

n – czyli **główną** liczbę kwantową (numer orbity w modelu Bohra), ogólnie numer powłoki; liczba n przyjmuje wartości $n=1,2,3 \dots 7$ (nie znamy obecnie atomów o większej ilości elektronów niż 114, zob. fot. 2.32),

l – tzw. **poboczną** liczbę kwantową, opisującą moment pędu (kształt orbity w prymitywnym modelu Sommerfelda); liczba l przyjmuje wartości od 0 do $(n-1)$, np. dla $n=3$ możliwe są następujące wartości $l=0, 1, 2$.

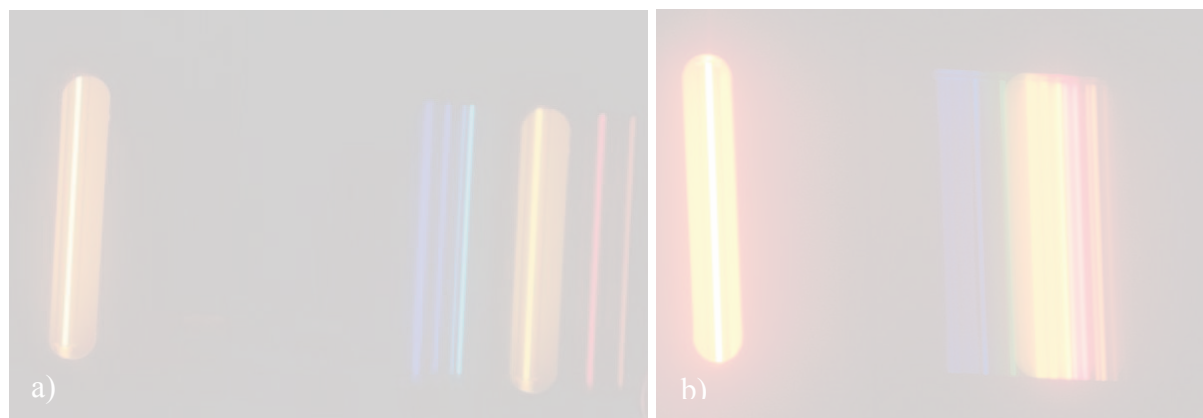
m – tzw. **magnetyczną** liczbę kwantową.

Stany opisane przez różne kombinacje liczb n , l i m nazywamy w chemii orbitalami. Zgodnie z historyczną nomenklaturą wywodzącą się z linii emisyjnych orbitale oznaczamy literami s (=sharp), p (=principle), d (=diffuse), f (=fundamental). Nazwy te, niezupełnie uzasadnione, zostały do dziś.

I tak mamy na powłoce pierwszej tylko jeden orbital – $1s$. Na powłoce drugiej mamy cztery możliwe orbitale: jeden $2s$ i trzy $2p$ (ustawione w trzech kierunkach, x , y , z). Na trzeciej powłoce mamy dodatkowo pięć orbitali d . Jak one wyglądają, pokażemy w następnym paragrafie. Na każdym z orbitali, zgodnie z zakazem Pauliego mogą znaleźć się maksymalnie dwa elektrony.

Dodawanie więc kolejnych elektronów w procesie „konstruowania” coraz cięższych atomów wymaga coraz to innych stanów kwantowych. Stąd atomy o różnych ilościach elektronów mają coraz to inne własności chemiczne. Bez połówkowego spinu elektronów nie byłoby chemii, a bez chemii materii, z której jest zbudowana Ziemia i organizmy żywe! Gdyby elektrony miały spin całkowity, w atomie wszystkie zajmowałyby ten sam stan kwantowy ($1s$) i wszystkie pierwiastki chemiczne byłyby (prawie) identyczne.

Z obecności spinu wynika szereg ciekawych własności chemicznych i fizycznych naszego zewnętrznego świata. Nawet niebieski kolor nieba jest spowodowany (po części) specyficznym ustawieniem spinów w dwóch atomach tlenu tworzących drobinę O_2 .



