

Atom wodoru i układ okresowy

Gdy stanów bazowych jest tyle, ile punktów przestrzeni, amplitudy tworzą funkcję falową, a hamiltonian staje się operatorem: dostajemy równanie Schrödingera. Dozwolone energie wynikają z warunków brzegowych, tak jak częstotliwości struny. Dla wodoru równanie daje dokładnie poziomy $-13,6 \text{ eV}/n^2$ i linie widmowe znane od XIX wieku, a kształty rozwiązań to orbitale s, p, d, f. Dodając spin i zakaz Pauliego, zbudujemy z nich układ okresowy.

CZAS

ok. 4,5 h teorii +
ok. 5 h zadań

ZADANIA

25 zadań w treści
+ 8
feynmanowskich,
z odpowiedziami

ŹRÓDŁO

Feynmana
wykłady z fizyki, t.
III, rozdz. 16, 19

W TYM DZIALE

- 0 Prolog: cztery kolorowe linie
- 1 Funkcja falowa i równanie Schrödingera
- 2 Poziomy energii wodoru i widmo
- 3 Liczby kwantowe i orbitale
- 4 Spin, zakaz Pauliego i układ okresowy
- 5 Atomy wieloelektronowe i promienie X
- 6 Metoda i przykłady rozwiązane
- 7 Błędne intuicje
- 8 Zadania feynmanowskie
- 9 Sprawdź się
- 10 Karta wzorów i co dalej

Prolog: cztery kolorowe linie

Rozgrzany wodór świeci tylko w kilku barwach: czerwonej (656 nm), niebiesko-zielonej (486 nm) i dwóch fioletowych (434 i 410 nm). W 1885 r. szwajcarski nauczyciel Johann Balmer zauważył, że te długości fal spełniają prosty wzór $\lambda = B n^2 / (n^2 - 4)$ dla $n = 3, 4, 5, 6$. Nie wiedział dlaczego. Bohr (1913) odtworzył wzór z modelu, w którym elektron krąży tylko po wybranych orbitach, ale model zawodził już dla helu. Pełną odpowiedź dało dopiero równanie Schrödingera (1926): dozwolone energie to wartości własne, tak jak dozwolone częstotliwości struny to jej mody.

Ten dział zamyka kurs fizyki. Zbiera w jednym miejscu amplitudy z działu 17 „Amplitudy prawdopodobieństwa”, hamiltonian z działu 18 „Stany kwantowe, układy dwustanowe i spin”, prawo Coulomba z działu 13 „Pole elektryczne i prawo Gaussa” i matematykę równań różniczkowych cząstkowych z lekcji 4.7 Równania cząstkowe: fali, dyfuzji i Laplace'a.

Pytanie na start. Dlaczego lit, z trzema elektronami, jest metalem gwałtownie reagującym z wodą, a hel, z dwoma, prawie z niczym nie reaguje? Odpowiedź w części 4.

Funkcja falowa i równanie Schrödingera

Elektron może być w każdym punkcie przestrzeni. Za stany bazowe przyjmijmy więc „elektron w punkcie $\vec{r}$ ”; amplitudę $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$ nazywamy **funkcją falową**. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w małej objętości dV wokół $\vec{r}$ to $|\psi(\vec{r})|^2 dV$, a całka $\int |\psi|^2 dV = 1$. FLP III-16-2

Feynman wyprowadza równanie ruchu, kładąc elektron na łańcuchu atomów odległych o b , z amplitudą przeskoku do sąsiada. Hamiltonian wiąże każdy węzeł z sąsiadami, a w granicy $b \rightarrow 0$ różnica „sąsiad minus ja” staje się drugą pochodną. Wynik: FLP III-16-5

PRAWO · RÓWNANIE SCHRÖDINGERA

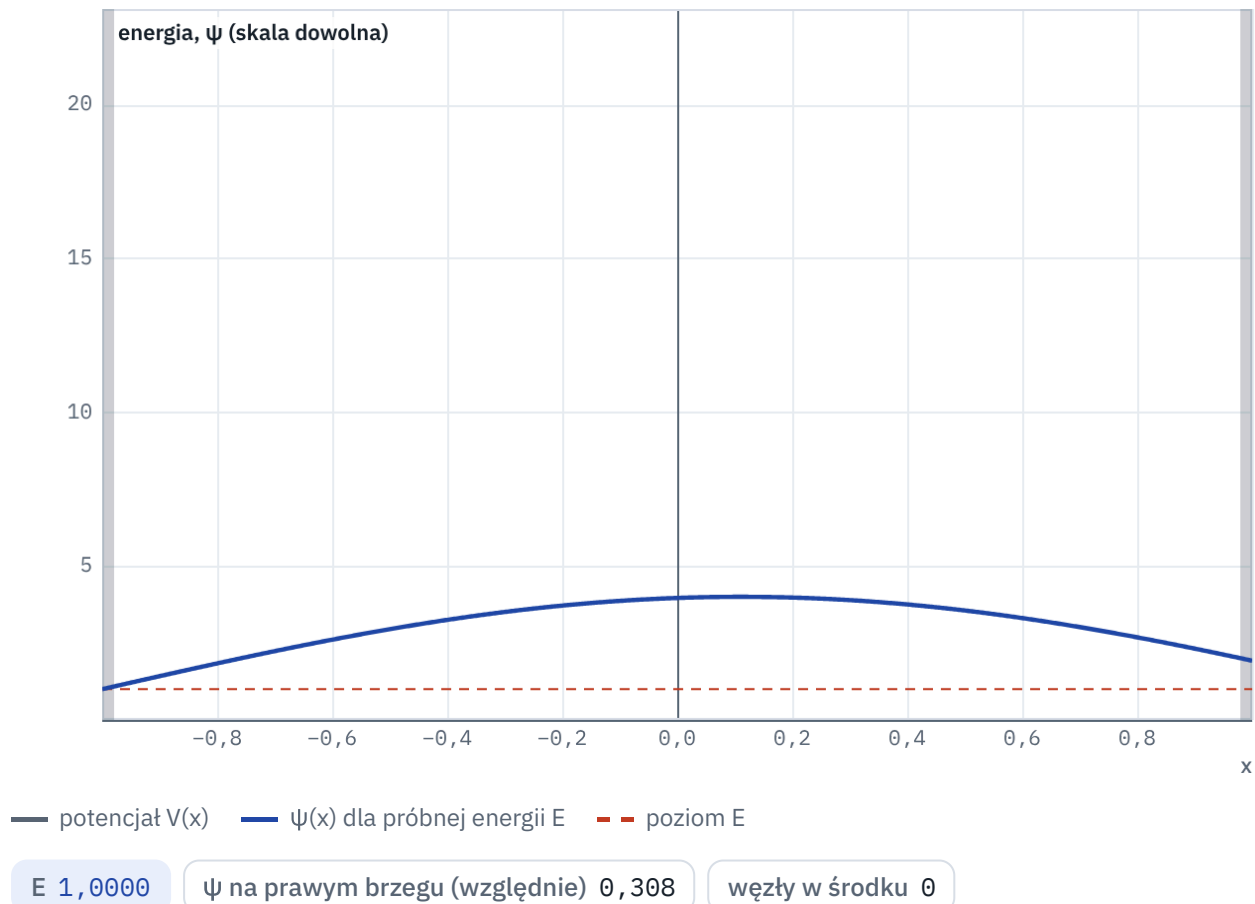
$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi; \quad \text{stan stacjonarny: } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi.$$

Pierwszy wyraz po prawej to energia kinetyczna ($p^2/2m$ z $p \rightarrow -i\hbar\nabla$), drugi potencjalna. Równanie ma budowę równania dyfuzji, ale z jednostką urojoną: zamiast gasnąć, mody obracają fazę (lekcja 4.7 Równania cząstkowe: fali, dyfuzji i Laplace'a). Równanie stacjonarne to zagadnienie własne: E to wartości własne operatora energii.

