

3.7. Model współczesny

Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987) (Rysunek 3-35) w swojej pracy doktorskiej z 1924 roku, wysunął przypuszczenie, że skoro fale elektromagnetyczne mogą przejawiać naturę korpuskularną, to również cząstki materii, takie jak np. elektrony, mogą przejawiać własności falowe (5). De Broglie uważał, że każdej cząstce o pędzie p można przypisać falę materii o długości

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

gdzie λ - długość fali, h - stała Plancka, p - pęd cząstki.

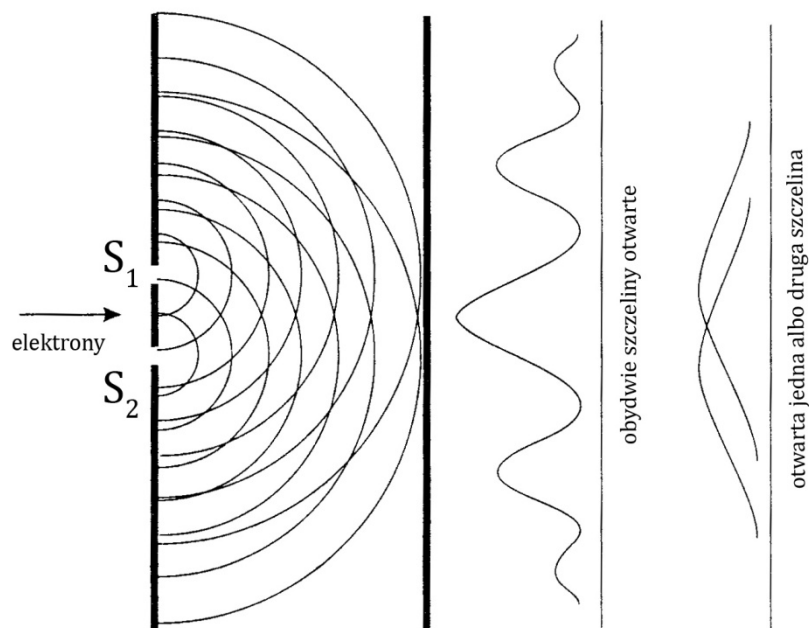
Odwrotna proporcjonalność długości fali materii do pędu cząstki powoduje, że aspekt falowy ciał makroskopowych, takich jak kule bilardowe czy planety, nie odgrywa praktycznie żadnej roli. Ze względu na ich masy, większe o rzędy wielkości od mas elektronów (czy nawet całych atomów), mają one bowiem bardzo małą długość fal materii. Z kolei w przypadku elektronów długość fali maleje ze wzrostem prędkości i dla prędkości bliskich prędkości światła osiąga wartość rzędu 10^{-12} m.

Hipoteza de Broglie'a została udowodniona doświadczalnie w 1927 roku przez Clintona Josepha Davissona (1881-1958) i Lestera Halberta Germera (1896-1971). W swoim doświadczeniu, w którym badali rozpraszanie elektronów na blaszce niklowej zauważyli, że rozkład kątowy rozpraszanych elektronów zmienił się zasadniczo, gdy po awarii polegającej na utlenieniu się blaszki wygrzano ją i ponownie zbadano rozpraszanie na niej elektronów. Ku ich zdumieniu wynik pokazał, że charakter zmian, których przyczyną była rekrytalizacja blaszki, tłumaczył się wtedy, gdy przyjęto, iż elektrony, podobnie jak fale elektromagnetyczne, ulegają dyfrakcji i interferencji – wykazują więc cechy falowe przewidziane przez Broglie'a. Sieć krystaliczna metalu, na powierzchni którego rozpraszano elektrony, spełniała bowiem dla nich analogiczną rolę jak siatka dyfrakcyjna dla światła i powodowała powstanie charakterystycznych obrazów dyfrakcyjnych. Warunki interferencji okazały się dla badanego metalu identyczne jak dla promieniowania rentgenowskiego.

Inne doświadczenie pokazujące falową naturę elektronów polega na przepuszczaniu elektronów przez szczeliny (Rysunek 3-36). Przepuszczenie strumienia elektronów tylko przez jedną szczelinę (S1 lub S2) powoduje powstanie na kliszy obrazu miejsc, w które trafiły poszczególne cząstki – najczęściej trafiać obserwuje się w miejscu naprzeciwko otwartej szczeliny i ich liczba stopniowo maleje w miarę wzrostu odległości od tego miejsca. Gdy elektrony docierają do kliszy przez obie szczeliny, powstaje na niej charakterystyczny obraz interferencyjny, którego nie tłumaczą prawa fizyki klasycznej traktujące elektron jako cząstkę, gdyż w takim wypadku otrzymany obraz powinien być sumą obrazów powstałych w wyniku przejść elektronów przez pojedyncze szczeliny.

