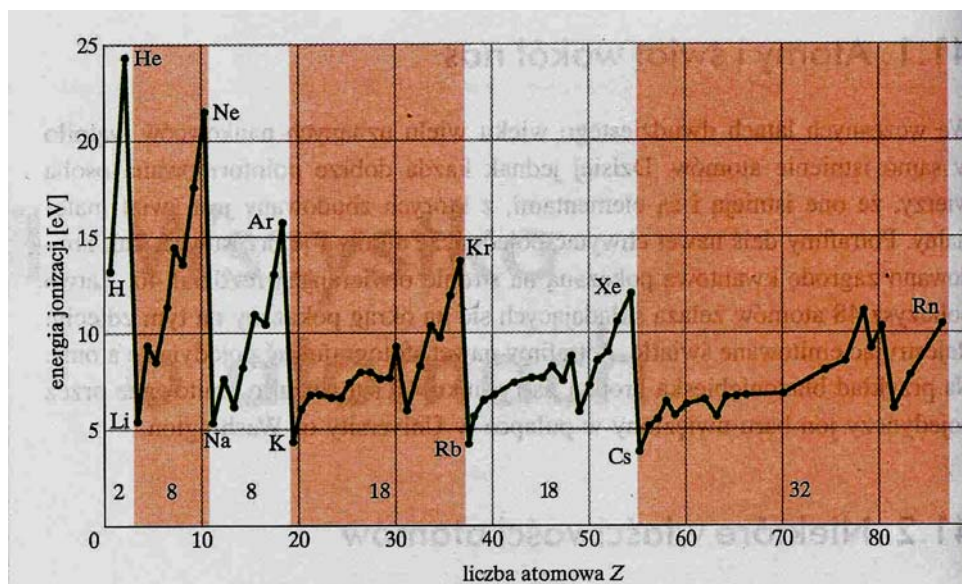


Właściwości chemiczne i fizyczne pierwiastków powtarzają się w pewnym cyklu (zebrane w grupy 2, 8, 8, 18, 18, 32 pierwiastków).



1925r. **postulat Pauliego:**

**Na jednej orbicie może znajdować się nie więcej niż 2 elektrony, czyli tylko dwa elektrony mogą być opisane tą samą funkcją falową.**

oznaczenie (*nlm*)

(100) 2 elektrony

(200), (210), (211), (21-1) 8 elektronów

(300), (310), (311), (31-1), (322), (32-2), (32-1), (321), (320) 18 elektronów

## **Eksperyment Sterna-Gerlacha** (1922r.)

Pokazano istnienie i skwantowanie **wewnętrznego momentu pędu elektronu**,  
tzw. **spinu**  $\vec{S}$

Wartość spinowego momentu pędu elektronu  
(zarówno swobodnego, jak i zlokalizowanego) może być tylko jedna:

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} + 1\right)} \cdot \hbar = 0.866\hbar$$

gdzie  $s = \frac{1}{2}$  jest spinową liczbą kwantową elektronu.

Wewnętrzny moment pędu ma stałą wartość charakterystyczną dla danej cząstki.  
Cząstka o spinie  $\frac{1}{2}$  może mieć składowe wewnętrzznego momentu pędu  
wzdłuż osi z równe  $\frac{1}{2}\hbar$  lub  $-\frac{1}{2}\hbar$ .

$$S_z = m_s \hbar$$

$m_s$  jest magnetyczną spinową liczbą kwantową. Liczba ta może przyjmować  
dwie wartości:  $m_s = +\frac{1}{2}$  (spin do góry) i  $m_s = -\frac{1}{2}$  (spin w dół)

Jeśli do opisu elektronu użyjemy czterech liczb kwantowych:  $nlmm_s$ ,  
to zasada Pauliego oznacza, że w danym stanie może znajdować się jeden elektron.

Ze spinowym momentem dipolowym związany jest własny magnetyczny moment dipolowy

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S}$$

Wartość spinowego momentu magnetycznego może być tylko jedna i wynosi

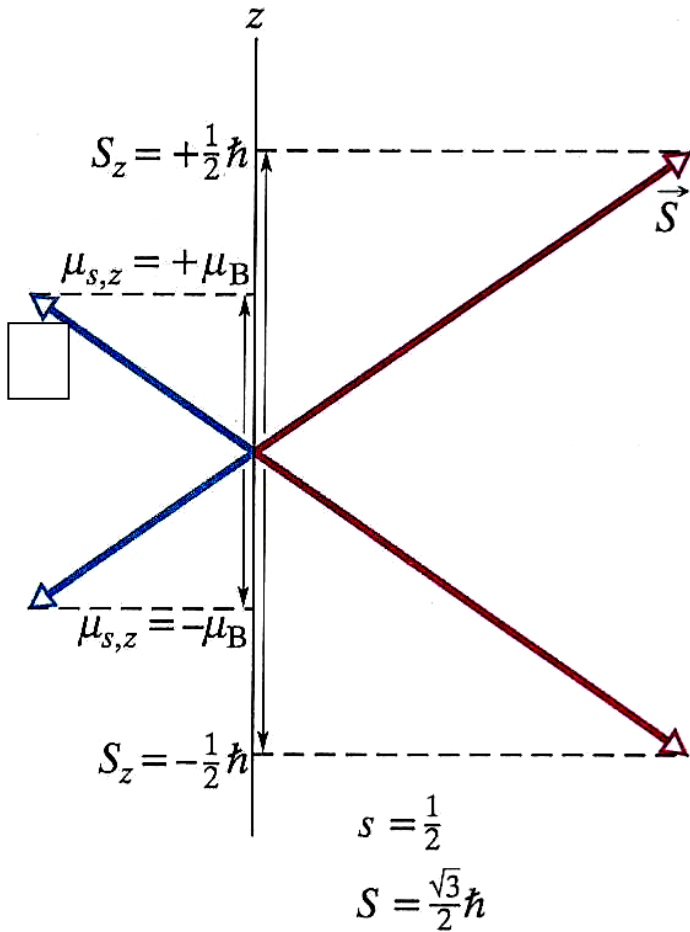
$$\mu_s = \frac{e}{2m_e} \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

Składowe  $\mu_{s,z}$  są także skwantowane

$$\mu_{s,z} = -2m_s \mu_B$$

gdzie  $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  jest **magnetonem Bohra**.