Skąd kwantowanie? Gdy cząstka jest uwięziona (energia mniejsza niż potencjał daleko), funkcja falowa musi zniknąć w nieskończoności. Dla przypadkowej energii rozwiązanie ucieka do $\pm\infty$; tylko dla wybranych E zanika po obu stronach. Tak samo struna zamocowana na obu końcach drga tylko z wybranymi częstotliwościami (dział 11 „Fale i dźwięk”). Dla cząstki w pudle o

szerokości L z twardymi ściankami mieści się w nim całkowita liczba połówek fali: $E_n = n^2 \hbar^2 / 8mL^2$. (FLP III-16-6)

SYMULACJA 1 Metoda strzałów: równanie Schrödingera całkujemy od lewego brzegu dla próbnej energii E i patrzymy, czy funkcja falowa znika na prawym. Zmieniamy E i znajdujemy dozwolone poziomy w nieskończonej studni, skończonej studni i oscylatorze ($\hbar = m = 1$).



dokładna energia stanu $n = 1$ 1,2337

Rozwiązujemy równanie Schrödingera od lewego brzegu, gdzie $\psi = 0$. Dla przypadkowej energii funkcja na prawym brzegu nie spełnia warunku (ucieka do $\pm\infty$ albo nie wraca do zera). Zmieniamy E i obserwujemy, jak koniec przeskakuje przez zero: tylko wybrane energie są dozwolone.

Stan na rysunku: studnia nieskończona, próbna energia $E = 1,0000$ ($\hbar = m = 1$); ψ na prawym brzegu 0,308 wartości maksymalnej, 0 węzłów.

DLACZEGO ENERGIA NIE MOŻE BYĆ ZEROWA?

Najniższy poziom w studni ma energię $\hbar^2/8mL^2 > 0$, a oscylatora $\frac{1}{2}\hbar\omega$. To zasada nieoznaczoności z działu 17: cząstka zamknięta w obszarze L ma pęd rzędu $\hbar/L$, więc energię kinetyczną, której nie może się pozbyć. Dzięki tej energii atomy mają rozmiar, a hel nie krzepnie pod normalnym ciśnieniem.

ZADANIA · CZĘŚĆ 1

5 zadań · ok. 30 min

- 1 Jaka energię ma najniższy stan elektronu w pudle o szerokości 1 nm? A w pudle 5 nm (kropka kwantowa)?

- 2 Pokaż, że $\psi_n(x) = \sin(n\pi x/L)$ spełnia równanie Schrödingera w pudle $0 < x < L$ z energią $E_n = n^2\pi^2\hbar^2/2mL^2$. Ile węzłów ma ψ_n wewnątrz pudła?

- 3 Elektron w pudle 1 nm przechodzi z $n = 2$ do $n = 1$. Jaka długość fali ma wysłany foton?

- 4 W symulacji 1 (oscylator, $\hbar = m = \omega = 1$) znajdź trzy najniższe poziomy. Jaki jest ogólny wzór i jaki ma związek z drganiami sprężyny?

- 5 W skończonej studni funkcja falowa wnika w ściankę, gdzie $E < V$. Jak tam wygląda i co to oznacza fizycznie?


 podstawowe  średnie  feynmanowskie

2 Poziomy energii wodoru i widmo

W atomie wodoru $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Najprostsze są rozwiązania kuliste symetryczne, zależne tylko od r . Podstawiając $\psi = e^{-r/a}$ do równania Schrödingera, przekonujemy się, że działa ono dokładnie dla $a = a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$, z energią $-13,6 \text{ eV}$: to samo, co oszacowanie z zasady nieoznaczoności w dziale 17, tym razem dokładnie. FLP III-19-2

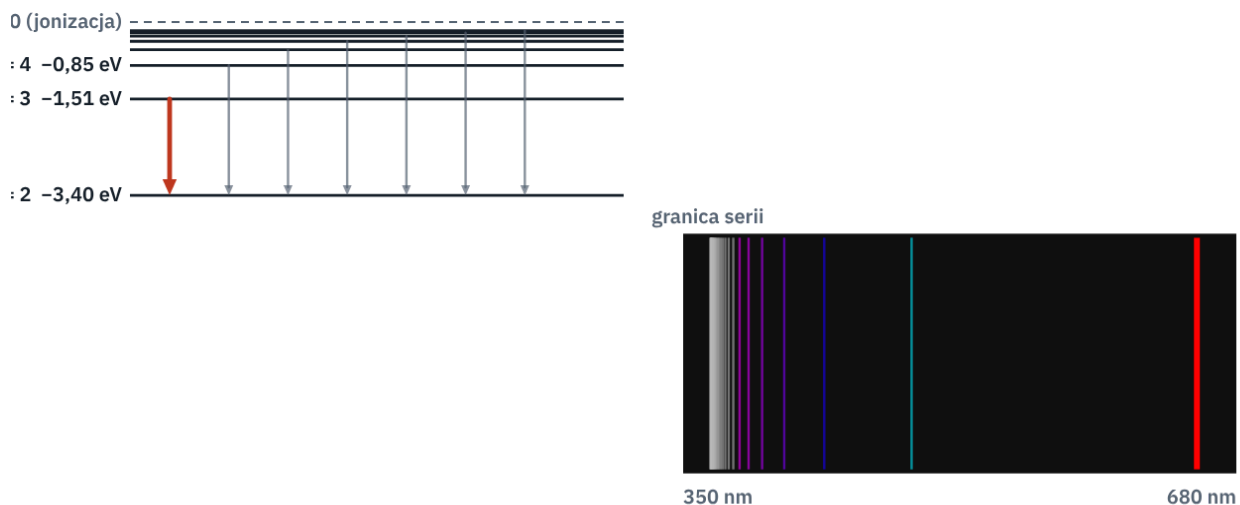
WYNIK · POZIOMY ENERGII WODORU

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}, \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad R_H \approx 1,0968 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Foton wysłany przy przejściu z poziomu n_2 na n_1 ma energię $E_{n_2} - E_{n_1}$. Przejścia na $n_1 = 1$ to seria Lymana (nadfiolet), na $n_1 = 2$ seria Balmera (głównie widzialna), na $n_1 = 3$ seria Paschena (podczerwień). Stała R_H uwzględnia ruch jądra (masa zredukowana).