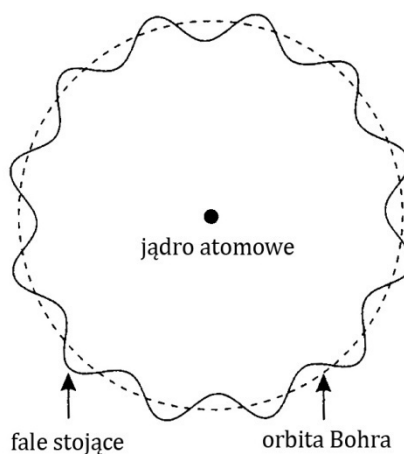


**Rysunek 3-35 - Louis Victor
Pierre Raymond de Broglie**



Rysunek 3-36 - Zjawisko interferencji fal materii elektronów

Co ciekawe, hipoteza de Broglie'a tłumaczy występowanie orbit stacjonarnych w modelu Bohra (Rysunek 3-37). Interpretacja elektronu w atomie jako fali stojącej niesie ze sobą konieczność uznania długości orbity stacjonarnej jako całkowitej wielokrotności długości fali λ elektronów. W przeciwnym wypadku fale ulegałyby wygaszeniu w wyniku interferencji destruktywnej. (5)



Rysunek 3-37 - Powiązanie fal materii z orbitami stacjonarnymi Bohra

Aby liczba fal na orbicie była liczbą całkowitą musi być spełniony warunek:

$$n\lambda = 2\pi r$$

gdzie n – liczba całkowita, λ - długość fali materii elektronu, r – promień dozwolonej orbity w modelu Bohra.

Uwzględniając, że długość fali cząstki zależy od jej pędu:

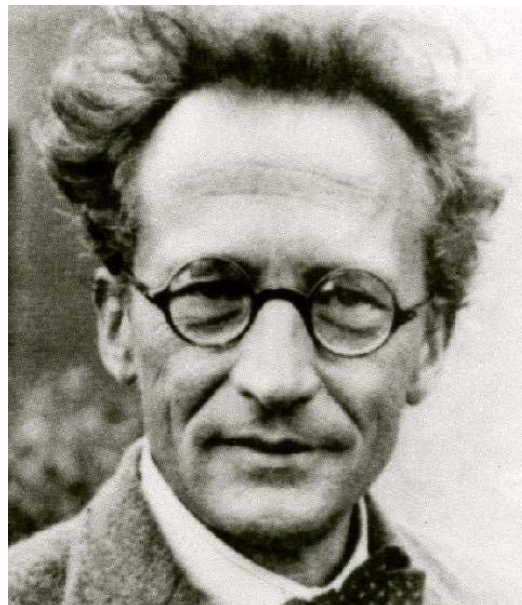
$$\lambda = \frac{h}{p}$$

gdzie h – stała Plancka, p – pęd cząstki oraz, że pęd jest iloczynem masy cząstki oraz jej prędkości:

$$p = mV$$

otrzymuje się pierwszy warunek kwantowy Bohra:

$$mVr = \frac{nh}{2\pi}$$



Rysunek 3-38 - Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961) (Rysunek 3-38), uwzględniając idee de Broglie'a, przypisał własności falowe dowolnej cząstce (41). Jej ruch opisał funkcją zespoloną współrzędnych przestrzennych i czasu – funkcją falową Ψ .

Postać funkcji falowej otrzymuje się rozwiązując równanie, które badacz opracował w 1926 roku – zwane równaniem Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = \frac{\partial\Psi}{\partial t}i\hbar$$

gdzie $\hbar = h/2\pi$ - stała Plancka, m – masa elektronu, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - operator

Laplace'a, Ψ - funkcja falowa, t – czas, U – funkcja współrzędnych przestrzennych i czasu, której gradient, wzięty ze znakiem minus, określa siłę działającą na cząstkę. W przypadku gdy funkcja U jest niezależna od czasu, ma ona charakter energii potencjalnej cząstki (35).

Z równania Schrödingera wynika, że funkcja U – czyli charakter sił oddziałujących na cząstkę – wyznacza postać funkcji falowej Ψ . W takiej sytuacji rozwiązanie równania rozkłada się na dwa czynniki – jeden zależny od współrzędnych przestrzennych, a drugi tylko od czasu:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{-i(E/\hbar)t}$$

gdzie i – jednostka urojona ($i^2 = -1$), a E – energia cząstki.