$m_e$  oznacza masę elektronu



Stany własne elektronu w atomie wodoru opisane są przez cztery liczby kwantowe  $nlmm_s$ .

Zakaz Pauliego można więc sformułować następująco:

*Stany elektronowe w atomie mogą być obsadzone wyłącznie w taki sposób, że żadne dwa elektrony nie mają dokładnie takiego samego zespołu liczb kwantowych.*

W atomie wodoru stany o tym samym  $l$  a różnym  $m$  mają tę samą energię ze względu na zachowanie momentu pędu.

W modelu atomu wodoru opisanym nierelatywistycznym równaniem Schrodingera również i stany o tym samym  $n$ , a różnym  $l$  mają tę samą energię – wynika to z charakteru energii potencjalnej, która zależy jak  $1/r$ .

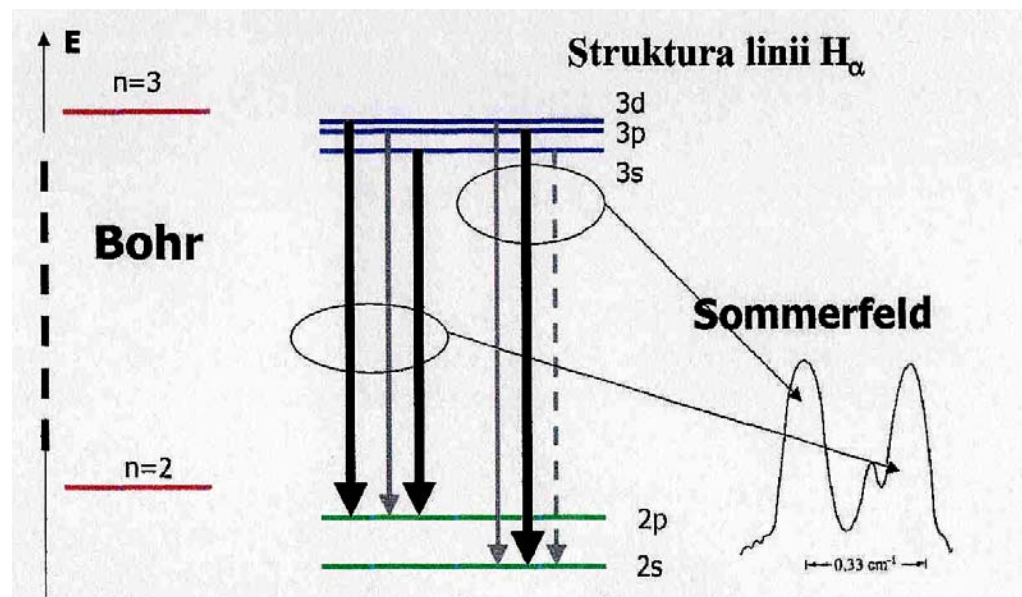
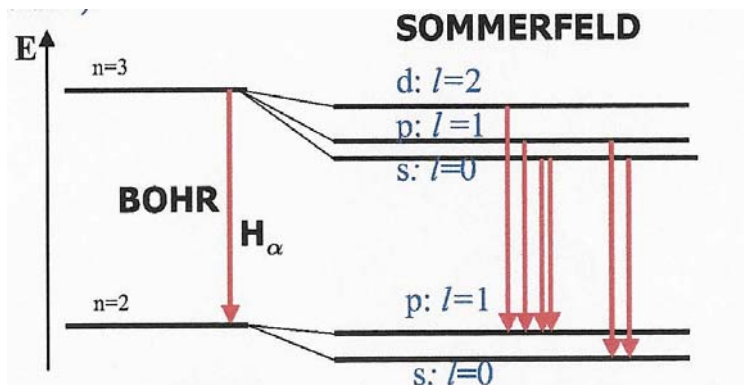
W atomach wieloelektronowych już tak nie jest.

## Atom wodoru - poprawka relatywistyczna Sommerfelda (1916r.)

Poprawka do modelu Bohra – w ogólności orbity mogą być elipsami (tak jak dla planet – Kepler), elektrony przyspieszają, gdy zbliżają się do jądra – relatywistyczny wzrost masy.

Prędkość elektronów w atomie wodoru jest  $<1\%$  prędkości światła i relatywistyczny wzór na pęd i energię powoduje niewielkie zmiany energii orbit o różnych małych półosiach (których długość zależy od orbitalnego momentu pędu  $L$ ).

Sommerfeld policzył wielkości tych zmian energii w zależności od orbitalnej liczby kwantowej  $l$ . Pokazał także, że wartość orbitalnej liczby kwantowej zależy od  $n$  - głównej liczby kwantowej w modelu Bohra:  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ , zaś poziom opisywany przez  $n$  rozszczepia się na  $n$  podpoziomów o różnych  $l$ .



Reguły wyboru – silne linie, gdy:

$$\Delta l = \pm 1$$

$\Delta n$  – brak ograniczeń

Na podstawie badań widm atomowych, ich rozszczepień subtelnych oraz rozszczepień Zeemana w zewnętrznym polu magnetycznym poznane zostały właściwości wektorów momentu pędu (orbitalnego i spinowego) oraz związanych z nimi momentów magnetycznych.

Doprowadziło to do fenomenologicznego MODELU WEKTOROWEGO dodawania tych wektorów.