Zgodność jest znakomita: wzór przewiduje długości fal z dokładnością do części na dziesięć tysięcy. Dalsze, drobne poprawki (struktura subtelna, rzędu $\alpha^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ względnie, i przesunięcie Lamba) pochodzą od teorii względności, spinu i kwantowej natury pola elektromagnetycznego; ich zmierzenie i wyjaśnienie było jednym z największych sukcesów fizyki XX wieku, w tym samego Feynmana.

SYMULACJA 2 Poziomy energii wodoru i serie widmowe. Wybierz poziom dolny (serię) i górny: strzałka pokazuje przejście, a pasek widmo serii z zaznaczoną linią i jej barwą.



1 -13,61 eV

— poziomy energii $E_n = -13,6 \text{ eV}/n^2$ — wybrane przejście — inne linie serii

przejście 3 → 2

energia fotonu 1,889 eV

długość fali (w próżni) 656,5 nm

zakres światło widzialne

Seria Balmera: cztery pierwsze linie są dobrze widoczne (656, 486, 434, 410 nm); następne, coraz słabsze, zagęszczają się ku granicy w bliskim nadfiolecie (365 nm). Balmer odgadł ich wzór w 1885 r. Linie zagęszczają się ku granicy serii, odpowiadającej elektronowi uwolnionemu z atomu. Energia fotonu to różnica energii poziomów.

Stan na rysunku: przejście z $n = 3$ do $n = 2$; foton 1,889 eV, długość fali 656,5 nm (w próżni), światło widzialne.

ZADANIA · CZĘŚĆ 2

5 zadań · ok. 30 min

1 Oblicz długości fal czterech widzialnych linii Balmera.

2 Jaka jest najkrótsza fala serii Lymana i jaką energię ma jej foton?

- 3 Sprawdź, że $\psi = e^{-r/a}$ spełnia równanie Schrödingera dla wodoru. Laplasjan funkcji zależnej tylko od r to $\psi'' + \frac{2}{r}\psi'$.
- 4 Jon He^+ ma jeden elektron i ładunek jądra $2e$. Jakie ma poziomy energii? Która jego seria leży blisko serii Balmera wodoru?
- 5 Dlaczego linie Balmera widać w świecących mgławicach, choć gaz jest tam zimny?
Wskazówka: jonizacja i rekombinacja.

□□□ podstawowe ■■■ średnie ■■■■ feynmanowskie

3 Liczby kwantowe i orbitale

Potencjał wodoru zależy tylko od r , więc równanie Schrödingera w układzie sferycznym da się rozdzielić: $\psi = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$. Część kątowna to **harmoniki sferyczne**, te same funkcje, które w lekcji 4.7 Równania cząstkowe: fali, dyfuzji i Laplace'a opisywały rozwiązania równania Laplace'a; część radialna to wielomian razy funkcja wykładnicza. Każde rozwiązanie opisują trzy liczby całkowite: (FLP III-19-3, III-19-4)

🔑 WYNIK · LICZBY KWANTOWE WODORU

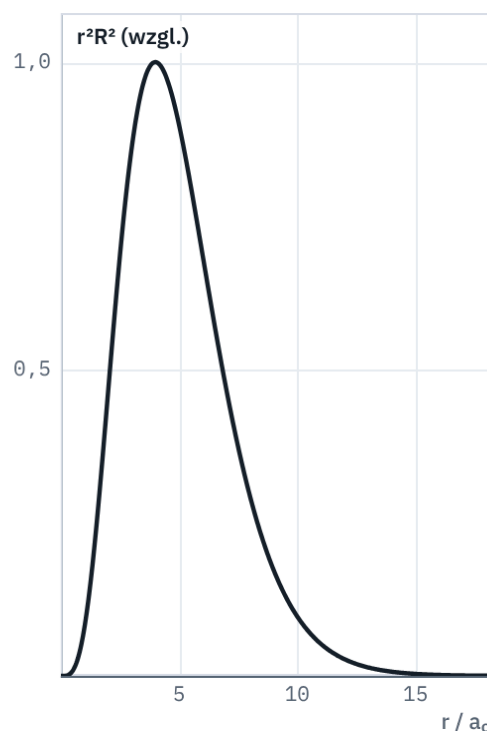
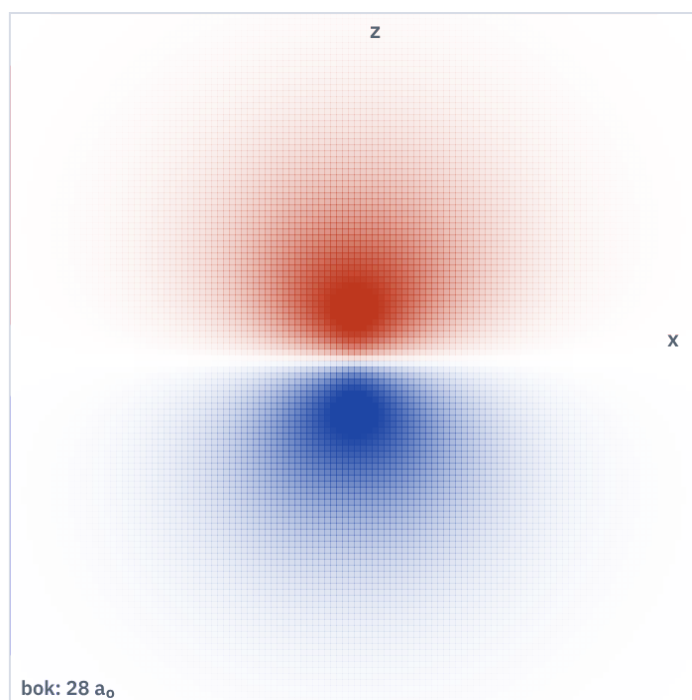
Główna $n = 1, 2, 3, \dots$ wyznacza energię $-13,6/n^2$ eV. **Orbitalna** $l = 0, 1, \dots, n-1$ to moment pędu, $L^2 = l(l+1)\hbar^2$; litery s, p, d, f oznaczają $l = 0, 1, 2, 3$. **Magnetyczna** $m = -l, \dots, l$ to rzut momentu pędu na oś, $L_z = m\hbar$. Funkcja ψ_{nlm} ma $n-l-1$ sfer węzłowych i l powierzchni węzłowych przechodzących przez jądro. Dla danego n jest n^2 stanów o tej samej energii (bez spinu).

Orbital to nie tor, tylko kształt gęstości prawdopodobieństwa. Orbital 1s jest kulą, najgęstsza przy jądrze; orbitale p mają dwa płaty o przeciwnych znakach funkcji falowej i płaszczyznę węzłową; orbitale d cztery płaty albo „hantlę z obręczą”. Ich kształty i znaki decydują o geometrii wiązań chemicznych: kąt $104,5^\circ$ w wodzie i tetraedr w metanie biorą się z orbitali p i ich mieszania z s.

(FLP III-19-5)

SYMULACJA 3

Orbitale wodoru: przekrój funkcji falowej w płaszczyźnie xz (kolor: znak, nasycenie: wartość) i radialna gęstość prawdopodobieństwa $r^2 R^2$. Policz węzły i porównaj rozmiary orbitali o różnych n .