Równanie Schrödingera niezależne od czasu można zapisać w postaci:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

gdzie E – energia całkowita cząstki, a

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + U$$

jest operatorem znanym pod nazwą hamiltonianu. U oznacza operator energii potencjalnej. Pierwszy człon hamiltonianu jest po prostu operatorową formą energii kinetycznej. W analogiczny sposób rozpatruje się operatory współrzędnych przestrzennych, pędu, momentu pędu, itp. Szczegółowe przekształcenia znajdują się w Załączniku A.

Sens fizyczny funkcji falowych w mechanice kwantowej nadał w 1926 roku Max Born (1882-1970). Według Borna kwadrat wartości bezwzględnej funkcji falowej opisującej daną cząstkę w danym obszarze jest wprost proporcjonalny do prawdopodobieństwa znalezienia tej cząstki w tym obszarze (37):

$$dP = A|\Psi|^2 dV = A\Psi^*\Psi dV$$

gdzie dP - prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze dV , a A – współczynnik proporcjonalności. Tak określona funkcja P nosi nazwę funkcji gęstości prawdopodobieństwa (44), która w przypadku opisu elektronu określana jest mianem funkcji gęstości elektronowej (45). Całka z wyrażenia obliczona po całej objętości powinna być równa jedności:

$$\int dP = A \int \Psi^*\Psi dV = 1$$

co oznacza, że znalezienie cząstki w dowolnym punkcie przestrzeni jest zdarzeniem pewnym.

W 1927 roku Werner Heisenberg (1901-1976) ogłosił słynną zasadę nieoznaczoności, w której stwierdził, że niemożliwy jest jednoczesny pomiar z dowolną dokładnością pewnych par wielkości fizycznych – wielkości sprzężonych (9):

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2}\hbar$$

gdzie Δ – nieokreśloność wartości wielkości fizycznej, a A i B – wielkości sprzężone. Przykładem wielkości sprzężonych są współrzędne przestrzenne i pęd oraz energia i czas. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności, jeśli bardzo dokładnie określony zostanie pęd cząstki odpowiednio niedokładnie będzie można jednocześnie wyznaczyć jej położenie. Jest to własność świata, a nie problem niedokładności pomiaru!

Postulat Borna wiąże więc własności falowe cząstek z ich własnościami korpuskularnymi (3) – pozwala przewidzieć z określonym prawdopodobieństwem miejsce znalezienia cząstki jako korpuskuły na podstawie falowego opisu jej stanu.

Z powodu nieoznaczoności, nie można przewidzieć dokładnie dalszego ruchu cząstki - pojęcie toru traci sens, dlatego też standardowa wersja mechaniki kwantowej nie przypisuje elektronowi w atomie orbit w rozumieniu fizyki klasycznej. Obrazowa interpretacja atomu w mechanice kwantowej przedstawia go jako obiekt składający się z „dodatnio naładowanego jądra atomowego, które skupia prawie całą masę atomu [...], i otaczającej je chmury elektronowej, którą tworzą różne fale stojące otaczające jądro” (5).

Niestety jedynie tylko w nielicznych problemach jesteśmy w stanie rozwiązać równanie Schrödingera. Można takie rozwiązanie otrzymać np. dla atomu jednoelektronowego albo wodoropodobnego. Opis bardziej złożonych atomów, nie wspominając o opisie cząsteczek i ich układów, wymaga rozwiązań przybliżonych.

Dzięki przejściu do układu współrzędnych sferycznych (Rysunek 3-39, szczegóły w załączniku A), przekształcenia równania Schrödingera dla elektronu w atomie wodoru prowadzą do otrzymania równań falowych, z których każde opisuje funkcję tylko jednej współrzędnej sferycznego układu współrzędnych (40):

$$\Psi_{nlm} = \Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) = (e^{-nr} r^l L_{nl}(r)) (P_{lm_l}(\cos \theta)) (A e^{im_l \varphi})$$

gdzie R - część radialna, Θ - część biegunowa, Φ - część azymutalna, n - główna liczba kwantowa, l - orbitalna liczba kwantowa, m_l - magnetyczna liczba kwantowa, r, φ, θ - współrzędne sferyczne układu, $L_{nl}(r)$ - wielomiany Laguerre'a, $P_{lm_l}(\cos \theta)$ - stowarzyszone wielomiany Legendre'a.

Dla tak opisanych funkcji otrzymano trzy stałe kwantowania nazwane: n - główną, l - orbitalną i m_l - magnetyczną liczbą kwantową.