Te dość sztuczne reguły, wprowadzone na gruncie modelu Bohra-Sommerfelda, znajdują swoje uzasadnienie matematyczne przez opis mechaniki kwantowej.

## Składanie orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych

Wektory  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$  dodają się tworząc  
całkowity moment pędu  $\vec{J}$

Długość wektora  $\vec{J}$  wynosi  $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$

Gdzie  $j = |l \pm s|$ , czyli dla atomu jednoelektronowego

$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$$

$j$  jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu

Składowe  $j_z$  są również skwantowane  $j_z = m_j \hbar$

gdzie  $m_j = j, j-1, \dots, 0, \dots, -j+1, -j$

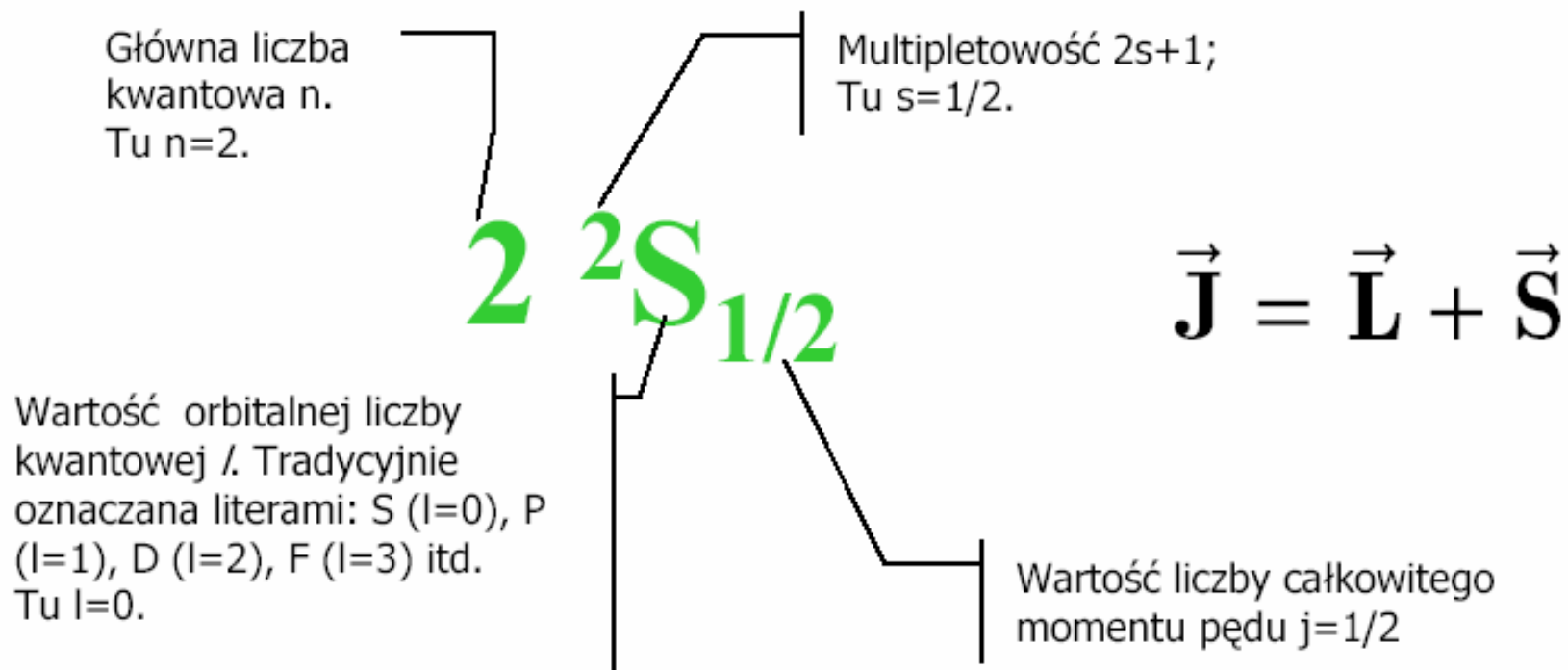
Przykład.

elektron z powłoki  $p$ , czyli  $l=1, s=1/2$ :

$$j=3/2, \quad J = \frac{1}{2}\sqrt{15}\hbar \quad m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$j=1/2, \quad J = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar \quad m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

## Poziomy (termy, stany) w atomach oznaczamy symbolami spektroskopowymi np.:



### • Oznaczenia $l$ :

- małe litery – stany jednoelektronowe np. w atomie wodoru  $1s$ ,
- duże litery – stany wieloelektronowe, wszystkie liczby dotyczą sum wektorowych spinów, orbitalnych momentów pędu i całkowitych momentów pędu stanu wieloelektronowego.



## Równanie Diraca dla atomu wodoru – efekty relatywistyczne.

Relatywistyczne równanie Diraca uwzględnia:

- wzrost masy elektronu zgodnie z teorią względności.
- ponadto ze spinem elektronu związany jest moment magnetyczny, a poruszający się elektron wokół jądra jest źródłem pola magnetycznego – prowadzi to do tzw. oddziaływania spin-orbita.