— $\psi > 0$ — $\psi < 0$ — radialna gęstość prawdopodobieństwa $r^2 R^2$

n, l, m 2, 1, 0

energia -3,401 eV

węzły radialne $n - l - 1$ 0

płaszczyzny/stożki węzłowe l 1

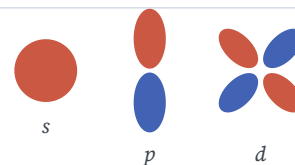
najbardziej prawdopodobne r 4,00 a_0

Przekrój 2pz w płaszczyźnie xz ; kolor to znak funkcji falowej, nasycenie jej wartość. Liczba powierzchni węzłowych przechodzących przez jądro (płaszczyzn lub stożków) to $l = 1$; liczba sfer węzłowych to $n - l - 1 = 0$. Wszystkie orbitale o tym samym n mają w wodrze tę samą energię.

Stan na rysunku: orbital 2pz ($n = 2, l = 1, m = 0$), przekrój w płaszczyźnie xz o boku 28 a_0 ; najbardziej prawdopodobna odległość 4,00 a_0 .

ZADANIA · CZĘŚĆ 3

5 zadań · ok. 35 min



1 Wypisz wszystkie stany (l, m) dla $n = 3$. Ile ich jest?

2 Ile sfer węzłowych i ile płaszczyzn (stożków) węzłowych ma orbital 3p? A 4s?

- 3 Gęstość radialna stanu 1s to $P(r) \propto r^2 e^{-2r/a_0}$. Gdzie ma maksimum? Porównaj je ze średnią odległością $\langle r \rangle = \frac{3}{2}a_0$.
- 4 Dlaczego gęstość prawdopodobieństwa $|\psi|^2$ dla 1s jest największa w samym jądrze, a gęstość radialna $r^2|\psi|^2$ znika w $r = 0$?
- 5 W polu magnetycznym stany o różnym m mają różne energie: $\Delta E = m\mu_B B$. Na ile linii rozszczepia się przejście z 2p do 1s w polu 1 T (pomijając spin) i jaka jest różnica częstotliwości?

▢▢▢ podstawowe ▢▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

4 Spin, zakaz Pauliego i układ okresowy

Elektron ma jeszcze spin, więc każdy stan orbitalny (n, l, m) mieści dwa elektrony, o spinie w górę i w dół; na powłoce n jest $2n^2$ miejsc (2, 8, 18, 32). Zakaz Pauliego (dział 17 „Amplitudy prawdopodobieństwa”) zabrania dwóm elektronom zajmować ten sam stan. W atomie wieloelektronowym kolejne elektrony muszą więc zajmować coraz wyższe stany, zaczynając od najniższego. (FLP III-19-6)

W wodorze energia zależy tylko od n . W atomach wieloelektronowych wewnętrzne elektrony **ekranują** jądro: elektron zewnętrzny „widzi” ładunek mniejszy niż Ze . Elektron s ma niezerową gęstość przy jądrze i częściej przenika pod ekran, więc jest silniej związany niż p, a ten niż d o tym samym n . Kolejność zapełniania to w przybliżeniu 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, ... (reguła $n + l$).

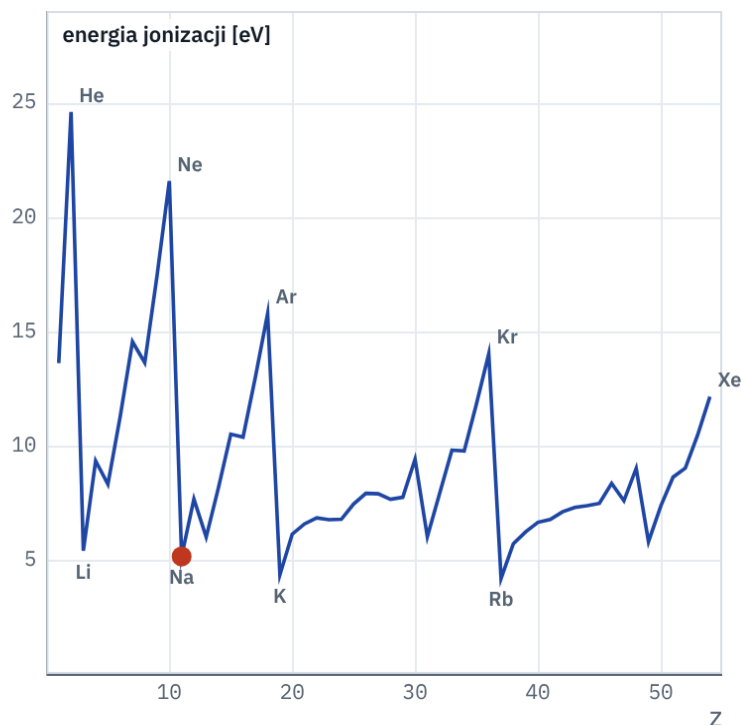
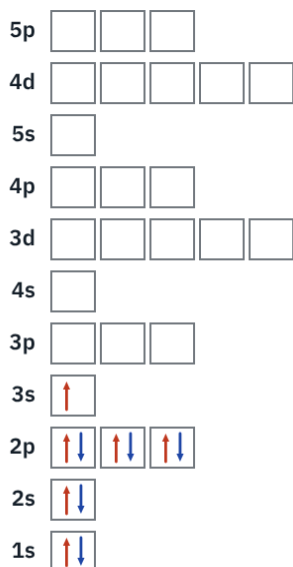
🔑 WYNIK · BUDOWA UKŁADU OKRESOWEGO

Okresy kończą się na gazach szlachetnych o zamkniętych powłokach: He (2), Ne (10), Ar (18), Kr (36), Xe (54). Każdy okres od drugiego zaczyna metal alkaliczny z jednym elektronem s na nowej powłoce. Długość okresów (2, 8, 8, 18, 18, 32) wynika z liczby miejsc w zapełnianych podpowłokach. Pierwiastki z tą samą liczbą elektronów na zewnętrznej powłoce mają podobną chemię.

Odpowiedź na pytanie z prologu. Hel ma zamkniętą powłokę $1s^2$: oba elektrony są blisko jądra o ładunku $2e$, a oderwanie jednego wymaga 24,6 eV, najwięcej spośród wszystkich pierwiastków. Lit ma trzeci elektron na powłoce 2s, daleko od jądra, ekranowany przez dwa elektrony 1s; widzi efektywny ładunek ok. $1,3e$, a jego oderwanie kosztuje tylko 5,4 eV. Dlatego lit chętnie oddaje elektron (reaguje z wodą), a hel nie reaguje prawie z niczym.

SYMULACJA 4

Budowa układu okresowego: zapełnianie podpowłok kolejnymi elektronami (strzałki: spin w górę i w dół, najpierw po jednym w każdym orbitalu) i pierwsza energia jonizacji pierwiastków od wodoru do ksenonu. Przesuwaj liczbę atomową i obserwuj, gdzie kończą się okresy.



— pierwsza energia jonizacji — wybrany pierwiastek — — gazy szlachetne

pierwiastek Na (Z = 11)

konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

energia jonizacji 5,139 eV

Metal alkaliczny: jeden elektron na nowej, dalszej powłoce, słabo związany przez ekranowane jądro; łatwo go oddaje, więc pierwiastek jest bardzo reaktywny. Zakaz Pauliego pozwala na dwa elektrony w każdym orbitalu; kolejność zapełniania (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d...) wynika z ekranowania: elektrony s częściej bywają blisko jądra.

