

Podstawy fizyki kwantowej i budowy materii

prof. dr hab. Aleksander Filip Żarnecki

Zakład Cząstek i Oddziaływań Fundamentalnych
Instytut Fizyki Doświadczalnej



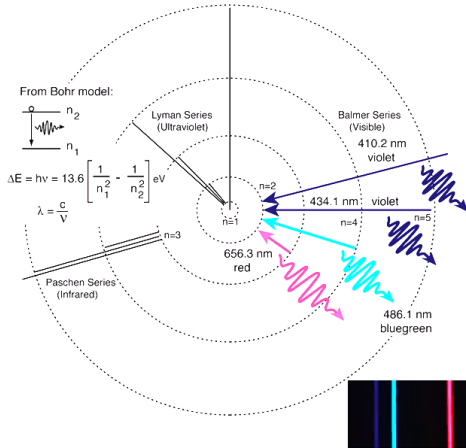
Wykład 13
8 stycznia 2018

- 1 Zakaz Pauliego
- 2 Atom helu
- 3 Atomy wieloelektronowe
- 4 Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Atom wodoru (przypomnienie)

Powłoki elektronowe

W modelu Bohra energia elektronu zależy tylko od głównej liczby kwantowej n - numeru powłoki



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hyde.html>

Atom wodoru (przypomnienie)

Równanie Schrödingera

Niezależne od czasu równanie dla stanu stacjonarnego (o określonej energii)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Rozpatrujemy ruch pod wpływem centralnej siły kulombowskiej ($Z = 1$):

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

Separacja zmiennych

Funkcję falową stanu stacjonarnego można zapisać jako

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

Dodatkowo funkcja $\psi(\vec{r}) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ powinna być stanem własnym operatorów: \hat{H} (zachowana energia), \hat{L}^2 (kwadrat momentu pędu) i \hat{L}_z (rzut momentu pędu) - **te obserwable mogą być zmierzone jednocześnie**

Atom wodoru (przypomnienie)

Liczby kwantowe

Funkcja falowa elektronu $\psi(\vec{r})$ zadana jest przez **trzy liczby kwantowe**:

- główną liczbę kwantową: $n = 1, 2, 3, \dots$ $R_{nl}(r)$
- orbitalną liczbę kwantową: $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ $R_{nl}(r)$ i $P_{lm}(\cos \theta)$
- magnetyczną l. kwantową: $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ $P_{lm}(\cos \theta)$ i $\Phi_m(\phi)$

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot P_{lm_l}(\cos \theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Liczba stanów dla danej wartości n głównej liczby kwantowej: n^2

Stany te są "zdegenerowane", wszystkie mają taką samą wartość energii, która zależy tylko od głównej liczby kwantowej (jak w modelu Bohra).

Atom wodoru (przypomnienie)

Liczby kwantowe

Funkcja falowa elektronu $\psi(\vec{r})$ zadana jest przez **trzy liczby kwantowe**:

- główną liczbę kwantową: $n = 1, 2, 3, \dots$ $R_{nl}(r)$
- orbitalną liczbę kwantową: $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ $R_{nl}(r)$ i $P_{lm}(\cos \theta)$
- magnetyczną l. kwantową: $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ $P_{lm}(\cos \theta)$ i $\Phi_m(\phi)$

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot P_{lm_l}(\cos \theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$$

Stany te są “zdegenerowane”, wszystkie mają taką samą wartość energii, która zależy tylko od **głównej liczby kwantowej** (jak w modelu Bohra).

Spin

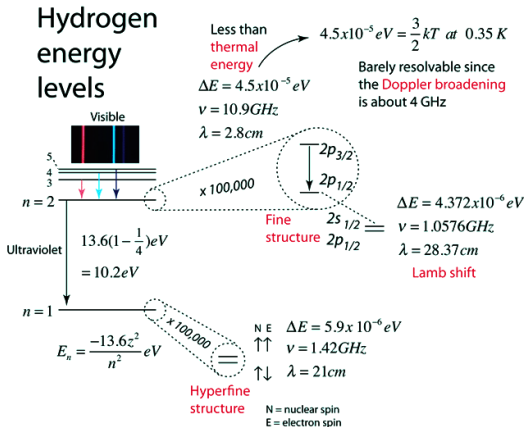
W opisie relatywistycznym (równanie Diraca - 1928) pojawia się dodatkowa własność punktowego elektronu: spin (“wewnętrzny” moment pędu).

- spinowa liczba kwantowa (orientacja spinu): $m_s = \pm \frac{1}{2}$

⇒ Liczba stanów dla danej wartości n głównej liczby kwantowej: $2n^2$

Podpowłoki

Poprawki relatywistyczne, QED i oddziaływania spinu znoszą degeneracje poziomów energetycznych - struktura subtelna i nadsubtelna



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hyde.html>

- 1 Zakaz Pauliego
- 2 Atom helu
- 3 Atomy wieloelektronowe
- 4 Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Sformułowanie

W 1925 roku Wolfgang Pauli zapostulował, że **dwa elektrony** w atomie **nie mogą** być w stanie opisanym przez **ten sam zestaw liczb kwantowych**.

Postulat ten pozwalał poprawnie opisać obsadzenia poziomów elektronowych w atomach (i strukturę obserwowanych widm) należało jednak założyć, że jest jeszcze jedna, **“ukryta” liczba kwantowa**.

Sformułowanie

W 1925 roku Wolfgang Pauli zapostulował, że **dwa elektrony** w atomie **nie mogą** być w stanie opisanym przez **ten sam zestaw liczb kwantowych**.

Postulat ten pozwalał poprawnie opisać obsadzenia poziomów elektronowych w atomach (i strukturę obserwowanych widm) należało jednak założyć, że jest jeszcze jedna, **“ukryta” liczba kwantowa**.

Ta “dwuwartościowość” była wg. Pauliego niemożliwa do opisanie w języku “klasycznej” fizyki. Stanowczo przeciwny był (**początkowo**) wiązaniu jej z własnym momentem pędu (spinem) elektronu.

