

Wykład 14. 12 .2016

Budowa atomu 3

Model atomu według mechaniki kwantowej

Równanie Schrödingera dla atomu wodoru i jego rozwiązania

Liczby kwantowe n , l , m_l :

- Kwantowanie energii i liczba kwantowa n – poziomy energetyczne,
- Kwantowanie orbitalnego momentu pędu i liczby kwantowe l , m_l .

Degeneracja – jednej wartości energii odpowiada więcej stanów

Powłoki, podpowłoki i orbitale elektronowe; notacja spektroskopowa

Atom w zewnętrznym polu magnetycznym

Spin elektronu

Zakaz Pauliego

Równanie Schrödingera – równanie własne dla hamiltonianu H

$$H\Psi = E \Psi$$

$$H = T + V(x,y,z) \quad , \quad \Psi = \Psi(x,y,z)$$

H to **hamiltonian** opisujący **całkowitą energię** elektronu (kinetyczną T + potencjalną U)

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv \frac{mv}{m} = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

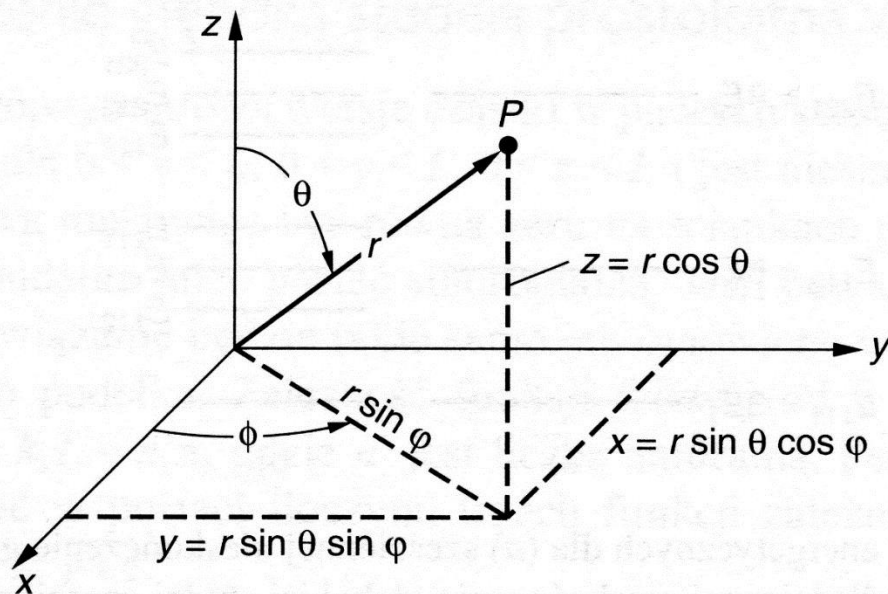
E to **wartości własne** - możliwe (dozwolone) **wartości energii** elektronu w atomie,

Ψ to **funkcje własne** opisujące **stany** (dozwolone) elektronu w atomie.

Równanie Schrödingera dla atomu H rozwiązuje się we współrzędnych sferycznych

Niełatwe, ale rozwiązywalne!!!

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$



Nieruchome jądro w początku układu współrzędnych, położenie elektronu w ruchu wokół jądra opisuje punkt P o współrzędnych r, θ, φ .

Co mówi rozwiązanie?

Nowe liczby kwantowe

Kwantowanie energii i orbitalnego momentu pędu

Degeneracja

Liczby kwantowe

Rozwiązanie równania S. prowadzi do pojawienia się
3 liczb kwantowych:

$$H\Psi_{nlm} = E_n \Psi_{nlm}$$

Możliwe (dozwolone) wartości wszystkich liczb kwantowych:

$n = 1, 2, 3, \dots$ kwantowanie energii elektronu

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ kwantowanie wartości orbitalnego momentu pędu elektronu

$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ kwantowanie składowej momentu pędu

(Uwaga: liczbę kwantową składowej momentu pędu oznaczamy symbolem m_l ; w powyższym RS nie ma indeksu l przy symbolu m z powodów typograficznych)

Energia elektronu zależy tylko od jednej (głównej) liczby kwantowej n

Gdzie jest elektron? Interpretacja funkcji falowej.