Stan na rysunku: Na (Z = 11), konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, pierwsza energia jonizacji 5,139 eV.

ZADANIA · CZĘŚĆ 4

5 zadań · ok. 35 min

1 Napisz konfiguracje elektronowe węgla (Z = 6), sodu (11), chloru (17) i potasu (19).

2 Dlaczego sód i chlor tworzą tak trwały związek NaCl?

- 3 Energia jonizacji sodu to 5,14 eV, a elektron 3s ma $n = 3$. Jaki efektywny ładunek jądra „widzi”, jeśli przyjąć wzór wodoropodobny $E = 13,6 Z_{\text{ef}}^2/n^2$?
- 4 Dlaczego energia jonizacji tlenu (13,6 eV) jest mniejsza niż azotu (14,5 eV), choć ogólnie rośnie w okresie?
- 5 Ile pierwiastków liczyłby szósty okres, w którym zapełniają się podpowłoki 6s, 4f, 5d i 6p? Sprawdź z układem okresowym.

□□□ podstawowe ■■■ średnie ■■■■ feynmanowskie

5 Atomy wieloelektronowe i promienie X

Równania Schrödingera dla atomu z wieloma elektronami nie da się rozwiązać dokładnie, bo elektrony odpychają się nawzajem. Przybliżenie, w którym każdy elektron porusza się w średnim polu jądra i pozostałych elektronów (metoda Hartree’ego–Focka i jej następcy), daje energie z dokładnością wystarczającą do całej chemii. Dziś obliczenia kwantowo-chemiczne projektują leki, katalizatory i materiały.

Wewnętrzne elektrony ciężkich atomów są związane bardzo silnie. Gdy wybijemy elektron z powłoki $n = 1$ (K), na jego miejsce spada elektron z $n = 2$ i wysyła foton rentgenowski (linia K_α). Elektron spadający widzi jądro ekranowane mniej więcej przez jeden pozostały elektron 1s, więc energia linii to ok. $13,6 \cdot (Z - 1)^2 \cdot (1 - \frac{1}{4})$ eV. Moseley (1913) zmierzył te linie dla kolejnych pierwiastków i pokazał, że liczba atomowa Z to ładunek jądra, a nie masa; wykrył też luki w układzie okresowym, później wypełnione nowymi pierwiastkami.

CO DALEJ?

Mechanika kwantowa z tego działu wystarcza do zrozumienia wiązań chemicznych, pasm energetycznych w kryształach (dlaczego miedź przewodzi, a krzem jest półprzewodnikiem), laserów i diod. Feynman poświęca temu wcześniejsze rozdziały trzeciego tomu: propagację w sieci krystalicznej (13), półprzewodniki (14) i przybliżenie niezależnych cząstek (15). FLP III-13-1, III-14-1

ZADANIA · CZĘŚĆ 5

5 zadań · ok. 30 min

- 1 Oszacuj z prawa Moseleya energię i długość fali linii K_α miedzi ($Z = 29$). Porównaj z wartością zmierzoną 0,154 nm, używaną w dyfraktometrach.

- 2 Jaka energię ma linia K_α żelaza ($Z = 26$)? Czy promienie X tej energii przenikną przez kartkę papieru?
-
- 3 Jon He^+ ma energię jonizacji 54,4 eV, a pierwsza energia jonizacji helu to 24,6 eV. Jaka energię trzeba dostarczyć, by oderwać oba elektrony? Dlaczego pierwsza jest o tyle mniejsza?
-
- 4 Dlaczego atomy wszystkich pierwiastków mają podobne rozmiary (rzędu 1–3 Å), choć ładunek jądra rośnie od 1 do ponad 100?
-
- 5 Elektron w stanie 1s wodoru ma średnią prędkość rzędu $\alpha c \approx c/137$. Jakiej prędkości spodziewasz się dla elektronu 1s w złocie ($Z = 79$) i co z tego wynika?

▮▮▮ podstawowe ▮▮▮ średnie ▮▮▮ feynmanowskie

☰ METODA DLA STANÓW ZWIĄZANYCH

1. **Zapisz potencjał i równanie Schrödingera;** wykorzystaj symetrię (np. kulistą: rozdziel zmienne).
2. **Warunki brzegowe:** ψ skończone i zanikające tam, gdzie cząstka nie może uciec; to one kwantują energię.
3. **Oszacowanie:** $E \sim \hbar^2/2mL^2$ dla zamknięcia w obszarze L ; porównaj z głębokością studni.
4. **Widmo:** energia fotonu to różnica poziomów; $\lambda[\text{nm}] = 1240/E[\text{eV}]$.
5. **Wiele elektronów:** zapelniaj podpowłoki od najniższych, po dwa elektrony na orbital; uwzględnij ekranowanie.
6. **Sprawdzenie:** liczba węzłów rośnie z energią; suma prawdopodobieństw 1; jednostki.

Przykład 19.1

Barwnik jako pudło z elektronami

W cząsteczce barwnika cyjaninowego elektrony π poruszają się swobodnie wzdłuż łańcucha o długości ok. 1,0 nm; jest ich 8 (zajmują 4 najniższe poziomy, po dwa). Jaka długość fali wzbudza przejście z najwyższego zajętego na najniższy wolny poziom?

- 1 $E_n = n^2 \hbar^2 / 8mL^2 = 0,376n^2 \text{ eV}$ dla $L = 1 \text{ nm}$.
- 2 Przejście $4 \rightarrow 5$: $\Delta E = 0,376 \cdot (25 - 16) \approx 3,4 \text{ eV}$, $\lambda \approx 370 \text{ nm}$.

Wynik: ok. 370 nm. Dłuższy łańcuch daje mniejsze odstępów poziomów i dłuższą falę: barwniki z dłuższymi łańcuchami są żółte, czerwone, niebieskie.

Sprawdzenie: rzeczywiste cyjaniny z łańcuchami 1–1,5 nm pochłaniają w zakresie 400–700 nm; model pudła daje właściwy rząd wielkości i trend ✓. FLP III-10-5

Przykład 19.2

Czerwona linia wodoru

Oblicz energię i długość fali linii H_α (przejście $3 \rightarrow 2$).

- 1 $\Delta E = 13,6 \cdot (1/4 - 1/9) = 13,6 \cdot 5/36 \approx 1,89 \text{ eV}$.
- 2 $\lambda = 1240/1,89 \approx 656 \text{ nm}$.

Wynik: 1,89 eV, 656 nm: czerwień mgławic emisyjnych.

Sprawdzenie: ze stałej R_H : $1/\lambda = R_H \cdot 5/36$, $\lambda = 656,5 \text{ nm}$ (w próżni) ✓.

Przykład 19.3

Jak duży jest atom w stanie $n = 100$?

Rozmiar orbity rośnie jak $n^2 a_0$. Jak duży jest atom wodoru w stanie $n = 100$ (atom rydbergowski) i jaka jest jego energia wiązania?

- 1 $r \approx 100^2 \cdot 0,53 \text{ Å} \approx 0,5 \text{ μm}$, tyle co bakteria.
- 2 $E = -13,6/10^4 \approx -1,4 \text{ meV}$, mniej niż $k_B T$ w temperaturze pokojowej (26 meV).