Fot. 2.33. Widmo uzyskane za pomocą prostej siatki dyfrakcyjnej; a) hel; b) neon (Foto KS)

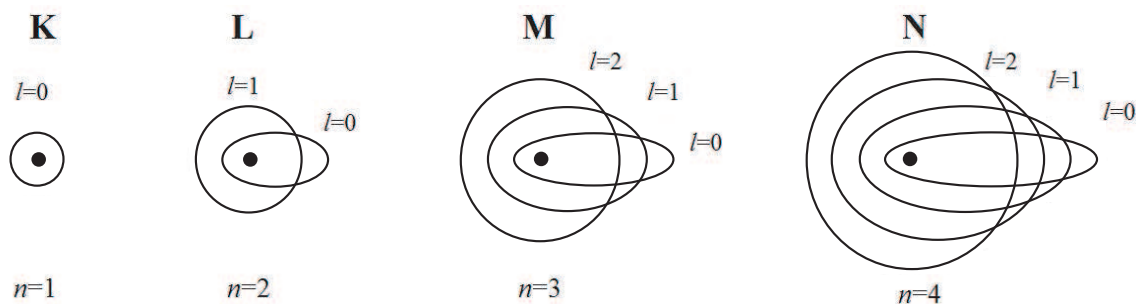
2.10 Od orbitali atomowych do biochemii kwantowej

W widmie atomu helu, mimo że posiada on jedynie dwa elektrony, znajdziemy „gołym okiem”⁴⁵ kilkanaście linii w zakresie widzialnym; ich położenia i natężenia wydają się nie podlegać żadnym prostym regułom, jak to miało miejsce w wodorze. Bez wątplenia, potrzebne były nowe instrumenty, znacznie bardziej skomplikowane niż model Bohra, aby wyjaśnić obserwowane widma. W neonie, atomie zawierającym 10 elektronów liczba linii

⁴⁵ Linie helu są skatalogowane np. przez National Institute of Standards and Technology w USA, zob. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable2.htm>

widocznych „gołym okiem” jest naprawdę imponująca, zob. fot. 2.33. Instrumentem pozwalającym na zrozumienie struktury atomów z wieloma elektronami jest równanie Schrödingera, rozwiązane z uwzględnieniem zakazu Pauliego. Ale zacznijmy jeszcze raz od epokowego artykułu Maxa Borna.

Kiedy w paragrafie 2.5 omawialiśmy model Bohra rozważaliśmy ruch elektronu po orbitach kołowych i takie orbity przedstawiamy na rys. 2.21. W rzeczywistości Max Bohr pisał o „stacjonarnych orbitach eliptycznych”. Orbity eliptyczne zataczają planety wokół Słońca, jak to omówimy w rozdziale 4. Myśl Bohra o orbitach eliptycznych podjął w 1916 r. Arnold Sommerfeld. Założył on, że dla określonej liczby n istnieje n kształtów orbit coraz to bardziej spłaszczonych⁴⁶. Czym różnią się te orbity w języku wielkości fizycznych?



Ryc. 2.34. Orbity elektronów w atomie wodoru według A. Sommerfelda (1916 r).⁴⁷

W ten sposób wprowadził on orbity nie-kołowe, z różnymi wartościami momentu pędu. Dziś inaczej wyobrażamy sobie kształt orbitali atomowych, ale myśl Sommerfelda o kwantowaniu momentu pędu była cenna.

Otóż elektrony na orbitach o różnych kształtach z tych samych „powłok” K, L, M, N na rys. 2.34 mogą mieć tę samą energię sumaryczną⁴⁸, ale różne wartości momentu pędu (wzór 2.26). Innymi słowy, na orbicie kołowej elektron znajduje się w stałej odległości od jądra i porusza się ze stałą prędkością, a na orbicie eliptycznej przyspiesza, kiedy jest bliżej jądra. Sommerfeld przeprowadzał swoje rozumowania za pomocą mechaniki klasycznej. Sukcesem okazało się zastosowanie równania *Schrödingera* do zagadnienia kształtu orbit.