Jednym z argumentów była rozbieżność o czynnik dwa między przewidywanym, a obserwowanym momentem magnetycznym (doświadczenie Sterna-Gerlacha).

Sformułowanie

W 1925 roku Wolfgang Pauli zapostulował, że **dwa elektrony** w atomie **nie mogą** być w stanie opisanym przez **ten sam zestaw liczb kwantowych**.

Postulat ten pozwalał poprawnie opisać obsadzenia poziomów elektronowych w atomach (i strukturę obserwowanych widm) należało jednak założyć, że jest jeszcze jedna, **“ukryta” liczba kwantowa**.

Ta “dwuwartościowość” była wg. Pauliego niemożliwa do opisanie w języku “klasycznej” fizyki. Stanowczo przeciwny był (**początkowo**) wiązaniu jej z własnym momentem pędu (spinem) elektronu.

Jednym z argumentów była rozbieżność o czynnik dwa między przewidywanym, a obserwowanym momentem magnetycznym (doświadczenie Sterna-Gerlacha).

W 1926 roku L. H. Thomas pokazał, że czynnik $g_s = 2$ wynika z uwzględnienia poprawek relatywistycznych. Pełen opis spinu pojawił się wraz z **równaniem Diraca w 1928 roku**.

Funkcja falowa

Zakaz Pauliego dotyczy sytuacji, w której mamy więcej niż jeden elektron.

Wynika z faktu, że w mechanice kwantowej **cząstki elementarne tego samego typu są nierozróżnialne!** Jeśli w atomie mamy dwa elektrony to nie istnieje żaden sposób na ich “oznaczenie” i odróżnienie!

Funkcja falowa

Zakaz Pauliego dotyczy sytuacji, w której mamy więcej niż jeden elektron.

Wynika z faktu, że w mechanice kwantowej **cząstki elementarne tego samego typu są nierozróżnialne!** Jeśli w atomie mamy dwa elektrony to nie istnieje żaden sposób na ich “oznaczenie” i odróżnienie!

Nie możemy napisać funkcji falowej osobno dla każdego elektronu, sens fizyczny ma wyłącznie funkcja falowa dla dwóch elektronów: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Jeśli zamienimy dwa elektrony miejscami to stan układu nie ulega zmianie:

$$|\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$$

Funkcja falowa

Zakaz Pauliego dotyczy sytuacji, w której mamy więcej niż jeden elektron.

Wynika z faktu, że w mechanice kwantowej **cząstki elementarne tego samego typu są nierozróżnialne!** Jeśli w atomie mamy dwa elektrony to nie istnieje żaden sposób na ich “oznaczenie” i odróżnienie!

Nie możemy napisać funkcji falowej osobno dla każdego elektronu, sens fizyczny ma wyłącznie funkcja falowa dla dwóch elektronów: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Jeśli zamienimy dwa elektrony miejscami to stan układu nie ulega zmianie:

$$|\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$$

Okazuje się, że dla elektronów funkcja falowa jest zawsze antysymetryczna:

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

⇒ jest to postulat równoważny zakazowi Pauliego!

Fermiony

Funkcja falowa jest zawsze antysymetryczna

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dla wszystkich cząstek elementarnych o “spinie połówkowym”

$s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ \Rightarrow cząstki takie nazywamy **fermionami**

Fermionami są wszystkie fundamentalne składniki materii: kwarki i leptony.
Fermionami są także protony i neutrony...

Fermiony

Funkcja falowa jest zawsze antysymetryczna

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dla wszystkich cząstek elementarnych o “spinie połówkowym”
 $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \Rightarrow$ cząstki takie nazywamy **fermionami**

Fermionami są wszystkie fundamentalne składniki materii: kwarki i leptyony.
Fermionami są także protony i neutrony...

Bozony

Funkcja falowa jest zawsze symetryczna

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = +\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dla wszystkich cząstek elementarnych o “spinie całkowitym”
 $s = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow$ cząstki takie nazywamy **bozonami**

Bozonami są wszystkie fundamentalne nośniki oddziaływań (foton, gluony, bozony W^\pm i Z^0) oraz bozon Higgsa. Także część hadronów...

- 1 Zakaz Pauliego
- 2 Atom helu**
- 3 Atomy wieloelektronowe
- 4 Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Przybliżenie cząstek niezależnych

Gdyby zaniedbać oddziaływanie między elektronami, atom helu można opisać jako układ dwóch elektronów w polu kulombowskim jądra $Z = 2$

$$V(r_1, r_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Rozwiązania byłyby analogiczne jak dla atomu wodoru, a energia stanu podstawowego (obu elektronów \Rightarrow czynnik 2)

$$E_{\text{He}} = 2 Z^2 E_H = -108.8 \text{ eV}$$

Przybliżenie cząstek niezależnych

Gdyby zaniedbać oddziaływanie między elektronami, atom helu można by opisać jako układ dwóch elektronów w polu kulombowskim jądra $Z = 2$

$$V(r_1, r_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Rozwiązania byłyby analogiczne jak dla atomu wodoru, a energia stanu podstawowego (obu elektronów \Rightarrow czynnik 2)

$$E_{\text{He}} = 2 Z^2 E_H = -108.8 \text{ eV}$$

Doświadczalna wartość energii wiązania elektronów $E_{\text{He}} \approx -79 \text{ eV}$!

\Rightarrow oddziaływanie między elektronami daje istotny wkład,
nie może być zaniedbane

W pierwszym przybliżeniu, drugi elektron częściowo ekranuje ładunek jądra
 \Rightarrow każdy elektron widzi tylko $Q_N \approx +1.7e$

Stan podstawowy

W stanie podstawowym oba elektrony znajdują się na najniższej powłoce.

$$n_1 = n_2 = 1$$

Ale wynika z tego ($l < n$), że oba muszą być w stanie o $l_1 = l_2 = 0$ i $m_{l_1} = m_{l_2} = 0$. Oba elektrony mają także ten sam spin $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$.

Jedyną liczbą kwantową jaką mogą się różnić jest m_s
 \Rightarrow elektrony muszą się różnić orientacją spinu!