Wynik: ok. 0,5 μm i 1,4 meV. Takie atomy obserwuje się w rzadkim gazie międzygwiazdowym (linie radiowe) i w laboratoriach, gdzie służą jako bardzo czułe czujniki pola elektrycznego.

Sprawdzenie: przejścia między $n = 100$ i 101 mają energię $\approx 2 \cdot 13,6/100^3 \text{ eV} \approx 27 \text{ μeV}$, częstotliwość ok. 6,5 GHz: fale radiowe ✓.

Przykład 19.4

Kropka kwantowa

Kropka z selenku kadmu (masa efektywna elektronu ok. $0,13m_e$, dziury ok. $0,45m_e$, przerwa energetyczna $1,74\text{ eV}$) ma średnicę 4 nm . Oszacuj barwę jej świecenia, traktując elektron i dziurę jak cząstki w sześciennym pudle o boku 4 nm .

- 1 Energia zamknięcia w trzech wymiarach: $3h^2/8m^*L^2$; dla $L = 4\text{ nm}$ i $m_e: 3 \cdot 0,0235 \approx 0,071\text{ eV}$.
- 2 Elektron: $0,071/0,13 \approx 0,54\text{ eV}$; dziura: $0,071/0,45 \approx 0,16\text{ eV}$. Razem z przerwą: $1,74 + 0,70 \approx 2,4\text{ eV}$, $\lambda \approx 510\text{ nm}$.

Wynik: ok. $2,4\text{ eV}$, czyli zieleń. Rzeczywiste kropki CdSe o tej wielkości świecą na żółto lub pomarańczowo (ok. $570\text{--}600\text{ nm}$); model pudła przecenia energię, bo pomija przyciąganie elektronu i dziury (ok. $0,1\text{--}0,2\text{ eV}$) oraz to, że ścianki nie są nieskończenie wysokie i funkcja falowa wnika w otoczenie.

Sprawdzenie: mniejsze kropki świecą na niebiesko, większe na czerwono: energia zamknięcia $\propto 1/L^2$ ✓.

Przykład 19.5

Prawo Moseleya

Moseley zmierzył, że $\sqrt{f}$ linii K_α rośnie liniowo z liczbą atomową. Wyprowadź to z modelu wodoropodobnego i oblicz energię dla miedzi.

- 1 Elektron spadający z $n = 2$ na $n = 1$ widzi ładunek ok. $(Z - 1)e$: $hf = 13,6(Z - 1)^2(1 - \frac{1}{4})\text{ eV} = 10,2(Z - 1)^2\text{ eV}$.
- 2 Stąd $\sqrt{f} \propto Z - 1$. Dla Cu: $10,2 \cdot 28^2 \approx 8,0\text{ keV}$, $\lambda \approx 0,155\text{ nm}$.

Wynik: $8,0\text{ keV}$. Zmierzone $8,05\text{ keV}$ ($0,154\text{ nm}$).

Sprawdzenie: bez ekranowania (jeden elektron, Z zamiast $Z - 1$) wzór daje dla wodoru $10,2\text{ eV}$, czyli dokładnie linię Lymana α (122 nm); czynnik $Z - 1$ opisuje ekranowanie przez drugi elektron $1s$, którego wodór nie ma ✓.

Przykład 19.6

Ile miejsc na powłokach

Pokaż, że na powłoce n mieści się $2n^2$ elektronów, i sprawdź to z długościami okresów.

- 1 Dla danego l jest $2l + 1$ wartości m ; $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$; ze spinem $2n^2$: 2, 8, 18, 32.
- 2 Okresy mają 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32 pierwiastki: podpowłoki d i f wypełniają się z opóźnieniem (np. 3d po 4s), więc długości okresów to sumy miejsc w podpowłokach wypełnianych w danym okresie.

Wynik: $2n^2$ na powłokę; długości okresów wynikają z kolejności wypełniania podpowłok.

Sprawdzenie: okres 4: 4s (2) + 3d (10) + 4p (6) = 18 ✓.

7

Błędne intuicje, których trzeba się oduczyć

× „Elektron krąży wokół jądra po orbicie, jak planeta.”

Stan 1s ma zerowy moment pędu: żadnego krążenia. Orbital opisuje rozkład prawdopodobieństwa, a nie tor.

× „Kwantowanie energii to dodatkowe założenie.”

Wynika z warunków brzegowych dla fali, tak jak częstotliwości struny. Nikt nie „nakazuje” elektronowi wybranych orbit.

× „Orbital p to dwa oddzielne obszary, a elektron przeskakuje między nimi przez węzeł.”

To jeden stan; w płaszczyźnie węzłowej gęstość jest zerowa, ale elektron nie „przechodzi” z płata do płata, bo nie ma toru.

× „Powłoki wypełniają się po kolei: najpierw cała trzecia, potem czwarta.”

Ekranowanie sprawia, że 4s wypełnia się przed 3d, a 6s przed 4f i 5d. Liczy się energia podpowłoki, a nie numer powłoki.

✗ „Atom to głównie pusta przestrzeń, więc materia powinna być przenikliwa.”

Elektrony wypełniają objętość atomu chmurą prawdopodobieństwa, a zakaz Pauliego i zasada nieoznaczoności nie pozwalają jej ścisnąć (dział 17).

✗ „Model Bohra jest poprawny dla wodoru.”

Daje poprawne energie, ale błędne momenty pędu (stan podstawowy ma $L = 0$, a nie $\hbar$) i nie daje kształtów orbitali ani natężeń linii.

8 Zadania feynmanowskie

Te zadania wymagają więcej myślenia niż liczenia.

ZADANIA FEYNMANOWSKIE

8 zadań · ok. 2 godziny

- 1** **Od łańcucha do równania Schrödingera.** Elektron na łańcuchu atomów oddległych o b ma amplitudę przeskoku $-A$ do każdego sąsiada i energię E_0 na miejscu. Pokaż, że stany o określonym pędzie $C_n = e^{ikbn}$ mają energię $E_0 - 2A \cos kb$, a dla małych k zachowują się jak cząstka swobodna o masie $\hbar^2/2Ab^2$.
- 2** **Dlaczego nie ma stanu „1p”?** Dla $n = 1$ jest tylko $l = 0$. Wyjaśnij z liczby węzłów: ile węzłów ma najniższy stan o danym l ?
- 3** **Degeneracja wodoru.** W wodorze 2s i 2p mają tę samą energię, w licie nie. Dlaczego? Która ma niższą energię w licie?
- 4** **Rozmiar jądra a energia 1s.** Proton nie jest punktem (promień ok. 0,84 fm). Oszacuj, jaką część czasu elektron 1s spędza wewnątrz protonu. Czy da się to zmierzyć?
- 5** **Reguła Hunda.** Węgiel ma dwa elektrony 2p. Dlaczego w stanie podstawowym zajmują różne orbitale p ze zgodnymi spinami, a nie jeden orbital z przeciwnymi?
- 6** **Tunelowanie w rozpadzie α .** Cząstka α w jądrze uranu ma energię ok. 4,2 MeV, a bariera kulombowska jest wysoka na ok. 30 MeV. Klasycznie nie może wyjść. Jak to możliwe, że uran się rozpada, i dlaczego czasy życia różnych jąder α -promieniotwórczych różnią się o ponad 20 rzędów wielkości przy energiach różniących się tylko dwukrotnie?