Punktem wyjścia dla rozwiązania zagadnienia atomu wodoru za pomocą równania Schrödingera jest kwantowanie momentu pędu. Zakładamy, że moment ten wynosi nie $n\hbar$ jak u Bohra, ale $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, gdzie orbitalna liczba kwantowa może przyjmować wspomniane już wartości, od 0 do $(n-1)$. Warunek kwantowania momentu pędu narzuca ograniczenia na możliwe kształty orbit.

Zależność momentu pędu od pewnej dodatkowej, „pobocznej” (=orbitalnej) liczby kwantowej stała się kluczem do określenia kształtu „orbit”. Piszemy „orbit” w cudzysłowie, bo nie są to „tory” jak pisał Bohr czy Sommerfeld ale rozmyte chmury, gdzie z pewnym prawdopodobieństwem można znaleźć elektron. Te rozmyte chmury prawdopodobieństwa nazwiemy orbitalami.

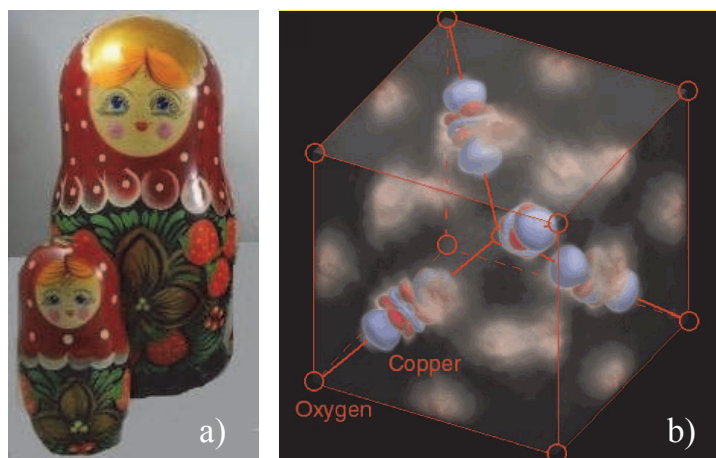
Kolista orbita Bohra staje się więc orbitalem w kształcie rozmytej kuli. Moment pędu elektronu na takim orbitalu wynosi zero, stąd orbitalowi przypisujemy orbitalną liczbę kwantową $l=0$.

⁴⁶ Liczby n nie będziemy od tej pory nazywać tej liczby „numerem orbity” ale *główną* liczbą kwantową

⁴⁷ G.N. Lewis, *The Atom and the Molecule*, *Journal of the American Chemical Society*. 1916, 38.

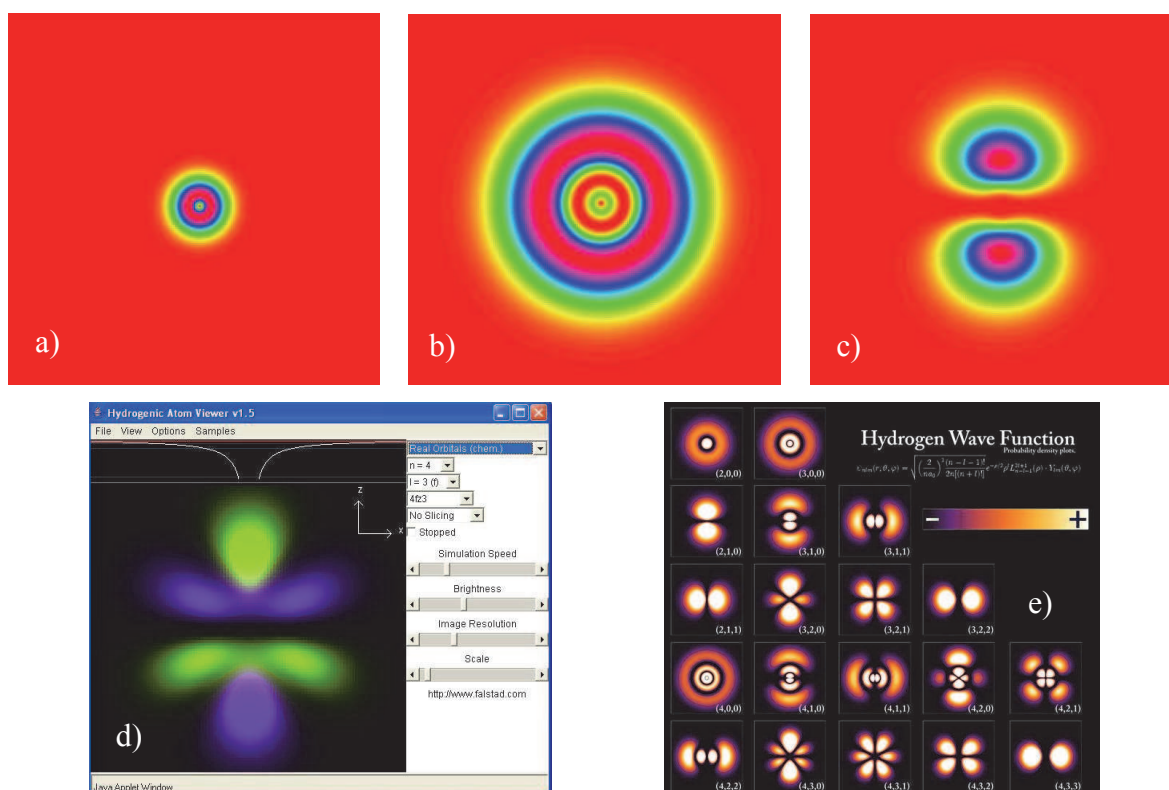
⁴⁸ Przez energię sumaryczną rozumiemy sumę energii kinetycznej $E = mv^2/2$ i energii potencjalnej w polu elektrycznym $E = -kQq/r$.