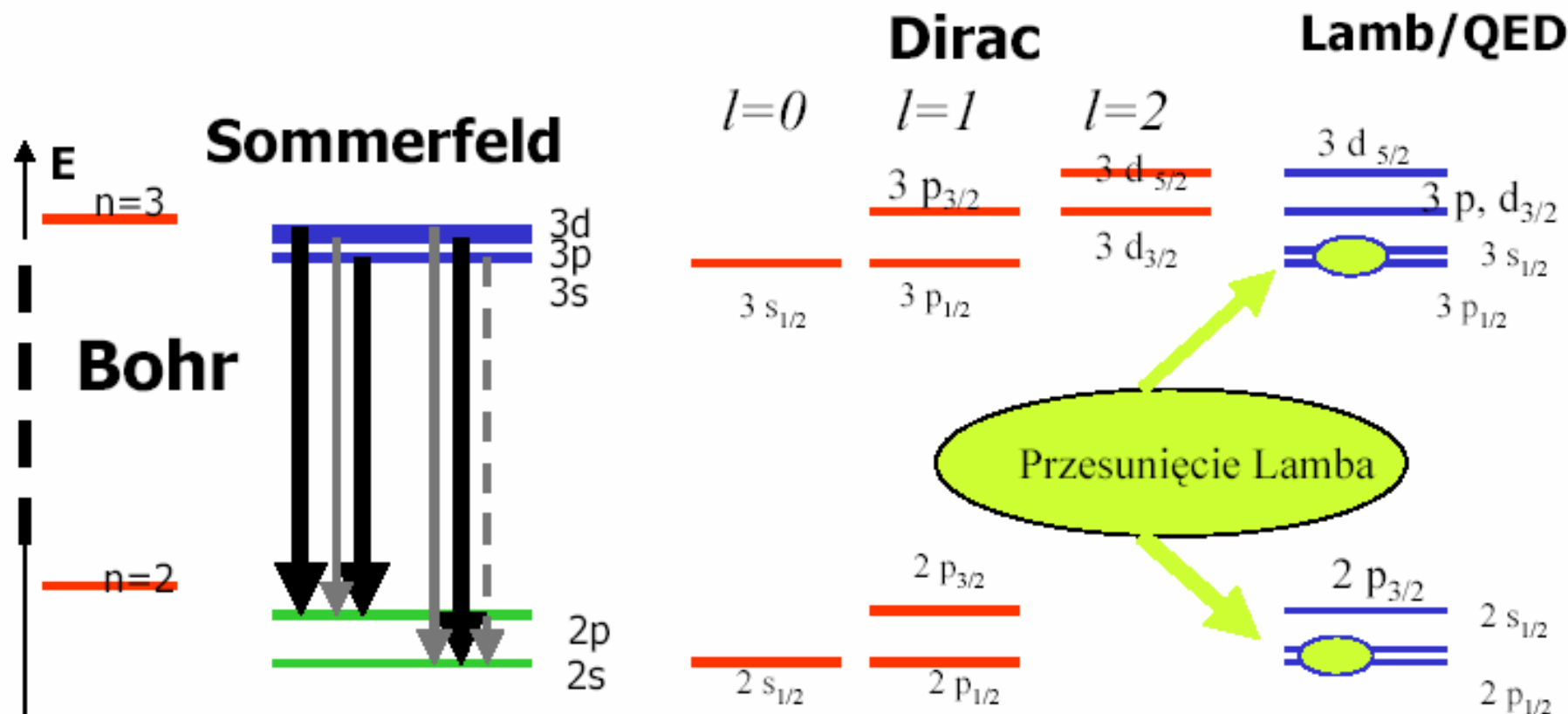
Równanie Diraca wciąż może być dokładnie rozwiązane dla atomu wodoru.

Stany muszą teraz być charakteryzowane przez całkowity moment pędu  $j$ . Stany o tym samym  $j$  i różnych  $m$  są wciąż zdegenerowane.

Zniesienie tej degeneracji następuje przez wzięcie pod uwagę tzw. próżniowych fluktuacji pola elektromagnetycznego – tzw. przesunięcie Lamba.

# Struktura linii wodoru $H_\alpha$ uwzględniająca przesunięcie Lamba i QED

Dla większej przejrzystości rysunku rozszczepienia wg. Diraca i QED zostały sztucznie powiększone w stosunku do obliczeń Sommerfelda. Rachunki D. i S. dotyczące rozszczepienia np.. 2p i 2s zgadzają się doskonale.



## Podsumowanie badań nad rozszczepieniem subtelnym i wyrażeniami na energię poziomów atomu wodoru

**Model Bohra:**  $E=E(n)$ , degeneracja ze względu na  $l, j, s$

**Poprawki relatywistyczne Sommerfelda:**  $E=E(n,l)$ , zniesienie degeneracji poziomów ze względu na  $l$ .

**Równanie Schroedingera:** odtwarza wyniki Bohra dla potencjału kulombowskiego. Oddziaływanie spin-orbita może być dodane jako poprawka do potencjału kulombowskiego.

**Relatywistyczne równanie Diraca:**  $E=E(n, j)$ , poziomy o tym samym  $j$ , a różnych  $l$  są zdegenerowane; poprawne uwzględnienie sprzężenia spin-orbita, poprawek relatywistycznych i spinu elektronu.

**QED:** samoodziaływanie elektronu z własnym polem e-m powoduje przesunięcie poziomów o  $l=0$  (przesunięcie Lamba) i zniesienie degeneracji dla  $j=1/2$ .

## Rozszczepienie nadsubtelne (hyperfine)

Jądro atomowe (np. proton) może posiadać nie znikający moment magnetyczny (dużo mniejszy od spinowego czy orbitalnego momentu magnetycznego elektronu). Sprzężenia jądrowego momentu magnetycznego z momentami elektronów powoduje bardzo słabe ( $\sim 10^{-5} E_n$ ) rozszczepienie linii, zwane rozszczepieniem nadsubtelnym.

W atomie wodoru poziom  $1s_{1/2}$  rozszczepia się na dwa poziomy odległe o

$$\Delta\tilde{\nu} = 0.0474 \text{ cm}^{-1}, \text{ co odpowiada długości fali } \lambda=21 \text{ cm}$$

Jest to słynna linia wodoru 21 cm, podstawa radioastronomii.