Główna liczba kwantowa n oznacza numer powłoki, na której znajduje się elektron. Przyjmuje ona wartość kolejnych całkowitych liczb dodatnich:

$$n \in \langle 1; 7 \rangle \wedge n \in \mathbb{C}$$

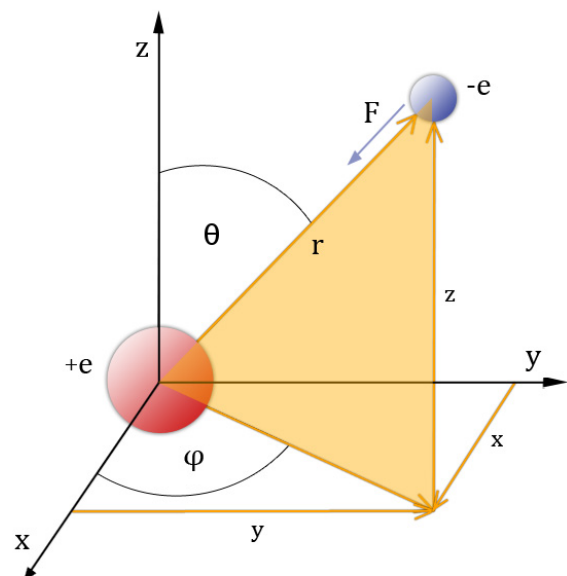
Oprócz oznaczeń liczbowych stosuje się także oznaczenie literowe, w którym każdej kolejnej powłoce przypisana jest następna litera alfabetu, począwszy od litery K :

$$n = 1 = K$$

$$n = 2 = L$$

$$n = 3 = M$$

itd.



Rysunek 3-39 - Modelowe przedstawienie atomu wodoru H, gdzie:
 x, y, z - współrzędne przestrzenne,
 F - siła kulombowska,
 r - odległość elektronu od jądra atomowego,
 θ, φ - zmienne kątowe

Główna liczba kwantowa n określa energię powłoki elektronowej, której wartość wyrażona jest znanym już nam równaniem (37):

$$E_n = \frac{-me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n^2}$$

gdzie m – masa elektronu, e – ładunek elementarny, ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, n – główna liczba kwantowa.

Orbitalna liczba kwantowa l , nazywana również liczbą poboczną, dodatkową lub azymutalną, określa podpowłokę, na której znajduje się elektron. Przyjmuje wartości zera lub kolejnych całkowitych liczb dodatnich:

$$l \in \langle 0; n-1 \rangle \wedge l \in \mathbb{C}$$

Kwantowa liczba orbitalna l określa „niewielkie różnice energii elektronów danego poziomu energetycznego, związane z różnicami ich orbitalnego momentu pędu” (Rysunek 3-40) (40):

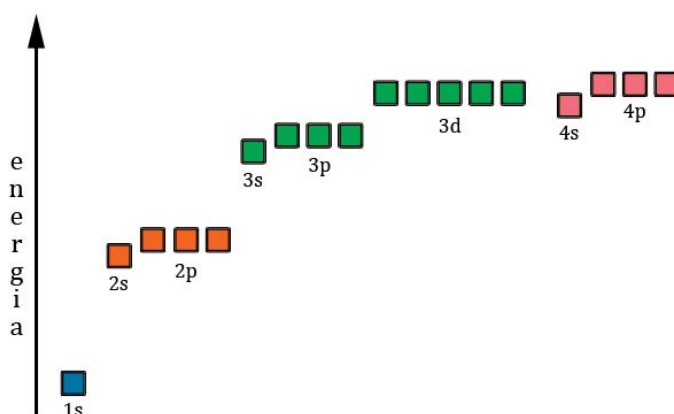
$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

gdzie L – moment pędu elektronu, l – orbitalna liczba kwantowa.

Oprócz wartości liczbowej, orbitalnej liczbie kwantowej przypisane są oznaczenia literowe:

$$l = 0 = s \quad l = 1 = p \quad l = 2 = d \quad l = 3 = f \quad l = 4 = g \quad \text{itd.}$$

zgodnie z kolejnością liter w alfabecie.



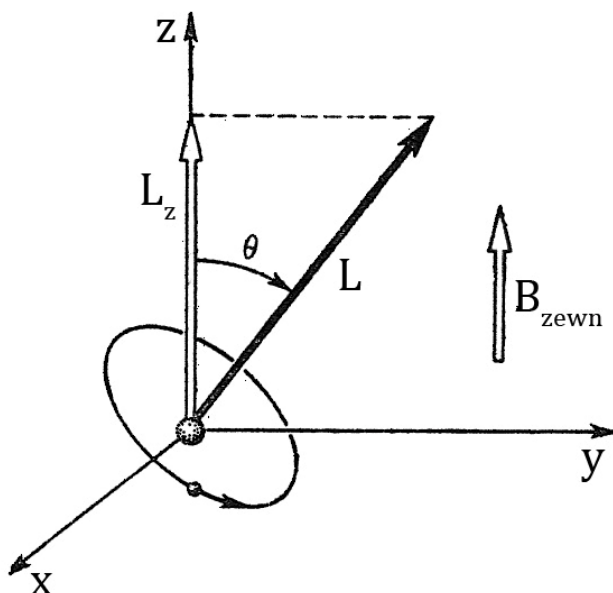
Rysunek 3-40 - Poziomy energii na pierwszych podpowłokach elektronowych

W sytuacji, w której na atom nie działa zewnętrzne pole magnetyczne, tylko dwie pierwsze liczby kwantowe wpływają na energię elektronów. Pojawienie się pola magnetycznego sprawia, że poziomy energetyczne w atomie ulegają rozszczepieniu.