Całkowity spin w stanie podstawowym:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{0}$$

Całkowity moment pędu elektronów:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{0}$$

Konwencja oznaczeń

Przyjęto się oznaczać atomowe poziomy energii w formacie

$$n^{2S+1}L_J$$

Przykładowo: $2^2d_{3/2}$ oznacza elektron na powłoce $n = 2$,
w stanie opisanym liczbami kwantowymi $l = 2$, $s = \frac{1}{2}$, $j = \frac{3}{2}$

W przypadki gdy opisujemy **stan wieloelektronowy** stosujemy **duże litery!**
(wtedy L , S i J odpowiadają **sumarycznym momentom pędu**)

Konwencja oznaczeń

Przyjęło się oznaczać atomowe poziomy energii w formacie

$$n^{2S+1}L_J$$

Przykładowo: $2^2d_{3/2}$ oznacza elektron na powłoce $n = 2$,
 w stanie opisanym liczbami kwantowymi $l = 2$, $s = \frac{1}{2}$, $j = \frac{3}{2}$

W przypadki gdy opisujemy stan wieloelektronowy stosujemy duże litery!
 (wtedy L , S i J odpowiadają sumarycznym momentom pędu)

Stan podstawowy atomu helu oznaczamy jako 1^1S_0

⇒ dwa elektrony na powłoce $n = 1$
 w stanie $S = 0$, $L = 0$ i $J = 0$

Hel nie występuje w stanie $1^3S_1!$ Zakaz Pauliego

Stany wzbudzone

W stanie wzbudzonym liczby kwantowe n , l i m_l dwóch elektronów nie muszą już być identyczne \Rightarrow brak ograniczeń na orientację spinów

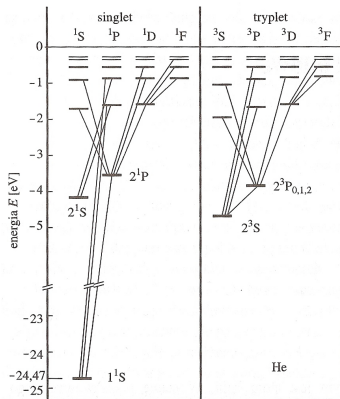
Atomy helu mogą być w dwóch stanach:

- stanie **singletowym**, tzw. parahel

$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} = \vec{0} \quad \vec{\mu}_s = \vec{0}$$

- stanie **trypletowym**, tzw. orthohel

$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \neq \vec{0} \quad \vec{\mu}_s \neq \vec{0}$$



Stany wzbudzone

W stanie wzbudzonym liczby kwantowe n , l i m_l dwóch elektronów nie muszą już być identyczne \Rightarrow brak ograniczeń na orientację spinów

Atomy helu mogą być w dwóch stanach:

- stanie **singletowym**, tzw. parahel

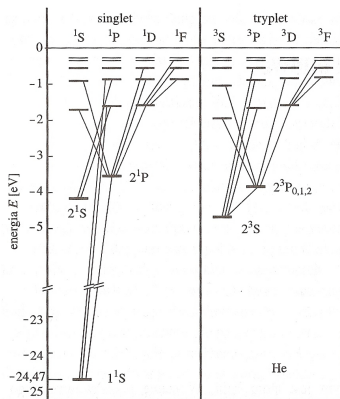
$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} = \vec{0} \quad \vec{\mu}_s = \vec{0}$$

- stanie **trypletowym**, tzw. orthohel

$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \neq \vec{0} \quad \vec{\mu}_s \neq \vec{0}$$

Przejścia między stanami orto- i parahelu są bardzo silnie tłumione!

\Rightarrow dozwolone są tylko przejścia, w których spin atomu nie zmienia się!



Atom helu

Stany wzbudzone

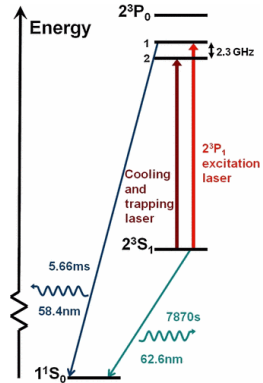
W stanie wzbudzonym liczby kwantowe n , l i m_l dwóch elektronów nie muszą już być identyczne \Rightarrow brak ograniczeń na orientację spinów

Atomy helu mogą być w dwóch stanach:

- stanie **singletowym**, tzw. parahel
 $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} = \vec{0}$ $\vec{\mu}_s = \vec{0}$
- stanie **trypletowym**, tzw. orthohel
 $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \neq \vec{0}$ $\vec{\mu}_s \neq \vec{0}$

Przejścia między stanami orto- i parahelu są bardzo silnie tłumione!

\Rightarrow dozwolone są tylko przejścia, w których spin atomu nie zmienia się!



S. S. Hodgman et al,
Phys. Rev. Lett. 103, 053002

Atom helu

Stany wzbudzone

W stanie wzbudzonym liczby kwantowe n , l i m_l dwóch elektronów nie muszą już być identyczne \Rightarrow brak ograniczeń na orientację spinów

Atomy helu mogą być w dwóch stanach:

- stanie **singletowym**, tzw. parahel

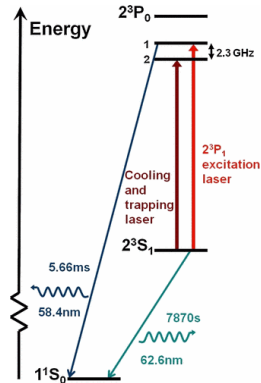
$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} = \vec{0} \quad \vec{\mu}_s = \vec{0}$$

- stanie **trypletowym**, tzw. orthohel

$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \neq \vec{0} \quad \vec{\mu}_s \neq \vec{0}$$

Przejścia między stanami orto- i parahelu są bardzo silnie tłumione!

\Rightarrow dozwolone są tylko przejścia, w których spin atomu nie zmienia się!



S. S. Hodgman et al,
Phys. Rev. Lett. 103, 053002

Czas życia stanu wzbudzonego 2^3S_1 to ponad 2 godziny...