# Atomy wodoropodobne

Teoria atomu wodoru może być zastosowana do opisu innych obiektów o podobnej strukturze: jonów z pojedynczym elektronem, np.  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  itp. Zastępujemy potencjał poprzez:

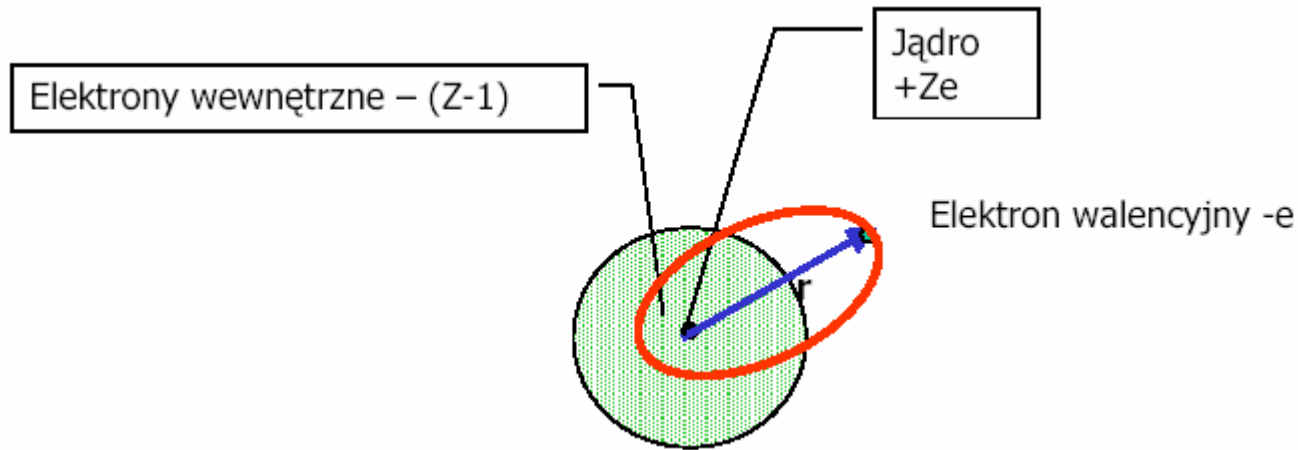
$$V = -\frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Otrzymujemy energie stanów wzbudzonych:

$$E_n = -\frac{\mu_w Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

gdzie  $Z$  oznacza liczbę protonów w jądrze, zaś  $\mu_w$  jest odpowiednią masą zredukowaną.

Przez atomy wodoropodobne rozumie się także często atomy metali alkalicznych, czyli pierwiastków pierwszej grupy układu okresowego (zamknięte powłoki wewnętrzne oraz jeden elektron walencyjny). Potencjał dla elektronu walencyjnego opisujemy daleko od jądra jak potencjał pojedynczego protonu (skuteczne ekranowanie przez  $Z-1$  elektronów rdzenia), zaś w pobliżu jądra ekranowanie zanika.



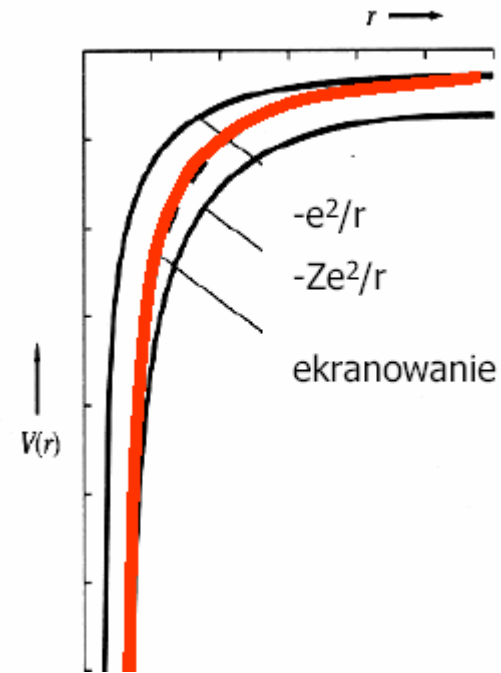
**Efektywny potencjał w którym porusza się elektron walencyjny pierwiastka alkalicznego.**

**Dla małych odległości potencjał zachowuje się jak:**

$$V(Ze^2) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**Zaś dla dużych jak:**

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



W takim potencjale następuje zniesienie degeneracji ze względu na orbitalny moment pędu – stany o tym samym  $n$  i różnym  $l$  mają inne energie.

Energie elektronu walencyjnego dla pierwiastków alkalicznych wyrazić można w podobnej postaci, jak w przypadku atomu wodoru:

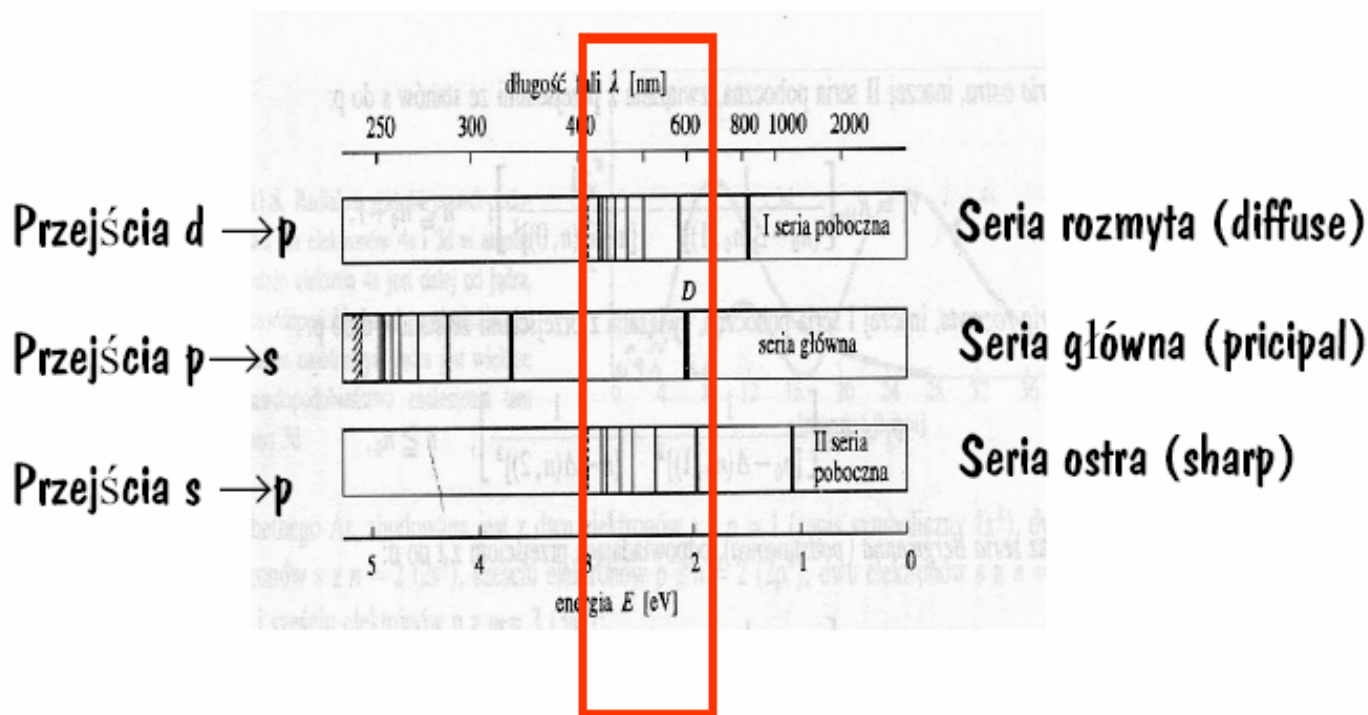
$$E_{n,l} = -R_{alkaliczny} \left( \frac{1}{(n - \Delta(n,l))^2} \right)$$

Poprawkę  $\Delta(n,l)$  nazywamy *defektem kwantowym*. Defekt kwantowy maleje ze wzrostem  $l$ .

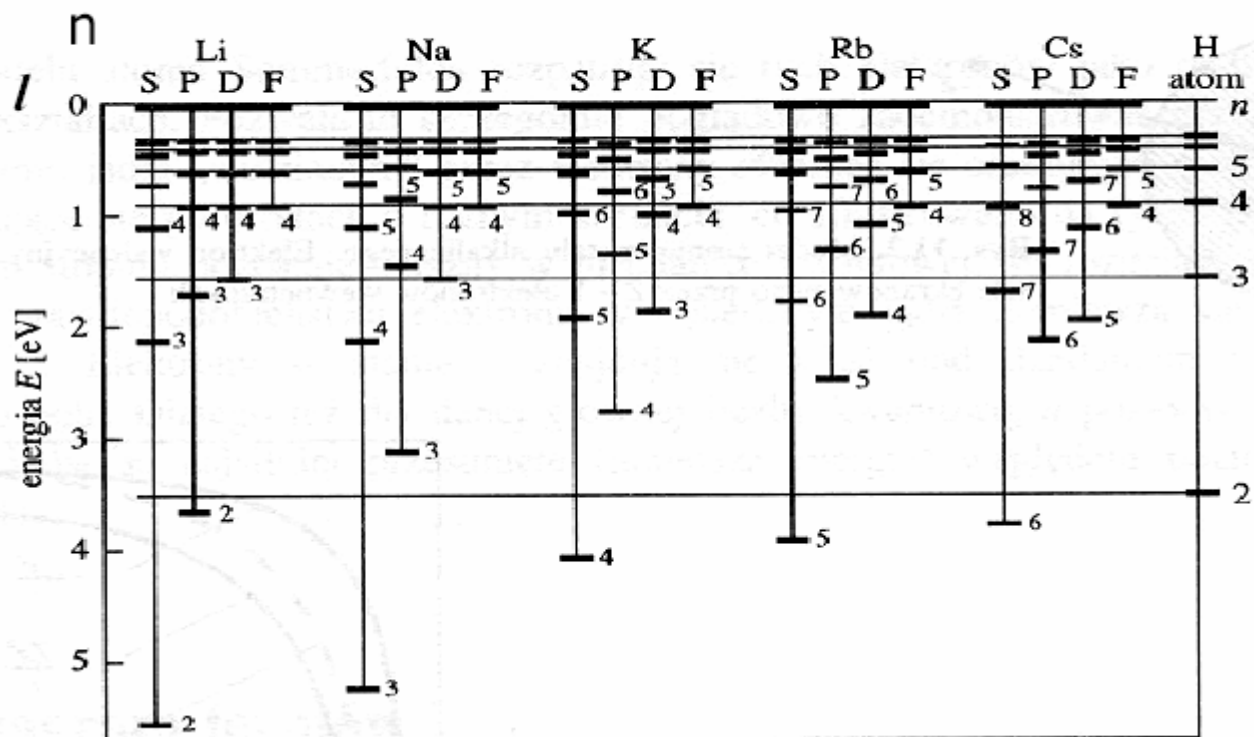
Podobnie jak w atomie wodoru linie układają się w serie.

Dozwolone przejścia dla  $\Delta l = \pm 1$ .