Dla głównej liczby kwantowej $n=2$ możliwe są dwie orbitalne liczby kwantowe $l=0$ i $l=1$. Orbital o $n=2$ i $l=0$ przypomina kształtem orbital o $n=1$ i $l=0$ tylko jest większy. Jego „promień”, czyli odległość od jądra, gdzie z największym prawdopodobieństwem można znaleźć elektron, rośnie zgodnie z modelem Bohra. Nie jest one jednak prostym powiększeniem orbitalu $n=1$ i $l=0$, jako że składa się dwóch koncentrycznych sfer, coś w rodzaju rosyjskiej ludowej matrioszki, zob. rys.2.34.



Fot. 2.35. a) Rosyjska matrioszka – jedna w drugiej, jak rozkład gęstości elektronów na orbitalu $2s$ w atomie wodoru; **b)** rzeczywisty (zmierzony za pomocą promieni Röntgena) rozkład gęstości elektronów w kryształie tlenku miedziawym Cu_2O – orbitale d (Źródło: Science)

Dla uproszczenia dalszej dyskusji przywołamy wspomnianą w poprzednim paragrafie metodę nazywania orbitali. Główna liczba kwantowa n podaje numer orbitalu, liczba orbitalna l określa jego „kształt”. I tak $l=0$ to orbital s , $l=1$ to orbital p itd.



Ryc.2.36. „Kształty” orbitali, tj. rozkład przestrzenny prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w atomie wodoru⁴⁹; kolor niebieski - największa gęstość, czerwony – zerowa; krawędź rysunku odpowiada długości $8 \cdot 10^{-10}$ m **a)** orbital $1s$, **b)** orbital $2s$, **c)** orbital $2p$. Inne modele: **d)** orbital $5f_{z^3}$, **e)** porównanie różnych orbitali, ale nie w skali

⁴⁹ McQuarrie, D.A.; Simon, J.D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books. pp. 325–361. ISBN 0-935702-99-7; <http://cronodon.com/Atomic/AtomTech4.html>

Orbitale o liczbie $l=1$ są bardziej skomplikowane. Orbitale $2p$ mają kształt „ósemek” ustawionych w trzech prostopadłych kierunkach, zob. rys. 2.36. Orbitale $3d$ to takie trójwymiarowe „obwarzanki”. Mechanika kwantowa w wydaniu Schrödingera stała się potężnym, choć teoretycznym mikroskopem do zaglądania w świat atomów. Czy możemy „obejrzeć” orbitale w sposób doświadczalny? Od niedawna, tak! Rozkład gęstości elektronów w kryształ tlenku miedziawym Cu_2O uzyskany za pomocą bardzo wysokiej jakości promieniowania Röntgena pokazuje fot. 2.35.