7 **Dlaczego miedź przewodzi, a krzem nie?** Wyjaśnij jakościowo, korzystając z zadania 1: z poziomów wielu atomów powstają pasma. Co się dzieje, gdy pasmo jest wypełnione do połowy, a co, gdy całkowicie?

8 **Cały kurs w jednym atomie.** Wypisz, które działy kursu są potrzebne, by przewidzieć barwę czerwonej linii wodoru z dokładnością do 0,01%. Które poprawki pojawiają się przy jeszcze większej dokładności?

▯▯▯ podstawowe ▯▯▯ średnie ▯▯▯ feynmanowskie

9 Sprawdź się

Odpowiedz w myślach, zanim rozwiniesz odpowiedź.

1 Co oznacza $|\psi(\vec{r})|^2$?

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie $\vec{r}$.

2 Skąd bierze się kwantowanie energii stanów związanych?

Z warunków brzegowych: funkcja falowa musi zanikać daleko; spełniają je tylko wybrane energie.

3 Jakie są poziomy energii wodoru?

$$E_n = -13,6 \text{ eV}/n^2.$$

4 Jakie wartości mogą przyjmować l i m dla danego n ?

$$l = 0, \dots, n-1; m = -l, \dots, l.$$

5 Ile elektronów mieści powłoka n i dlaczego?

$2n^2$: n^2 stanów orbitalnych razy dwa kierunki spinu, zakaz Pauliego dopuszcza jeden elektron na stan.

6 Dlaczego 4s wypełnia się przed 3d?

Elektron s wnika pod ekran wewnętrznych elektronów i czuje silniejsze jądro, więc ma niższą energię.

7 Dlaczego gazy szlachetne są obojętne?

Mają zamknięte powłoki: bardzo wysoką energię jonizacji i brak miejsca na dodatkowy elektron na tej samej powłoce.

8 Co mówi prawo Moseleya?

Energia linii K_α rośnie jak $(Z - 1)^2$; liczba atomowa to ładunek jądra.

RÓWNANIE SCHRÖDINGERA

$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$; stacjonarne:

$$H\psi = E\psi; \int |\psi|^2 dV = 1$$

pudło: $E_n = n^2 \hbar^2 / 8mL^2$; oscylator: $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

za barierą: $\psi \propto e^{-\kappa x}$, $\kappa = \sqrt{2m(V - E)}/\hbar$

WODÓR I ATOMY

$E_n = -13,6 \text{ eV}/n^2$; $a_0 = 0,529 \text{ Å}$; $1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$; 1s: e^{-r/a_0}

$l = 0..n - 1$ (s, p, d, f); $m = -l..l$; węzły: $n - l - 1$ radialne, l kątowe; $2n^2$ elektronów

zapełnianie: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p; Moseley: $E_{K\alpha} \approx 10,2(Z - 1)^2 \text{ eV}$

Do przeczytania u Feynmana

- **Obowiązkowo:** t. III, rozdz. 16 (zależność amplitud od położenia, równanie Schrödingera), 19 (atom wodoru i układ okresowy).
- **Dla chętnych:** t. III, rozdz. 13 (propagacja w sieci krystalicznej), 14 (półprzewodniki), 17 i 18 (symetria i moment pędu).

To ostatni dział kursu fizyki. Zaczęliśmy od praw Newtona i ruchu pocisku, a skończyliśmy na tym, dlaczego tablica Mendelejewa ma taki, a nie inny kształt. Dalej prowadzą trzy drogi: fizyka ciała stałego (pasma, półprzewodniki, nadprzewodnictwo), fizyka jądrowa i cząstek oraz kwantowa teoria pola, w której amplitudy z działu 17 i pola z działu 16 łączą się w jedno. Do wszystkich trzech prowadzi trzeci tom Feynmana.



Odpowiedzi

Zadania · część 1

1. $\hbar^2/8mL^2 \approx 0,38$ eV dla 1 nm i 0,015 eV dla 5 nm (dla masy swobodnego elektronu; w półprzewodniku masa efektywna jest mniejsza, a energie większe). Rozmiar kropki ustala barwę jej świecenia.
2. $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = \frac{\hbar^2}{2m}(n\pi/L)^2\psi$. Węzłów wewnątrz: $n - 1$. To to samo co $n^2\hbar^2/8mL^2$.
3. $\Delta E = 3 \cdot 0,376 \approx 1,13$ eV, $\lambda = 1240/1,13 \approx 1100$ nm (bliska podczerwień).
4. 0,5, 1,5, 2,5: $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Odstępy są równe $\hbar\omega$: drgania o częstości ω pochłaniają i oddają energię porcjami $\hbar\omega$, jak fotony.
5. Zanika wykładniczo, $\psi \propto e^{-\kappa|x|}$ z $\kappa = \sqrt{2m(V - E)}/\hbar$. Cząstka może przebywać w obszarze niedostępnym klasycznie; przez cienką barierę przenika (efekt tunelowy, jak azot w amoniaku w dziale 18).

Zadania · część 2

1. $n_2 = 3, 4, 5, 6$: 656,5; 486,3; 434,2; 410,3 nm (w próżni; w powietrzu ok. 0,1-0,2 nm mniej).
2. Granica serii: $1/R_H \approx 91,2$ nm, 13,6 eV, czyli energia jonizacji wodoru.
3. $\nabla^2\psi = (1/a^2 - 2/ar)\psi$. Równanie: $-\frac{\hbar^2}{2m}(1/a^2 - 2/ar) - e^2/4\pi\epsilon_0 r = E$. Wyrazy z $1/r$ znoszą się dla $a = a_0$, a reszta daje $E = -\hbar^2/2ma_0^2 = -13,6$ eV.
4. $E_n = -Z^2 \cdot 13,6/n^2 = -54,4/n^2$ eV. Przejścia na $n = 4$ z parzystych n_2 pokrywają się prawie z liniami Balmera (seria Pickeringa); różnica pochodzi od masy jądra. Pickering w 1896 r. przypisał je wodorowi.
5. Gorące gwiazdy jonizują wodór fotonami nadfioletowymi. Elektron, wracając do protonu, trafia najczęściej na wysoki poziom i spada kaskadą, wysyłając po drodze linie Balmera, m.in. czerwoną 656 nm, która nadaje mgławicom kolor.

Zadania · część 3

1. $l = 0: m = 0; l = 1: m = -1, 0, 1; l = 2: m = -2, \dots, 2$. Razem $1 + 3 + 5 = 9 = n^2$.
2. 3p: $n - l - 1 = 1$ sfera i 1 płaszczyzna. 4s: 3 sfery, brak płaszczyzn.
3. $dP/dr = 0: 2r - 2r^2/a_0 = 0, r = a_0$. Średnia $1,5a_0$ jest większa niż najbardziej prawdopodobna odległość, bo rozkład ma długi ogon.
4. $r^2|\psi|^2 dr$ to prawdopodobieństwo w cienkiej warstwie kulistej o objętości $4\pi r^2 dr$, która znika przy $r \rightarrow 0$. Najgęstsze miejsce i najbardziej prawdopodobna odległość to dwie różne rzeczy.
5. Trzy linie ($m = -1, 0, 1$), odległe o $\mu_B B/\hbar \approx 14$ GHz. To normalny efekt Zeemana; z powodu spinu w wodrze obserwuje się bardziej złożony obraz (anomalny efekt Zeemana).