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest dane kwadratem modułu jego funkcji falowej, a więc jest różne od zera tam, gdzie funkcja falowa jest różna od zera.

W miejscach, gdzie kwadrat modułu ma wartość większą, prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest większe, tam gdzie mniejszą – mniejsze.

Wartości funkcji radialnych $R_{nl}^2(r)$ wskazują więc, jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w odległości r od jądra dla n, l . Wartości r , dla których każda z tych funkcji ma wartość maksymalną, oznaczają odległości od jądra, dla których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest duże..

Zauważ, że inaczej niż w modelu Bohra, elektrony nie poruszają się po orbitach o ściśle określonych promieniach. Interpretacja kwantowomechaniczna pozwala mówić tylko o obszarach większego i mniejszego prawdopodobieństwa pojawienia się elektronu.

Interpretacja fizyczna rozwiązań równania Schrödingera

Kwantowanie energii

Wartość energii elektronu zależy jedynie od **głównej liczby kwantowej n** (tak, jak w modelu Bohra)

$$E_n = -\frac{13.6eV}{n^2} \propto -\frac{1}{n^2}$$

Radialna, czyli zależna tylko od jednej współrzędnej r (tzn. od odległości od jądra) więc część funkcji falowej

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \mathbf{R}(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi).$$

Kwadrat funkcji $\mathbf{R}(r)$ opisuje prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w odległości r od jądra („orbity”).

Kwantowanie orbitalnego momentu pędu elektronu

Kątowa, czyli zależna tylko od dwóch współrzędnych sferycznych θ , φ część funkcji falowej $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$

Dwa słowa o momencie pędu cząstki

Moment pędu L cząstki jest wektorem !

Jeżeli cząstka o masie m porusza się po okręgu z prędkością v , to jej moment pędu jest wektorem o wartości (długości) równej mvr prostopadłym do płaszczyzny okręgu.

Każdy wektor ma 3 składowe: L_x , L_y , L_z

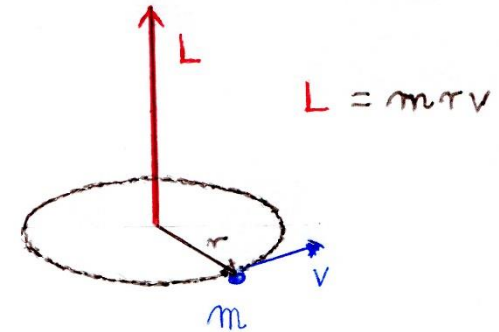
Przypomnij sobie warunek kwantowania w modelu Bohra:

Dozwolone są jedynie orbity o takim promieniu r , że

$$mvr = nh/2\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(warunek kwantowania momentu pędu)

Liczba n to „liczba kwantowa” (główna)



Kwantowanie wartości i rzutu orbitalnego momentu pędu

Kwadrat momentu pędu:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

orbitalna liczba kwantowa

Składowa L_z momentu pędu:

$$L_z = m_l \hbar$$

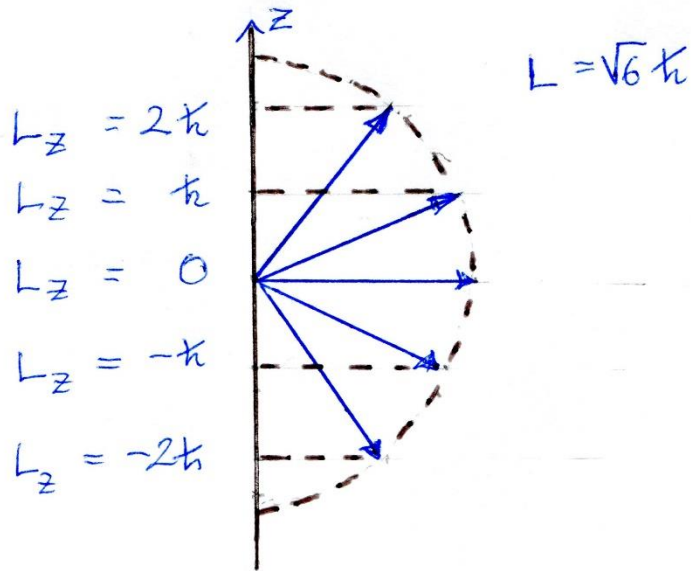
$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-2, l-1, l$$

orbitalna magnetyczna

liczba kwantowa

Kwantowanie momentu pędu dla $l=2$

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$



$$L^2 = l(l+1) \hbar^2 = 2(2+1) \hbar^2 = 6\hbar^2$$

W przypadku $l=2$ moment pędu może mieć pięć składowych odpowiadających pięciu możliwym wartościom liczby kwantowej m_l .

Degeneracja – jednej wartości energii (wartości własnej hamiltonianu) odpowiada więcej niż jedna funkcja falowa

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	liczba stanów: 1
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	liczba stanów: $1+3 = 4$
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, 1$	
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	liczba stanów $1+3+5 = 9$
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, 1$	
	$l = 2$	$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$	

Wartości energii zależą **jedynie** od liczby kwantowej n .

Każdej z nich (czyli jednej wartości n) odpowiada wiele funkcji falowych – **stanów** -numerowanych liczbami kwantowymi l (a więc odpowiadających stanom o różnych wartościach momentu pędu) oraz m_l (a więc o różnych wartościach składowej z momentu pędu). **Krotność degeneracji** wzrasta z wartością n .

Orbital elektronowy to stan elektronu charakteryzowany liczbami n, l, m_l

Powłoki i podpowłoki elektronowe

Wszystkie stany mające tę samą główną liczbę kwantową n tworzą **powłokę**. Oznacza się je literami **K** (dla $n=1$), **L** (dla $n=2$), **M** (dla $n=3$) itd..

Wszystkie stany mające te same wartości liczb n i l tworzą **podpowłokę**. Podpowłoki, dla których wartość $l = 0, 1, 2, \dots$ oznacza się literami **s, p, d, ...**

Na przykład stan oznaczony symbolem **3p** oznacza stan z $n=3$ i $l=0$.

Notacja spektroskopowa

Tradycyjnie stany o różnych wartościach liczby kwantowej l są oznaczane symbolami literowymi jak w poniższej tabelce. Łącznie z główną liczbą kwantową $n=1,2,3,\dots$ mamy ogólnie przyjęte oznaczenia (powłoki K, L, M);

1s; 2s,2p; 3s,3p,3d;

symbol:	s	p	d	f
wartość l :	0	1	2	3.....

Powłoki i podpowłoki - notacja

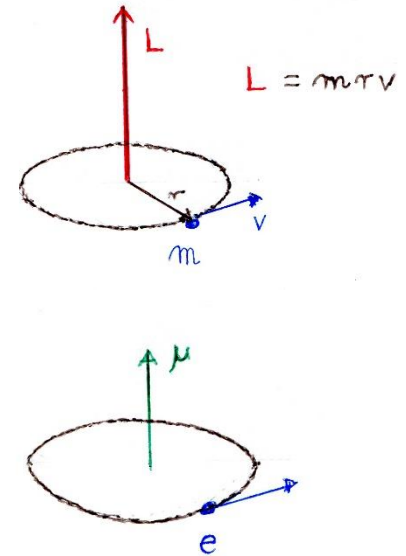
n	powłoka	l	podpowłoka
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f

Atom w zewnętrznym polu magnetycznym

Poruszający się wokół jądra elektron ma **moment magnetyczny** μ proporcjonalny do orbitalnego momentu pędu L .