Zgodnie z podstawami teorii Schrödingera orbitalny moment magnetyczny nie może ustawić się w przestrzeni pod dowolnym kątem w stosunku do wyróżnionej osi, np. kierunku pola magnetycznego. Stwierdzenie to oznacza całkiem nieklasyczną własność momentu pędu. Zgodnie z nim, kąt biegunowy wektora całkowitego momentu pędu jest wyznaczony przez warunek (Rysunki 3-41 i 3-42):

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l \hbar}{\hbar \sqrt{l(l+1)}} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

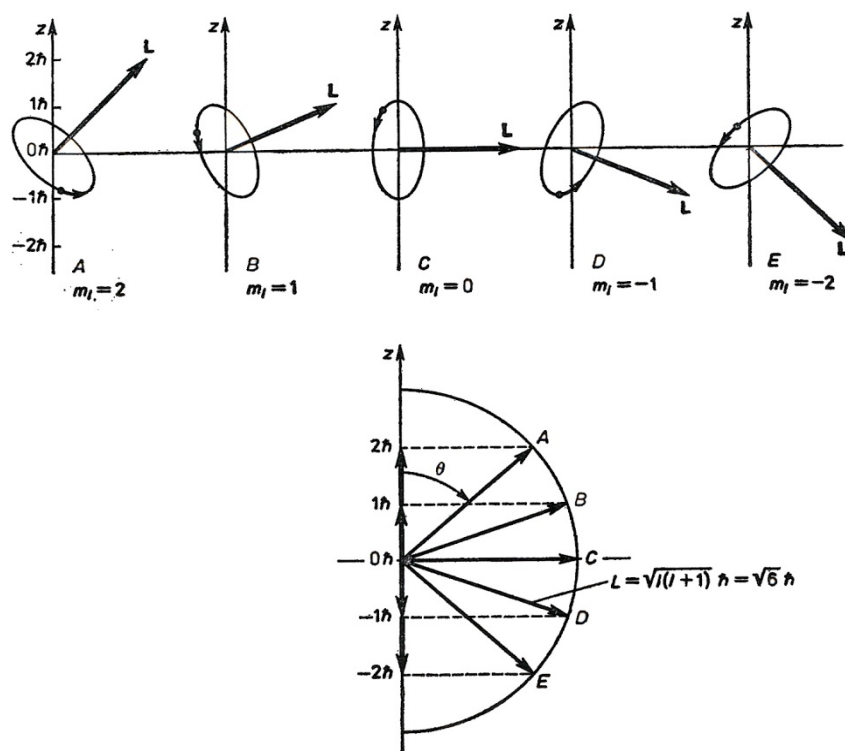
gdzie L_z – składowa orbitalnego momentu pędu, L – orbitalny moment pędu, θ – kąt pomiędzy L_z a L , m_l – magnetyczna liczba kwantowa, l – orbitalna liczba kwantowa.



Rysunek 3-41 - Orbitalny moment pędu L i jego składowa L_z skwantowana w polu magnetycznym B_{zewn}

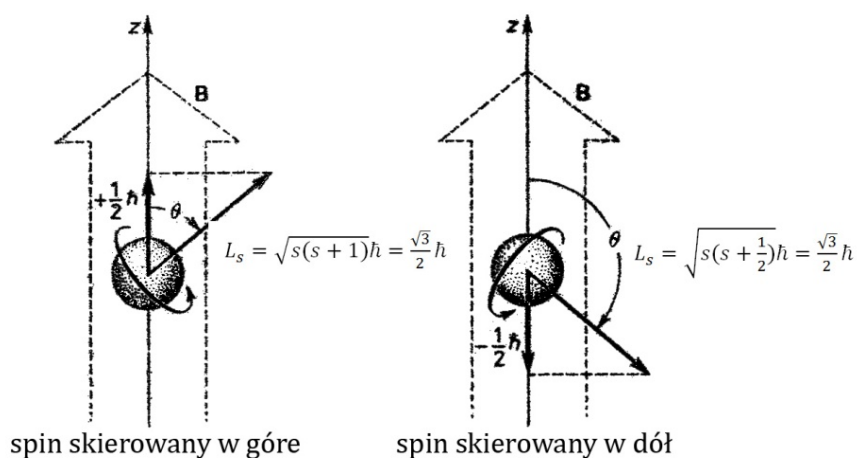
Magnetyczna liczba kwantowa oznacza niewielkie różnice poziomu energetycznego elektronów przy tych samych liczbach kwantowych n i l w polu magnetycznym. Przyjmuje wartości w zakresie:

$$m_l \in \langle -l; l \rangle \wedge m_l \in \mathbb{C}$$



Rysunek 3-42 - Kwantyzacja magnetycznego momentu pędu L w przestrzeni dla $l = 2$ oraz $m_l = -2, -1, 0, 1$ i 2

Oprócz orbitalnego momentu pędu, cząstkom można przypisać także spin, tj. własny moment pędu danej cząstki „nie wynikający z jej ruchu względem innych cząstek, lecz tylko z samej natury tej cząstki” (45). Spinem określamy jedną z podstawowych właściwości elektronu - kręt (czyli ruch obrotowy dookoła własnej osi) elektronu będącego w spoczynku. Dla elektronu spin wynosi $\frac{1}{2}$ (w jednostkach $\hbar$). W zasadzie mówiąc „spin” mamy jednak na myśli rzut całkowitego momentu magnetycznego na oś wyróżnioną (tzw. oś kwantyzacji). Możliwe są tylko dwa rzuty tego momentu na oś kwantyzacji (Rysunek 3-43).



Rysunek 3-43 - Kwantyzacja spinowego momentu pędu w przestrzeni

Spin jest pojęciem czysto kwantowym (37):

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

gdzie L_s – spinowy moment pędu, s – spin – spinowa liczba kwantowa. Każdy rodzaj cząstek elementarnych ma odpowiedni dla siebie spin.

W przypadku przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego B , spinowy moment pędu L_s może przyjmować $2L_s+1$ położeń względem osi z zgodnej z kierunkiem pola B (Rysunek 3-43) (37):

$$L_{sz} = L_s \cos\theta = m_s \hbar$$

gdzie L_{sz} – składowa spinowego momentu skwantowana w kierunku osi z , θ – kąt pomiędzy L_{sz} a L_s , m_s – magnetyczna spinowa liczba kwantowa.

Jak wspomnieliśmy, magnetyczna spinowa liczba kwantowa dla elektronu przyjmuje wartości:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Każdemu elektronowi w atomie przypisany jest komplet czterech liczb kwantowych: główna, orbitalna, magnetyczna i magnetyczna spinowa, a ogólna liczba stanów kwantowych na powłoce n wynosi $2n^2$ (5). Kwantyzacja stanów jest zasadniczą dla zrozumienia budowy elektronowej atomów. Ta z kolei byłaby niemożliwa do zrozumienia, gdyby nie Wolfgang Pauli (1900 – 1958), który w roku 1925 podał zasadę, w myśl której dwa elektrony nie mogą zajmować jednego stanu, tj. mieć przypisane te same liczby kwantowe. Zasada ta, zwana zakazem Pauliego dopuszcza obsadzenie stanu opisanego liczbami (n, l, m_l) nie więcej niż dwoma elektronami, którym można przypisać odpowiednio liczby $m_s = +1/2$ i $-1/2$. Zakaz Pauliego obejmuje swym działaniem wszystkie fermiony – cząstki o połówkowym spinie – i stwierdza, że żadne dwa fermiony nie mogą mieć takiego samego zestawu liczb kwantowych.

Zasada nieoznaczoności Heisenberga, o której wcześniej wspomnieliśmy, uniemożliwia precyzyjne wyznaczenie położenia cząstki w przestrzeni przy jednoczesnym dokładnym określeniu jej pędu. Skutkuje to niemożnością dokładnego określenia toru ruchu cząstki - nie można więc mówić o orbicie elektronu w kontekście fizyki kwantowej. Do opisu położenia elektronu w atomie w teoriach kwantowych wykorzystuje się pojęcie orbitalu. Orbitale to przestrzenna prezentacja gęstości elektronowej ($\Psi^*\Psi$). Obejmują one obszary przestrzeni, w których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi powyżej 90%.