- 1 Zakaz Pauliego
- 2 Atom helu
- 3 Atomy wieloelektronowe
- 4 Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$$n = 1$$

$$l = 0$$

Oznaczenie 1s

Degeneracja 2

Łącznie stanów 2

⇒ atomy wodoru (H) i helu (He)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2
$l =$	0	0
Oznaczenie	1s	2s
Degeneracja	2	2
Łącznie stanów	2	4

⇒ atomy litu (Li) i berylu (Be)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2
$l =$	0	0	1
Oznaczenie	1s	2s	2p
Degeneracja	2	2	6
Łącznie stanów	2	4	10

⇒ atomy boru(B), węgla(C), azotu(N), tlenu(O), fluoru(F) i neonu(Ne)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3
$l =$	0	0	1	0
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s
Degeneracja	2	2	6	2
Łącznie stanów	2	4	10	12

⇒ atomy sodu (Na) i magnezu (Mg)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3
$l =$	0	0	1	0	1
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p
Degeneracja	2	2	6	2	6
Łącznie stanów	2	4	10	12	18

⇒ atomy glinu (Al), krzemu (Si), fosforu (P), siarki (S), chloru (Cl) i argonu (Ar)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3	4
$l =$	0	0	1	0	1	0
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p	4s
Degeneracja	2	2	6	2	6	2
Łącznie stanów	2	4	10	12	18	20

⇒ atomy potasu (K) i wapnia (Ca)

Podpowłoka 4s poniżej podpowłoki 3d! Zapełnia się pierwsza!

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3	4	3
$l =$	0	0	1	0	1	0	2
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
Degeneracja	2	2	6	2	6	2	10
Łącznie stanów	2	4	10	12	18	20	30

⇒ tzw. pierwiastki przejściowe, od skandiu (Sc) do cynku (Zn)

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3	4	3	4
$l =$	0	0	1	0	1	0	2	1
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
Degeneracja	2	2	6	2	6	2	10	6
Łącznie stanów	2	4	10	12	18	20	30	36

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3	4	3	4	5
$l =$	0	0	1	0	1	0	2	1	0
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s
Degeneracja	2	2	6	2	6	2	10	6	2
Łącznie stanów	2	4	10	12	18	20	30	36	38

⇒ atomy rubidu (Rb) i strontu (Sr)

Podpowłoka 5s poniżej podpowłoki 4d! Zapełnia się pierwsza!

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe:

n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

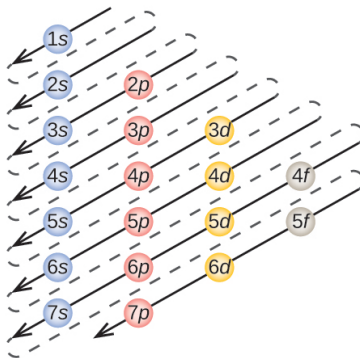
Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:

$n =$	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4
$l =$	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2
Oznaczenie	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d
Degeneracja	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10
Łącznie stanów	2	4	10	12	18	20	30	36	38	48

Zakaz Pauliego

W stanie podstawowym kolejne elektrony zajmują zawsze najniższy dostępny poziom. O energii stanu decydują dwie liczby kwantowe: n (numer powłoki) i l (podpowłoka)

Kolejno obsadzane powłoki elektronowe:



Układ okresowy pierwiastków

Electron Configuration Table

Period	Group																	18				
1	1																	18				
		H																	He			
	1	1s																	1s			
2	1	Li	2													10	18					
		1s	2s													2p	1s					
3	1	Na	2													10	18					
		1s	2s													3p	1s					
4	1	K	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	10	18							
		1s	2s	3s	3d													4p	1s			
5	1	Rb	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	10	18							
		1s	2s	3s	3d	4d													5p	1s		
6	1	Cs	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	10	18							
		1s	2s	3s	3d	4d	5d													6p	1s	
7	1	Fr	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	10	18							
		1s	2s	3s	3d	4d	5d	6d													7p	1s
		La *1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg					Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
		La *1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg					Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
		Ac **1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn					Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
		Ac **1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn					Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Atomy wieloelektronowe

Układ okresowy pierwiastków

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.kf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP																	
	1 IA	2 IIA	GROUP IUPAC										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	H																	He
2	Li	Be																Ne
3	Na	Mg																Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu Lanthanide	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr Actinide	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uub	Uub	Uub	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

GROUP IUPAC

GROUP CAS

Legend:

- Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas

STANDARD STATE (25 °C, 101 kPa)

Ne - gas Fe - solid
Ga - liquid Hg - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements with no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.
However these such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

LANTHANIDE

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANUM	CERMIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YtterBIUM	LUTETIUM

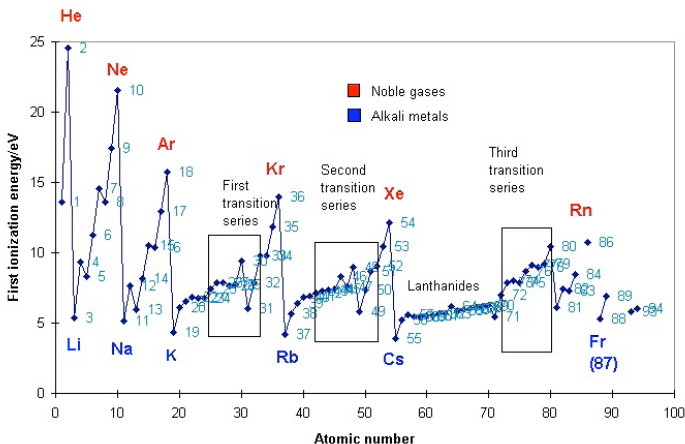
ACTINIDE

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURMIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	ENSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAURENCIUM

Copyright © 1998-2003 ERIK LENZ (lenz@split.hr)

Układ okresowy pierwiastków

Zależność energii jonizacji od liczby atomowej



Obsadzenie powłok elektronowych decyduje o właściwościach chemicznych

Reguły wyboru

Rozszerzenie reguł wyboru na stany wieloelektronowe.