Ten moment magnetyczny oddziałuje z zewnętrznym polem magnetycznym, co prowadzi do rozszczepienia zdegenerowanych poziomów energetycznych (**efekt Zeemana**).

Zauważ, że jeżeli $l = 0$ (moment pędu równy zero), to również moment magnetyczny jest równy zero. Oznacza to, że poziom charakteryzowany liczbą orbitalnego momentu pędu $l=0$ nie rozszczepia się w polu magnetycznym.

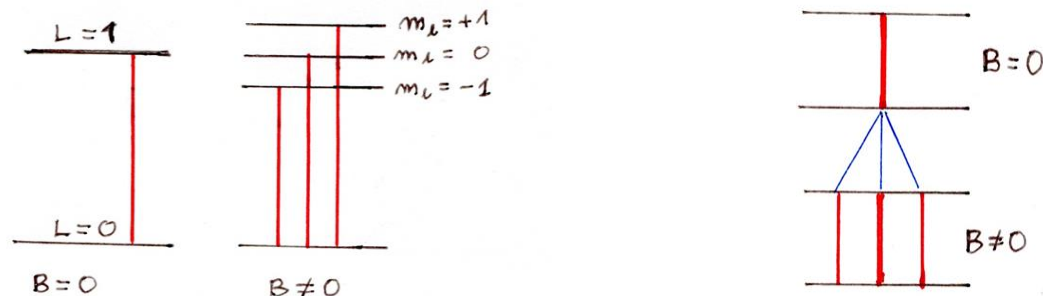


Rozszczepienie poziomów energetycznych (usunięcie degeneracji) dla podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu atomu H w polu magnetycznym – efekt Zeemana

Gdy nie ma pola magnetycznego to przejściu między stanami ($n=2, l=1$) i ($n=1, l=0$) odpowiada **jedna** linia widmowa o częstości f odpowiadającej energii przejścia $E_2 - E_1 = hf$.

W stałym zewnętrznym polu magnetycznym poziom górny z $l=1$ **rozszczenia się na trzy poziomy**: poziom o niezmięnionej energii E_2 oraz dwa poziomy o energiach przesuniętych względem energii pierwotnej o wartości $+\Delta$ i $-\Delta$.

W efekcie zamiast pierwotnej linii widmowej o częstości f powstają **trzy linie** odpowiadające przejściom z każdego z trzech poziomów górnych powstałych z rozszczepionego przez pole magnetyczne poziomu górnego na nierozszczepiony poziom dolny (który nie rozszczepia się w polu, bo tu $l=0$)



Spin elektronu

Własny (niezwiązany z ruchem orbitalnym wokół jądra) moment pędu elektronu

Doświadczenie Sterna-Gerlacha 1922 – kwantowanie przestrzenne (opis doświadczenia HRW 41.5)

W doświadczeniu SG wiązka atomów srebra była odchylana w niejednorodnym polu magnetycznym B przez działanie siły $F_z = \mu_z (dB/dz)$. Moment magnetyczny jest proporcjonalny do momentu pędu. Moment orbitalny elektronu w tym doświadczeniu był równy zero, a mimo to na ekranie zarejestrowano **dwie** plamki. Oznacza to, że moment magnetyczny odpowiedzialny za odchylenie nie mógł być związany z momentem pędu orbitalnym – stąd wniosek, że elektron ma swój własny, wewnętrzny moment pędu – **spin S** -, którego składowa w kierunku osi z może przyjmować tylko dwie wartości:

$$S_z = m_s (h/2\pi), \quad m_s = +1/2, -1/2$$

m_s spinowa magnetyczna liczba kwantowa

Liczby kwantowe elektronu w atomie wodoru i zakaz Pauliego

Do wprowadzonych uprzednio trzech liczb kwantowych n , l , m_l należy dodać czwartą liczbę kwantową m_s związaną z rzutem spinowego momentu pędu na oś z . Te cztery liczby kwantowe charakteryzują **STAN KWANTOWY** elektronu:

$$n, l, m_l, m_s$$

Uwaga: Nie trzeba mówić o liczbie kwantowej spinu s (analogia do liczby kwantowej orbitalnego momentu pędu l), bo jej wartość jest zawsze równa $1/2$, natomiast możliwe są tu dwie wartości rzutu spinu: $m_s = +1/2$ oraz $m_s = -1/2$

Zakaz (reguła) Pauliego: Żadne dwa elektrony w tym samym atomie nie mogą posiadać identycznego zbioru wszystkich czterech liczb kwantowych, tzn. nie mogą być w tym samym stanie kwantowym.

Przykład: dozwolone stany elektronowe dla $n=3$

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	liczba stanów: 1
$n = 2$	$l = 0$ $l = 1$	$m_l = 0$ $m_l = -1, 0, 1$	liczba stanów: $1+3 = 4$
$n = 3$	$l = 0$ $l = 1$ $l = 2$	$m_l = 0$ $m_l = -1, 0, 1$ $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$	liczba stanów $1+3+5 = 9$

Dla każdego orbitalu opisanego trójką liczb (n, l, m_l) możliwe są **dwa stany spinowe** odpowiadające

$m_s = +1/2$ („spin w górę \uparrow ”) oraz $m_s = -1/2$ („spin w dół \downarrow ”)

Dotąd było o atomie wodoru, który
ma tylko jeden elektron

A co dzieje się w atomie
wieloelektronowym?

Obsadzanie kolejnych stanów - przykłady

Atom H ($Z=1$, 1 elektron):

W stanie podstawowym możliwy jeden z dwóch stanów

$$1\ 0\ 0\ +1/2 \quad \text{lub} \quad 1\ 0\ 0\ -1/2$$

Tę konfigurację elektronową zapisujemy jako $1s^1$

Atom He ($Z=2$, 2 elektrony):

W stanie podstawowym ich liczby kwantowe to:

$$1\ 0\ 0\ +1/2 \quad \text{oraz} \quad 1\ 0\ 0\ -1/2$$

Mówimy, że powłoka K ($n=1$) jest **zapełniona** i konfiguracja elektronowa jest $1s^2$

Obsadzanie kolejnych stanów - przykłady

Atom Li ($Z=3$, 3 elektrony):

W stanie podstawowym dwa elektrony są na podpowłóce 1s, a trzeci na podpowłóce 2s → konfiguracja $1s^2 2s^1$

Atom Be ($Z=4$, 4 elektrony):

W stanie podstawowym dwa elektrony są na podpowłóce 1s, następne dwa na podpowłóce 2s → konfiguracja $1s^2 2s^2$

Atom C ($Z=6$, 6 elektronów)

W stanie podstawowym dwa elektrony są na podpowłóce $1s^2$, kolejne dwa na podpowłóce 2s, a kolejne dwa na podpowłóce 2p, ale na różnych orbitalach (tzn. o różnych m_l) z niesparowanymi spinami → konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^2$

Obsadzanie kolejnych stanów - przykłady

Atom Ne ($Z=10$, 10 elektronów): Gaz szlachetny

Konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^6$

Mówimy, że powłoka L ($n=2$) jest **zapełniona**

Pytania do wykładu 3

1. Energia elektronu w atomie wodoru ze wzrostem liczby kwantowej n :
a) rośnie, b) maleje
2. Jaką wielkość fizyczną opisują liczby kwantowe l oraz m_l ?
3. Co to jest spin elektronu?
4. Na czym polega zjawisko zwane degeneracją stanów elektronowych?
5. O czym mówi zasada Pauliego?

Koniec wykładu 3