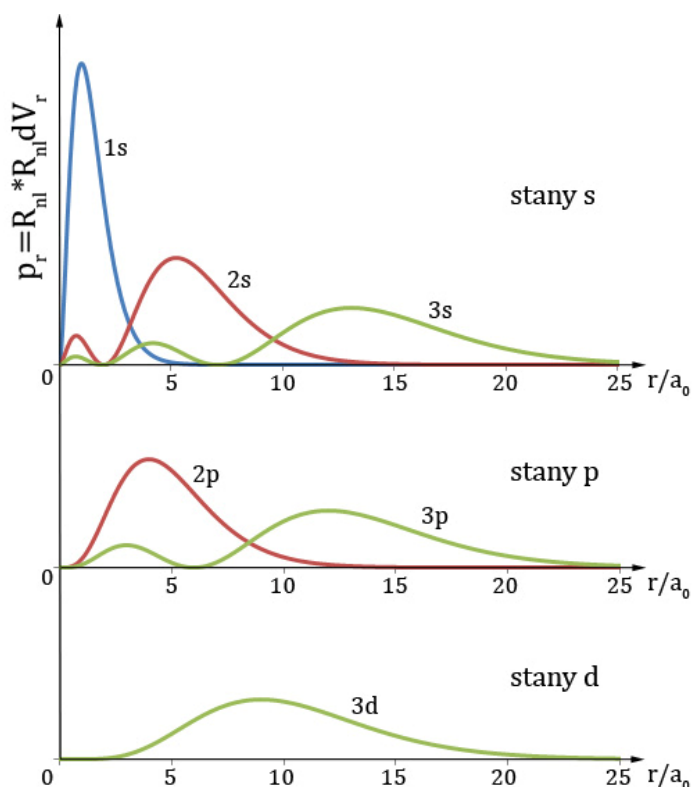
Gęstość radialna określa prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w odległości r od jądra:

$$p_r = R_{nl}^* R_{nl}$$

gdzie $R(r)$ jest radialną częścią funkcji falowej. Wykresy przebiegu gęstości radialnej w zależności od r przedstawia rysunek 3-44.

Kształt orbitalu zależy jest tylko od części biegunowej Θ_{lm_l} funkcji falowej. Gęstość prawdopodobieństwa $p_\Theta = \Theta_{lm_l}^* \Theta_{lm_l}$ jest wykreślana w zależności od kąta θ . W związku z tym, że p_Θ nie zależy od kąta φ , istnieje symetria obrotowa względem osi z (37).

Znormalizowane funkcje części biegunowej $\Theta_{lm_l} = P_{lm_l}(\cos \theta)$ dla różnych stanów określonych liczbami kwantowymi l oraz m_l zawiera tabela 3-1.