Zadania · część 4

1. C: $1s^2 2s^2 2p^2$. Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2. Sód łatwo oddaje elektron 3s (5,1 eV), chlorowi brakuje jednego elektronu do zamkniętej powłoki i przyjmuje go z zyskiem 3,6 eV (powinowactwo elektronowe). Sam przekaz elektronu kosztuje więc jeszcze ok. 1,5 eV, ale przyciąganie elektryczne jonów w kryształach (ok. 8 eV na parę, dział 14 „Potencjał, przewodniki i kondensatory”) z nawiązką pokrywa różnicę.
3. $Z_{\text{ef}} = 3\sqrt{5,14/13,6} \approx 1,84$ zamiast 11: dziesięć wewnętrznych elektronów ekranuje jądro, ale niecałkowicie, bo elektron 3s wnika pod ekran.
4. Azot ma trzy elektrony 2p w trzech różnych orbitalach (reguła Hunda, zgodne spiny). W tlenie czwarty elektron 2p musi dzielić orbital z innym, a ich wzajemne odpychanie ułatwia oderwanie jednego.
5. $2 + 14 + 10 + 6 = 32$, od cezu (55) do radonu (86).

Zadania • część 5

1. $10,2 \cdot 28^2 \approx 8,0 \text{ keV}$, $\lambda = 1240/8000 \approx 0,155 \text{ nm}$. Zgodność lepsza niż 1%.
2. $10,2 \cdot 25^2 \approx 6,4 \text{ keV}$ ($\lambda \approx 0,19 \text{ nm}$). Przenikają przez papier, ale kilkadziesiąt centymetrów powietrza osłabia je kilkukrotnie, a cienka blacha pochłania je prawie całkowicie.
3. $24,6 + 54,4 = 79,0 \text{ eV}$. Każdy z elektronów atomu helu jest częściowo ekranowany przez drugi i odpychany przez niego; po oderwaniu jednego drugi czuje pełny ładunek $2e$.
4. Wewnętrzne powłoki kurczą się jak a_0/Z , ale zewnętrzne elektrony widzą jądro ekranowane prawie do ładunku kilku e i siedzą na coraz wyższych n . Oba efekty prawie się równoważą.
5. $Z\alpha c \approx 0,58c$: efekty relatywistyczne są duże. Orbitale s się kurczą, co zmienia energie walencyjne; to dlatego złoto ma żółty kolor, a rtęć jest ciekła w temperaturze pokojowej.

Zadania feynmanowskie

1. Podstawienie do $i\hbar\dot{C}_n = E_0C_n - AC_{n+1} - AC_{n-1}$ daje $E = E_0 - A(e^{ikb} + e^{-ikb})$.
 2. Dla małych kb : $E \approx E_0 - 2A + Ab^2k^2$; porównanie z $\hbar^2k^2/2m$ daje masę efektywną $m^* = \hbar^2/2Ab^2$. W granicy ciągłej różnice skończone stają się drugą pochodną: równanie Schrödingera.
 (FLP III-13-2, III-13-3, III-16-5)
2. 1. Funkcja o momencie pędu l ma l powierzchni węzłowych kątowych; całkowita liczba węzłów to $n - 1$.
 2. Dla $n = 1$ węzłów jest zero, więc $l = 0$. Najniższy stan p ma jeden węzeł kątowy i $n = 2$.
3. 1. Degeneracja względem l jest szczególną własnością potencjału $1/r$ (ma ukrytą symetrię, związaną z zachowaniem wektora Rungego–Lenza, jak to, że elipsy Keplera nie precesują).
 2. W licie potencjał nie jest czysto kulombowski z powodu ekranowania. Elektron 2s częściej wnika pod chmurę 1s i czuje silniejsze jądro: 2s leży niżej (o ok. 1,85 eV).
4. 1. $P \approx |\psi(0)|^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r_p^3 = \frac{4}{3}(r_p/a_0)^3 \approx 5 \cdot 10^{-15}$.
 2. Małeńki, ale mierzalny: daje przesunięcie poziomów rzędu MHz. Pomiary w wodorze mionowym (mion jest 207 razy cięższy i, z uwagi na masę zredukowaną, krąży ok. 186 razy bliżej) wyznaczyły promień protonu z wynikiem 0,84 fm, który najpierw różnił się od wcześniejszych pomiarów („zagadka promienia protonu”).

5. 1. Elektrony o zgodnych spinach muszą mieć antysymetryczną część przestrzenną, a ta znika, gdy elektrony są w tym samym miejscu: średnio są dalej od siebie i słabiej się odpychają.
2. Mniejsze odpychanie oznacza niższą energię. To skutek zakazu Pauliego połączonego z prawem Coulomba (oddziaływanie wymienne), a nie żadna siła magnetyczna między spinami. Dokładne obliczenia pokazują zresztą, że główny zysk energii bierze się stąd, że słabiej ekranowane elektrony siedzą bliżej jądra; obraz „mniejszego odpychania” to podręcznikowe uproszczenie.
 6. 1. Funkcja falowa wnika w barierę i zanika wykładniczo, ale niezerowa jej część wychodzi na zewnątrz: tunelowanie (Gamow, 1928).
2. Prawdopodobieństwo przejścia zależy od wykładnika $\exp(-2 \int \kappa dx)$, bardzo czułego na energię: mała zmiana energii zmienia szerokość bariery i wykładnik o dziesiątki. Stąd prawo Geigera–Nuttalla.
 7. 1. N atomów daje N stanów w paśmie o szerokości $4A$. W miedzi pasmo z elektronów 4s jest wypełnione do połowy: tuż nad zajętymi stanami są wolne, elektrony łatwo zmieniają pęd i płyną.
2. W krzemie pasmo walencyjne jest pełne, a następne oddziela przerwa 1,1 eV: pełne pasmo nie przewodzi. Domieszki albo światło przenoszą elektrony przez przerwę: tak działają tranzystory i ogniwa słoneczne.
- FLP III-14-1
8. 1. Prawo Coulomba (13), amplitudy i zasada nieoznaczoności (17), hamiltonian i wartości własne (18), równanie Schrödingera z ruchem jądra (masa zredukowana, zasada zachowania pędu z działu 3) i związek $E = hf$ (17); do pomiaru: dyfrakcja na siatce (12).
2. Przy większej dokładności: teoria względności (7) i spin (18) dają strukturę subtelną, a kwantowa elektrodynamika (rozwiniecie działu 16) przesunięcie Lamba. To rachunki, za które Feynman dostał Nagrodę Nobla w 1965 r.

Fizyka · Dział 19: Atom wodoru i układ okresowy · Źródło: R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, t. III (Addison-Wesley 1965; New Millennium Edition 2011), rozdz. 10, 13, 14, 16, 19. Odnośniki w formacie tom–rozdział–podrozdział. Wszystkie liczby policzone na nowo.