Dozwolone są przejścia **atomu** (emisja/absorpcja fotonu) dla których:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$
ale zabronione są przejścia między dwoma stanami o $J = 0$
- $\Delta m_J = 0, \pm 1$
ale zabronione są przejścia między stanami o $m_J = 0$ jeśli $\Delta J = 0$

Dla elektronu zmieniającego konfigurację: $\Delta l = \pm 1$

Reguły wyboru i konfiguracje elektronowe pozwalają wyjaśnić obserwowane widma różnych pierwiastków

Efekt Zeemana

Gdy uwzględnimy składanie orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego, związek przesunięcia energii w polu magnetycznym z rzutem momentu pędu

$$\Delta E = g_J \mu_B B m_J \quad m_J = -J, -J + 1, \dots, J$$

gdzie współczynnik g_J , ($0 \leq g_J \leq 2$), może być wyrażony przez liczby kwantowe J , L i S opisujące stan atomu

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

W efekcie Zeemana czuli jesteśmy na rozszczepienie zarówno stanu początkowego jak i końcowego!

Normalny efekt Zeemana

Jeśli atom znajduje się w stanie $S = 0$ to współczynnik $g_J \equiv 1$ zarówno dla stanu początkowego jak i końcowego ($\Delta S = 0$)

⇒ normalne zjawisko Zeemana

rozszczenie linii na 3 składowe ($\Delta m_J = 0, \pm 1$)

Podobna sytuacja możliwa dla $\Delta L = \Delta J = 0$ ($J \neq 0$)
tylko rozszczepienie stanów może być wtedy większe

Normalny efekt Zeemana

Jeśli atom znajduje się w stanie $S = 0$ to współczynnik $g_J \equiv 1$ zarówno dla stanu początkowego jak i końcowego ($\Delta S = 0$)

⇒ normalne zjawisko Zeemana

rozszczenie linii na 3 składowe ($\Delta m_J = 0, \pm 1$)

Podobna sytuacja możliwa dla $\Delta L = \Delta J = 0$ ($J \neq 0$)
tylko rozszczepienie stanów może być wtedy większe

Anomalny efekt Zeemana

W ogólnym przypadku, gdy $\Delta L \neq 0$ lub $\Delta J \neq 0$ rozszczepienia stanu początkowego i końcowego będą różne ($g_J^i \neq g_J^f$)

⇒ anomalne zjawisko Zeemana

rozszczenie linii widmowej na większą liczbę składowych

Atomy wieloelektronowe

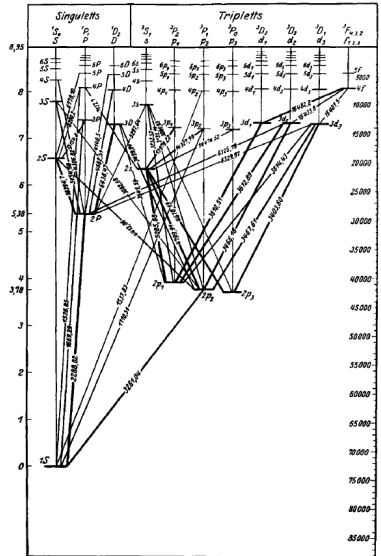
Efekt Zeemana

Często w tym samym widmie widoczny jest normalny i anomalny efekt Zeemana.

Przykład: widmo kadmu

Zapełnione powłoki 1s do 4p (rdzeń Kr)
+ dziesięć elektronów na powłoce 4d
+ dwa elektrony na powłoce 5s

Struktura poziomów podobna do helu:
możliwe stany singletowe i tripletowe,
zależnie od wzajemnego ustawienia spinów
dwóch ostatnich elektronów.



Atomy wieloelektronowe

Efekt Zeemana

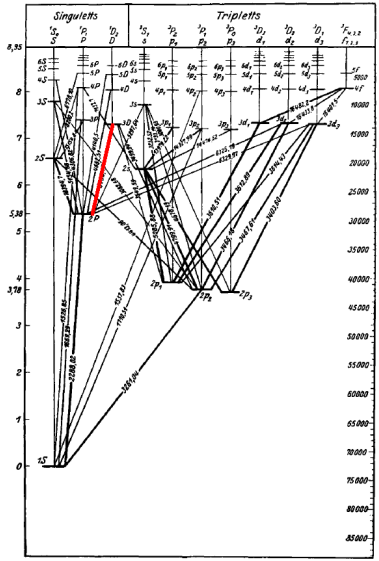
Często w tym samym widmie widoczny jest normalny i anomalny efekt Zeemana.

Przykład: widmo kadmu

Zapełnione powłoki 1s do 4p (rdzeń Kr)
+ dziesięć elektronów na powłoce 4d
+ dwa elektrony na powłoce 5s

Struktura poziomów podobna do helu:
możliwe stany singletowe i tripletowe,
zależnie od wzajemnego ustawienia spinów
dwóch ostatnich elektronów.

$3^1D_2 \rightarrow 2^1P_1 \Rightarrow$ normalny efekt Zeemana



Atomy wieloelektronowe

Efekt Zeemana

Często w tym samym widmie widoczny jest normalny i anomalny efekt Zeemana.

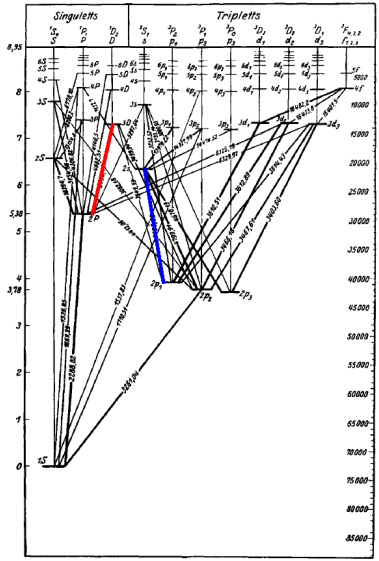
Przykład: widmo kadmu

Zapełnione powłoki 1s do 4p (rdzeń Kr)
+ dziesięć elektronów na powłoczce 4d
+ dwa elektrony na powłoczce 5s

Struktura poziomów podobna do helu:
możliwe stany singletowe i tripletowe,
zależnie od wzajemnego ustawienia spinów
dwóch ostatnich elektronów.