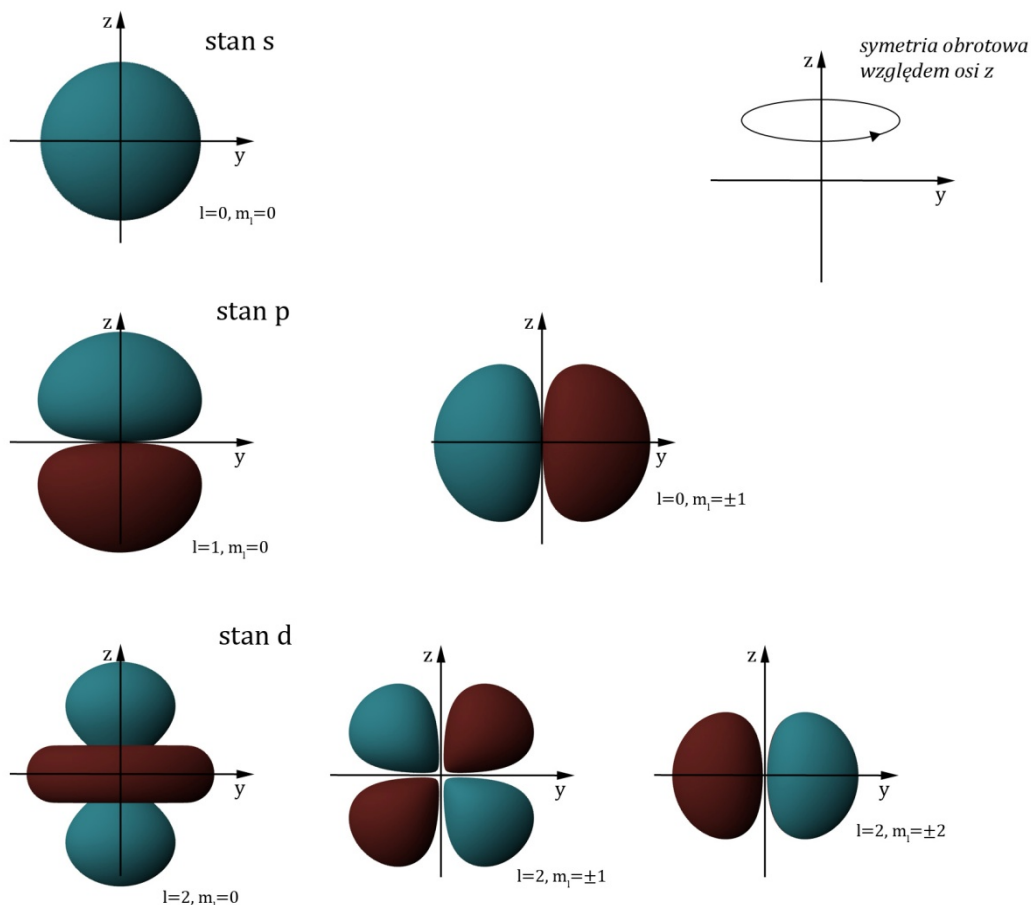


Rysunek 3-44 - Wykres prawdopodobieństwa radialnego p_r , gdzie: p_r - prawdopodobieństwo radialne, r - odległość elektronu od jądra atomowego, a_0 - promień orbity Bohra $a_0 = 0,0529nm$

Tabela 3-1 - Znormalizowane funkcje części biegunowej $\Theta_{lm_l} = P_{lm_l}(\cos \theta)$ dla różnych stanów określonych liczbami kwantowymi l oraz m_l

Stan	l	m_l	Θ_{lm_l}
s	0	0	$\Theta_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}$
p	1	0	$\Theta_{10} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
p	1	± 1	$\Theta_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta$
d	2	0	$\Theta_{20} = \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d	2	± 1	$\Theta_{2\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$
d	2	± 2	$\Theta_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$

Przestrzenną prezentację gęstości biegunowych p_Θ wykreślonych na podstawie funkcji biegunowych Θ_{lm_l} z tabeli 3-1 zawiera rysunek 3-45:

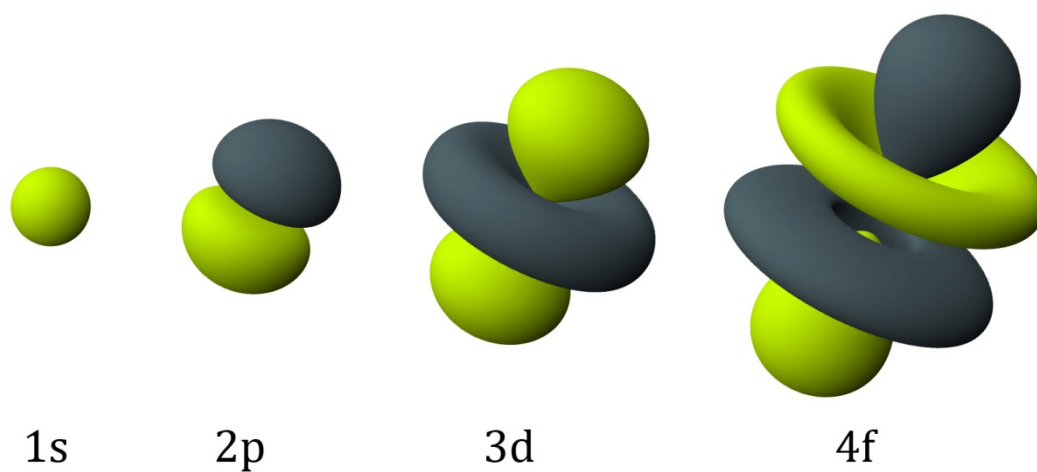


Rysunek 3-45 - Przestrzenna prezentacja gęstości prawdopodobieństwa biegunowego p_θ

Ostatecznie gęstość elektronowa określona jest przez iloczyn prawdopodobieństwa radialnego p_r , zależnego od promienia r i od prawdopodobieństwa biegunowego p_θ , zależnego od kąta θ (Rysunek 3-45), gdyż prawdopodobieństwo części azymutalnej funkcji falowej jest stałe i nie zależy od kąta φ :

$$\Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} = (A^* e^{-im_l\varphi}) (A e^{im_l\varphi}) = A^* A = \text{const}$$

Orbitale atomowe opisują wszystkie elektrony, które nie uczestniczą w danym momencie w tworzeniu wiązań chemicznych, będąc jednocześnie przypisane do jądra atomowego. Wśród orbitali atomowych wyróżnia się orbitale s o kształcie sferycznym, orbitale p o kształcie hantli, orbitale wyższej orbitalnej liczby kwantowej będące kombinacją kształtu hantli i torusów (Rysunek 3-46). Ich kształt ma zasadnicze znaczenie dla rozumienia w jaki sposób mogą powstać kierunkowe (anizotropowe) własności fizyczne cząsteczek, ich układów i ciał stałych.



Rysunek 3-46 - Kształty orbitali w funkcji liczb kwantowych