### Ważniejsze serie widmowe sodu:

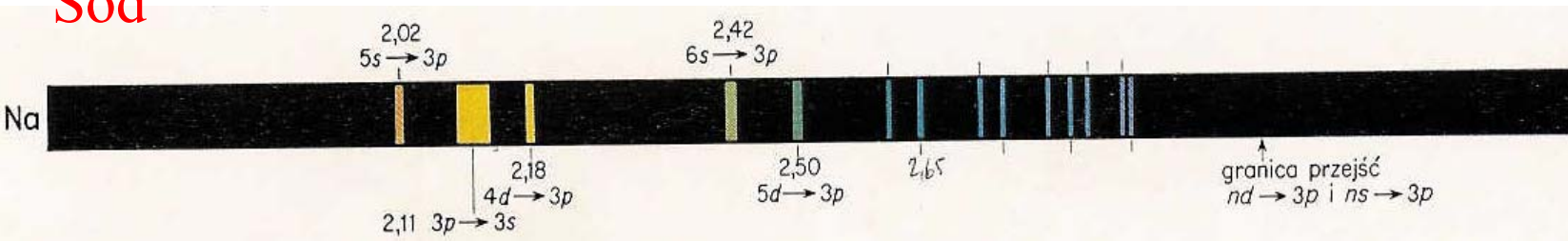


## Poziomy energetyczne elektronów walencyjnych pierwiastków alkalicznych

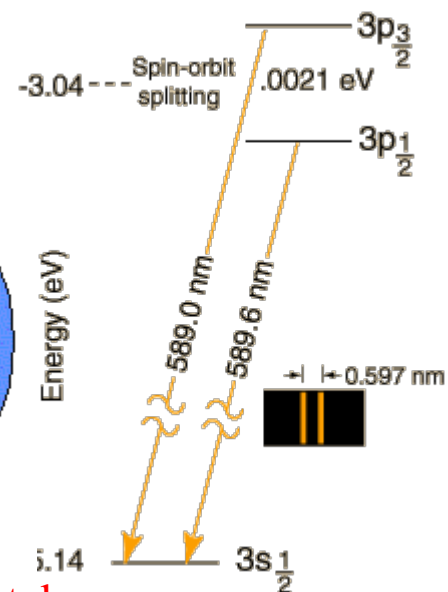
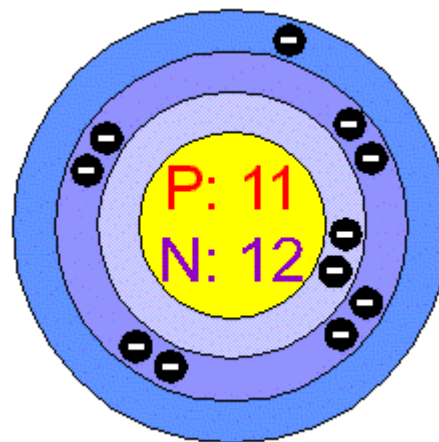
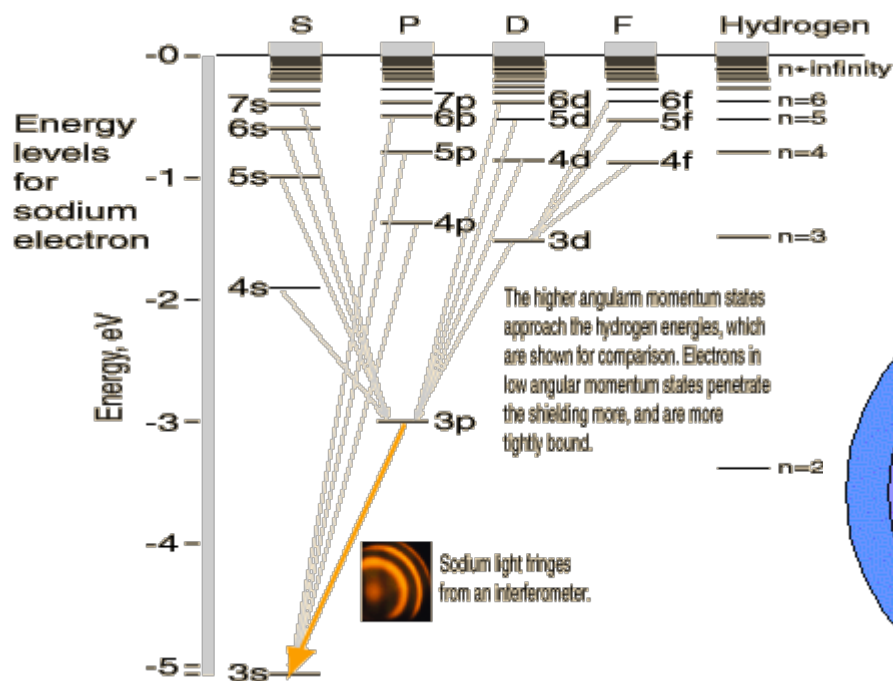




# Sód



Dublet „D” 588,9963nm i 589,5930nm



Dublet Na – przejście z poziomu 3p do 3s - w wodorze energia taka sama.  
 Dla elektronu 3s penetracja powłoki 1s jest większa i jest ona mniej ekranowana niż dla elektronu 3p - poziom 3s jest poniżej poziomu 3d (silniej związany).  
 Dublet – rozszczepienie 3p na poziomy o całkowitym momencie pędu  $j=3/2$  and  $j=1/2$  na skutek oddziaływania spin-orbita.

Sprzężenie L-S momentów magnetycznych powoduje skorelowanie i sumowanie się momentu orbitalnego  $\mathbf{L}$  i spinu  $\mathbf{s}$  do wektora całkowitego momentu pędu  $\mathbf{J}$ .