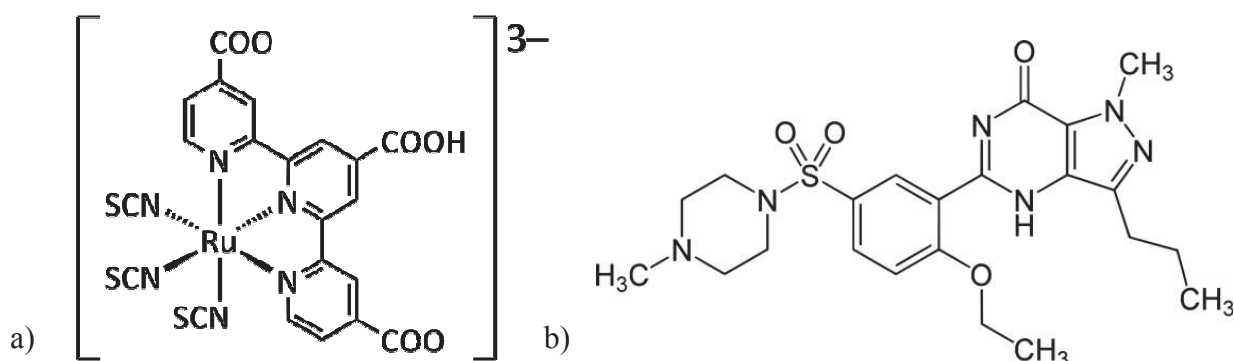
Wróćmy do widma helu: skąd się bierze bogactwo linii widmowych? Dokładne rozwiązanie równania Schrödingera pokazuje, że energie elektronów w atomie helu (i w wszystkich cięższych atomach) zależą również od kształtu orbit.

Elektrony są przyciągane przez dodatnie jądro, ale odpychają się nawzajem. To wzajemne oddziaływanie modyfikuje zasadniczo ich energie. Gdyby nie uwzględnić tego oddziaływania, dla oderwania jednego elektronu w atomie helu potrzebna byłaby energia aż 54 eV; wzajemne oddziaływanie obniża tę energię do 24 eV. Dodatkowo, inaczej oddziałują dwa elektrony na orbitalach $1s$ a inaczej na orbitalach $2p$, jeszcze inaczej elektron na orbitalu $1s$ z elektronem na orbitalu $2p$, itd.

Czy to już koniec opowieści o fizyce atomowej? Na szczęście dla młodych ludzi, tylko początek. Własności atomów znalazły liczne zastosowania praktyczne. Fakt „zbijania się” fotonów w stany o tej samej energii jest podstawą działania lasera. Połówkowy spin protonu jest podstawą działania potężnego instrumentu diagnostyki medycznej, jakim jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Dokładne pomiary widma wodoru w połowie XX wieku pokazały, że próżnia nie jest pusta: zapelniają ją fotony, które rodzą się i giną, zanim zdążymy je zaobserwować. W ten sposób powstała *elektrodynamika kwantowa*, jedna z najdokładniejszych teorii fizycznych, pozwalająca obliczać wielkości fizyczne z dokładnością do milionowej części z milionowej części (tj. 10^{-12}).

Nowe metody teoretyczne, zastępujące równanie Schrödingera dla dużych cząsteczek pozwalają na projektowanie nowych leków a także np. barwników do ogniw fotowoltaicznych, jak ten przedstawiony na rys. 2.37.



Ryc.2.37. a) Brunatny barwnik organiczny z atomem rutenu, wykorzystywany w nowej generacji ogniw fotowoltaicznych, tzw. ogniwach Grätzela, został zaprojektowany metodami chemii kwantowej; b) współczesny lek zaprojektowany metodami biochemii kwantowej: związek ten uwalnia rodnik tlenku azotu (NO) w określonych warunkach metabolizmu człowieka.

Możemy spodziewać się jeszcze wielu wspaniałych wynalazków dzięki pracom Plancka, Bohra, Schrödingera z początków minionego wieku.