$3^1D_2 \rightarrow 2^1P_1 \Rightarrow$ normalny efekt Zeemana

$2^3S_1 \rightarrow 2^3P_2 \Rightarrow$ anomalny efekt Zeemana



- 1 Zakaz Pauliego
- 2 Atom helu
- 3 Atomy wieloelektronowe
- 4 Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Moment magnetyczny

Tak jak elektron, proton i neutron są fermionami o spinie $s = \frac{1}{2}$.
Oznacza to, że wartość spinowego momentu pędu nukleonu

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Moment magnetyczny

Tak jak elektron, proton i neutron są fermionami o spinie $s = \frac{1}{2}$. Oznacza to, że wartość spinowego momentu pędu nukleonu

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Z momentem pędu związany jest spinowy moment magnetyczny:

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m} \vec{S}$$

zaś rzut spinowego momentu pędu na oś kwantyzacji (kierunek pola \vec{B})

$$\mu_z = g \frac{e\hbar}{2m} m_S = g \mu_N m_S$$

gdzie μ_N to tzw. **magneton jądrowy**, a $m_S = \pm \frac{1}{2}$.

Moment magnetyczny

Tak jak elektron, proton i neutron są fermionami o spinie $s = \frac{1}{2}$. Oznacza to, że wartość spinowego momentu pędu nukleonu

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Z momentem pędu związany jest spinowy moment magnetyczny:

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m} \vec{S}$$

zaś rzut spinowego momentu pędu na oś kwantyzacji (kierunek pola \vec{B})

$$\mu_z = g \frac{e\hbar}{2m} m_S = g \mu_N m_S$$

gdzie μ_N to tzw. **magneton jądrowy**, a $m_S = \pm \frac{1}{2}$. W porównaniu z elektronem, magneton jądrowy jest **mniejszy o czynnik m_e/m_N**

$$\mu_N = \frac{m_e}{m_N} \mu_B \approx 5.051 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} \approx 3.15 \cdot 10^{-8} \text{ eV/T}$$

Moment magnetyczny

Czynnik g dla elektronu wynosi $g_e \approx 2$.

Dla protonu i neutronu czynnik ten wynosi

$$g_p \approx 5.586$$

$$g_n \approx -3.826$$

Moment magnetyczny

Czynnik g dla elektronu wynosi $g_e \approx 2$.

Dla protonu i neutronu czynnik ten wynosi

$$g_p \approx 5.586$$

$$g_n \approx -3.826$$

Wartość momentu magnetycznego znacznie większa niż oczekiwana!

⇒ proton i neutron są obiektami złożonymi !!!

Ich całkowity moment pędu (spin) jest wynikiem złożenia spinów i orbitalnych momentów pędu kwarków i gluonów tworzących nukleon.

Wciąż nie do końca to rozumiemy...

Moment magnetyczny

Czynnik g dla elektronu wynosił $g_e \approx 2$.

Dla protonu i neutronu czynnik ten wynosi

$$g_p \approx 5.586$$

$$g_n \approx -3.826$$

Wartość momentu magnetycznego znacznie większa niż oczekiwana!

⇒ proton i neutron są obiektami złożonymi !!!

Ich całkowity moment pędu (spin) jest wynikiem złożenia spinów i orbitalnych momentów pędu kwarków i gluonów tworzących nukleon. Wciąż nie do końca to rozumiemy...

Neutron ma moment magnetyczny tego samego rzędu co proton, choć nie ma ładunku. **Ale składa się z naładowanych kwarków...**

Rozszczepienie poziomów

W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} spin jądra atomowego może przyjmować różne orientacje (zadane przez spinową liczbę kwantową). Oznacza to przesunięcie poziomów energii o

$$\Delta E = g \mu_N B m_S$$

Rozszczepienie poziomów

W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} spin jądra atomowego może przyjmować różne orientacje (zadane przez spinową liczbę kwantową). Oznacza to przesunięcie poziomów energii o

$$\Delta E = g \mu_N B m_S$$

Dla pojedynczego protonu (jądro wodoru) różnica energii między dwoma stanami ($m_S = \pm \frac{1}{2}$) wynosi

$$\Delta E = g_p \mu_N B$$

Rozszczepienie poziomów

W zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B} spin jądra atomowego może przyjmować różne orientacje (zadane przez spinową liczbę kwantową). Oznacza to przesunięcie poziomów energii o

$$\Delta E = g \mu_N B m_S$$

Dla pojedynczego protonu (jądro wodoru) różnica energii między dwoma stanami ($m_S = \pm \frac{1}{2}$) wynosi

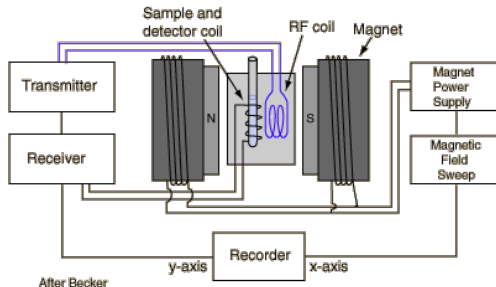
$$\Delta E = g_p \mu_N B$$

W polu o indukcji $B = 1\text{ T}$ przejście między tymi stanami odpowiada częstości promieniowania ok. 43 MHz \Rightarrow promieniowanie radiowe

Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR) 1946

Jeśli próbkę zawierającą “swobodne” protony (czyli jądra wodoru) umieścimy w silnym polu magnetycznym, to możemy “wymusić” przejścia między poziomami o różnej orientacji spinu promieniowaniem radiowym



Przy odpowiednim doborze częstości promieniowania i indukcji pola następuje **rezonansowa absorbcja** promieniowania.