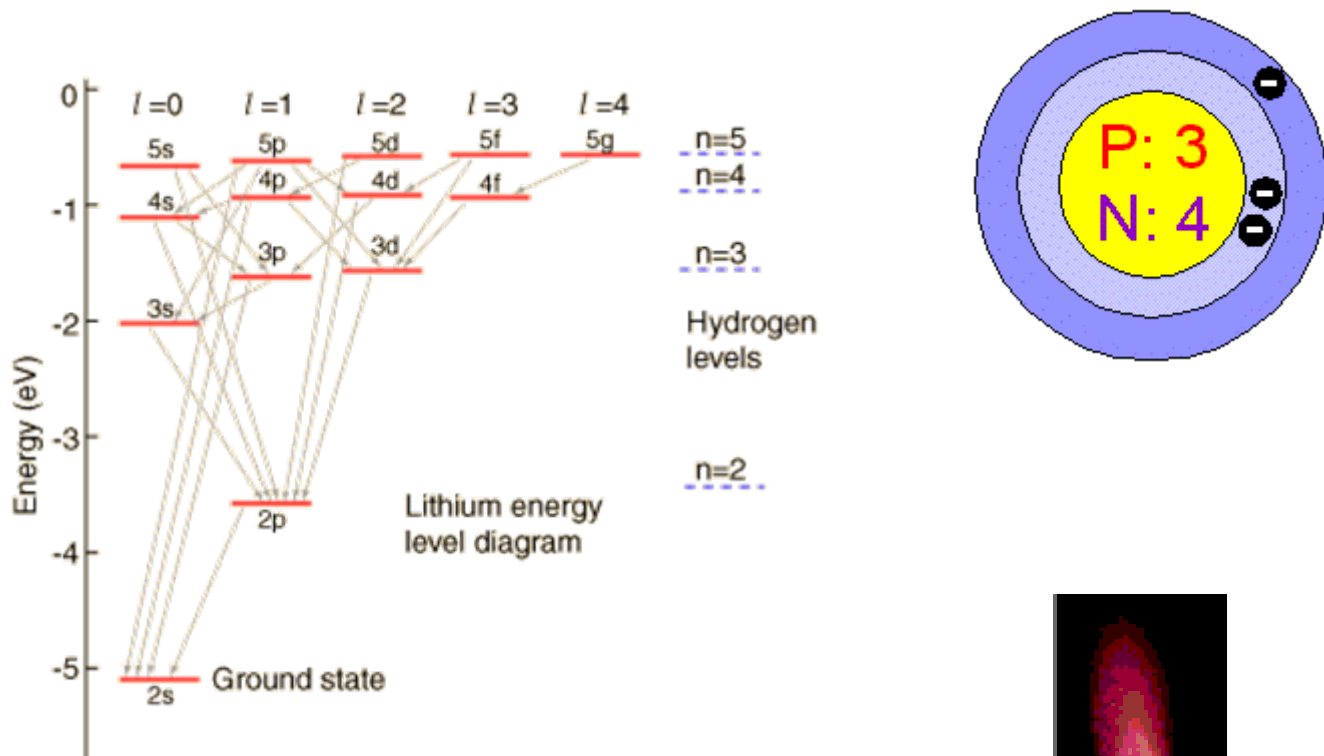
Liczba kwantowa  $j$  określająca długość  $\mathbf{J}$  może przyjmować dwie wartości:  $l+1/2$  lub  $l-1/2$ .

### W atomie sodu

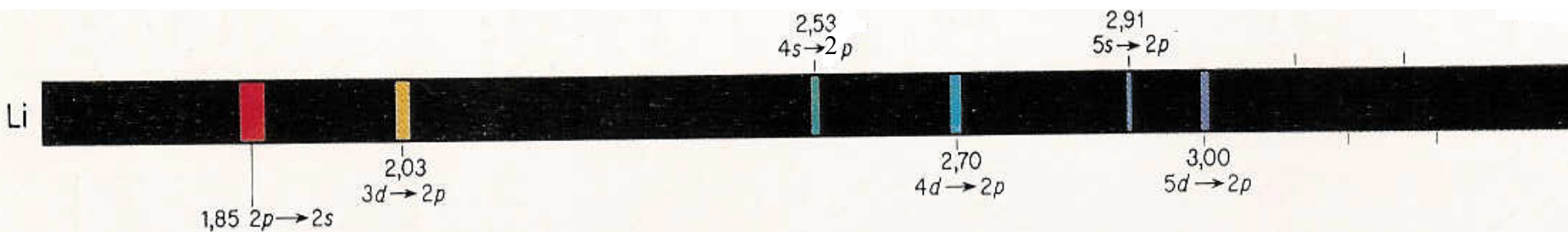
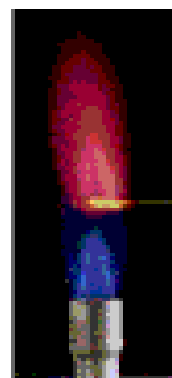
Stan 3S w notacji spektroskopowej to  $3^2S_{1/2}$ ; nie jest rozszczepiony.

Stan 3P to dwa stany:  $3^2P_{1/2}$  i  $3^2P_{3/2}$ ; jest rozszczepiony.

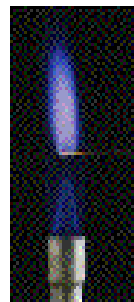
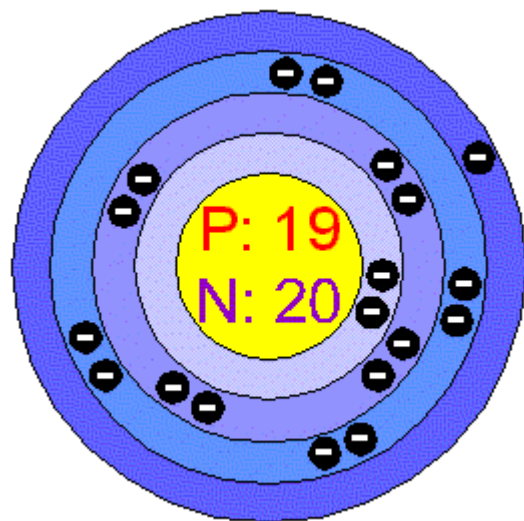
# Lit



Dublet dla przejścia  $2p \rightarrow 2s$



# Potas



Dublet dla przejścia  $4p \rightarrow 4s$