Towarzyszy jej też **opóźniona emisja** promieniowania o tej samej częstości (powrót do pierwotnego ustawienia spinu)

Przesunięcie chemiczne chemical shift

Fale radiowe pozwalają na niezwykle precyzyjny pomiar częstości

⇒ możemy być czuli na bardzo subtelne efekty

Okazało się, że wiązania chemiczne (związane z nimi chmury elektronowe) powodują nieznaczne ($\sim 10^{-6}$) przesunięcia częstości rezonansowej

Po raz pierwszy zaobserwowano to w roku 1950 dla jąder azotu (N) w roztworze azotanu amonu (NH_4NO_3)

Jądra azotu w tym roztworze obecne były w jonach NH_4^+ i NO_3^-

⇒ pojawiły się dwie odrębne linie rezonansowe

Przesunięcie chemiczne chemical shift

Fale radiowe pozwalają na niezwykle precyzyjny pomiar częstości

⇒ możemy być czuli na bardzo subtelne efekty

Okazało się, że wiązania chemiczne (związane z nimi chmury elektronowe) powodują nieznaczne ($\sim 10^{-6}$) przesunięcia częstości rezonansowej

Po raz pierwszy zaobserwowano to w roku 1950 dla jąder azotu (N) w roztworze azotanu amonu (NH_4NO_3)

Jądra azotu w tym roztworze obecne były w jonach NH_4^+ i NO_3^-

⇒ pojawiły się dwie odrębne linie rezonansowe

Od wiązań chemicznych zależy też charakterystyczny **czas relaksacji** - powrotu spinów do przypadkowego ustawienia po wyłączeniu pobudzenia

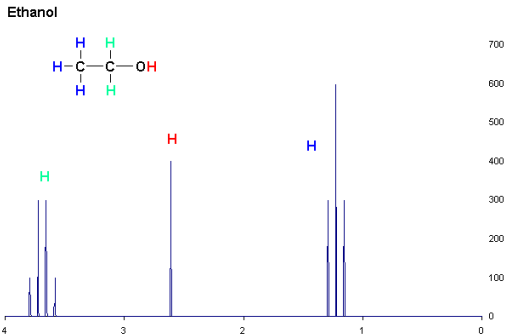
Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Przesunięcie chemiczne chemical shift

Fale radiowe pozwalają na niezwykle precyzyjny pomiar częstości
 ⇒ możemy być czuli na bardzo subtelne efekty

Okazało się, że wiązania chemiczne (związane z nimi chmury elektronowe) powodują nieznaczne ($\sim 10^{-6}$) przesunięcia częstości rezonansowej

Przesunięcia częstości rezonansowej dla wodoru w alkoholu etylowym



Magnetyczny Rezonans Jądrowy

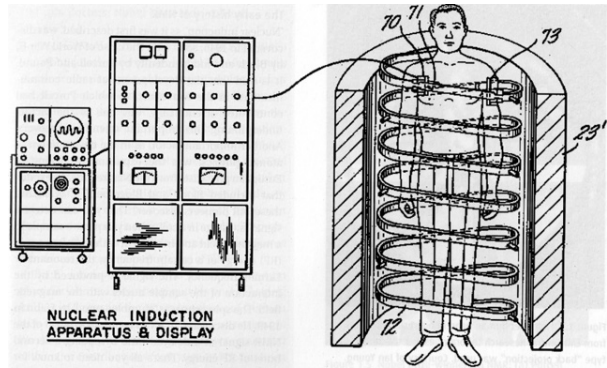
Obrazowanie

Różne tkanki w organizmie mają różne częstotliwości rezonansowe dla wodoru i różne czasy relaksacji (wyświecania promieniowania)

Bardzo szybko próbowano zastosować NMR w diagnostyce medycznej.

W roku 1971 Raymond Damadian zauważył, że tkanki nowotworowe mają wyraźnie dłuższy czas relaksacji niż zdrowe tkanki.

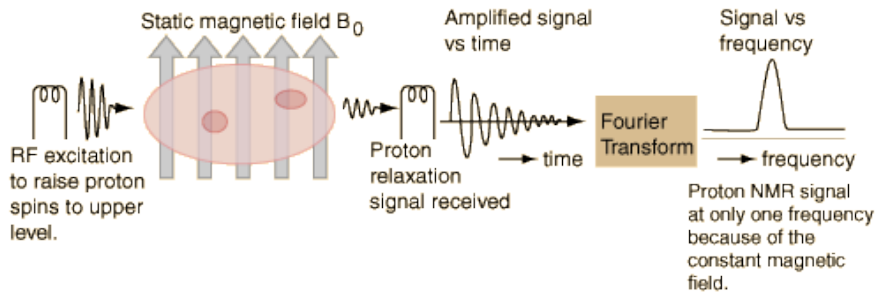
Opisał koncepcję urządzenia do nieinwazyjnego pomiaru NMR



Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Obrazowanie

Częstość rezonansowa jest proporcjonalna do indukcji pola magnetycznego
 Precyzyjny pomiar sygnału NMR wymagał bardzo jednorodnego pola



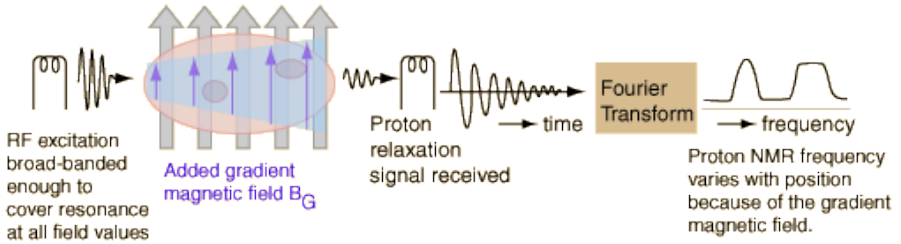
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/mri.html>

Magnetyczny Rezonans Jądrowy

Obrazowanie

Częstość rezonansowa jest proporcjonalna do indukcji pola magnetycznego
 Precyzyjny pomiar sygnału NMR wymagał bardzo jednorodnego pola

W roku 1973 Paul Lauterbur zaproponował wykorzystanie **gradientu pola** do "zakodowania" w sygnale informacji przestrzennej

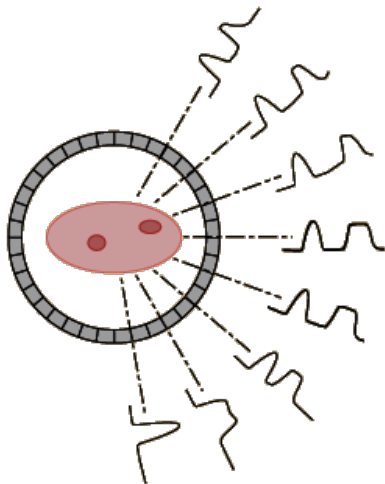


<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/mri.html>

Obrazowanie

Mierząc rozkłady częstości przy różnych kierunkach gradientu pola można zrekonstruować rozkład przestrzenny

⇒ Magnetic Resonance Imaging (MRI)



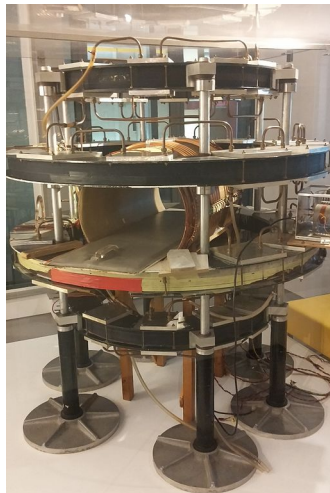
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/mri.html>

Obrazowanie

Mierząc rozkłady częstości przy różnych kierunkach gradientu pola można zrekonstruować rozkład przestrzenny

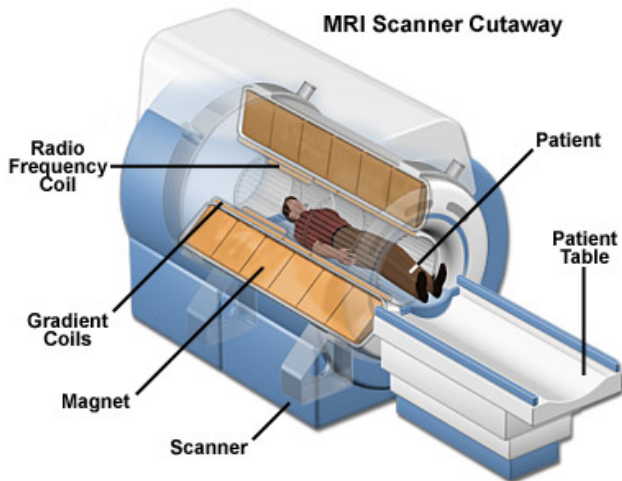
⇒ Magnetic Resonance Imaging (MRI)

Pierwsze urządzenie (1980)



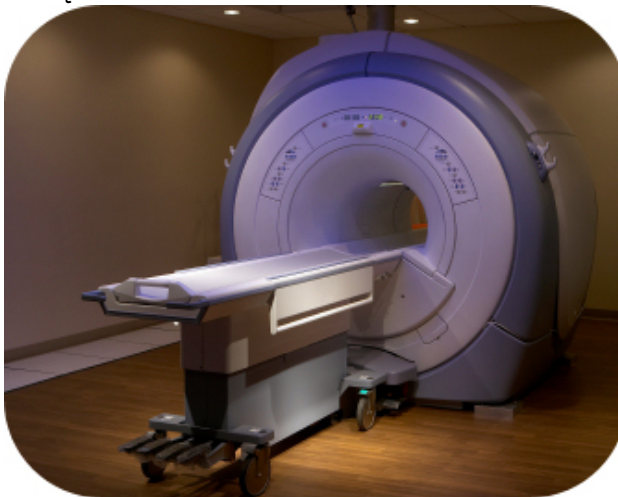
Obrazowanie

Współczesne urządzenie



Obrazowanie

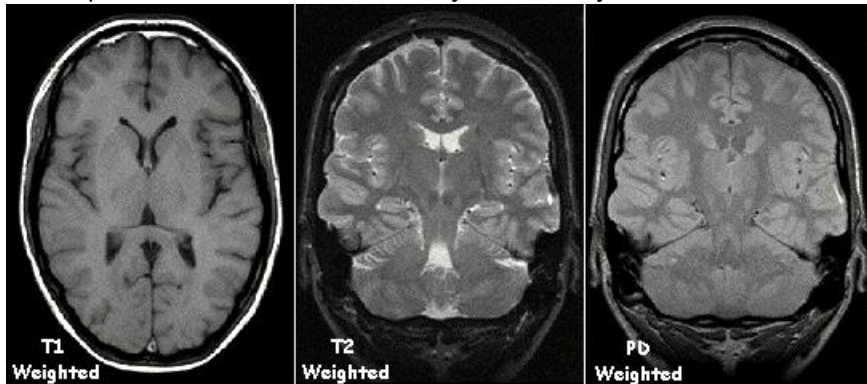
Współczesne urządzenie



Obrazowanie

Analiza rozkładu czasowego sygnału pozwala uzyskać większe zróżnicowanie pomiędzy badanymi tkankami

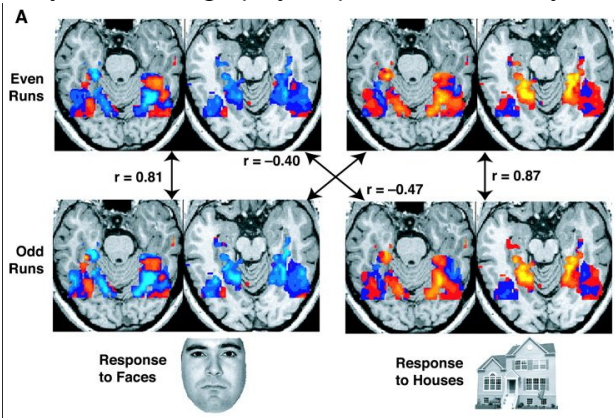
Obraz z podziałem na składowe o różnym czasie wyświecania



Funkcjonalne obrazowanie RM fMRI

Czułość i rozdzielczość urządzeń jest tak duża, że umożliwia śledzenie zmian (np. przepływu i utlenowania krwi) w czasie rzeczywistym

Porównanie aktywności mózgu przy rozpoznawaniu twarzy i domów



J.V.Haxby, Science 293 (2001) 2425