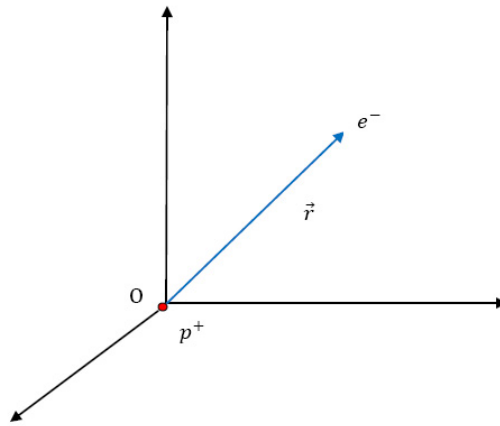


VIII.  
ATOMY

# 1 Atom wodoru

Atom wodoru składa się z dodatnio naładowanego jądra i ujemnie naładowanego elektronu. Jądrem w izotopie wodoru  ${}^1\text{H}$  jest proton.

Masa spoczynkowa protonu jest 1836 razy większa od masy spoczynkowej elektronu, a zatem w opisie atomu wodoru możemy zaniedbać ruch protonu i założyć, że proton spoczywa w początku układu współrzędnych.



Rysunek 1: Atom wodoru.

Elektron oddziałuje z protonem za pośrednictwem elektrostatycznego przyciągającego oddziaływania kulombowskiego o energii potencjalnej

$$U(\mathbf{r}) \equiv U_C(r) = -\frac{\varkappa e^2}{r} \quad (1)$$

gdzie  $r = |\mathbf{r}|$ , a  $\varkappa$  jest stałą sprzężenia oddziaływania kulombowskiego. Stała  $\varkappa$  jest skrótowym oznaczeniem dla zwykle używanego wyrażenia

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}, \quad (2)$$

gdzie  $\varepsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną (stałą dielektryczną) próżni.

Wartość stałej sprzężenia

$$\varkappa = 8.988 \times 10^9 \frac{\text{Jm}}{\text{C}^2}. \quad (3)$$

Do opisu kwantowego atomu wodoru stosujemy operator energii potencjalnej o postaci kulombowskiej (1), czyli

$$\hat{U}(r) \equiv U_C(r) . \quad (4)$$

Hamiltonian w problemie atomu wodoru dany jest wzorem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{\varkappa e^2}{r} , \quad (5)$$

gdzie  $m_0$  jest masą spoczynkową elektronu.

Dla atomu wodoru niezależne od czasu równanie Schrödingera ma postać

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{\varkappa e^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) , \quad (6)$$

gdzie  $\psi(\mathbf{r})$  jest funkcją falową elektronu, a  $E$  jest wartością własną energii.

Operator Laplace'a (laplasjan) wyrażony we współrzędnych sferycznych ma postać

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{\hbar^2 r^2} , \quad (7)$$

gdzie  $\hat{\mathbf{l}}^2$  jest **operatorem kwadratu momentu pędu**, który zależy wyłącznie od kątów  $\theta$  i  $\varphi$ .

Zapis (7) oznacza, że laplasjan można rozseparować na część radialną i część kątową, co prowadzi do następującej separacji tych zmiennych w funkcji falowej  $\psi(r, \theta, \varphi)$  wyrażonej we współrzędnych sferycznych:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) , \quad (8)$$

gdzie  $n$ ,  $l$  i  $m$  są to **liczby kwantowe**, odpowiednio **główna**, **azymutalna i magnetyczna**,  $R_{nl}(r)$  jest **radialną funkcją falową**, a  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  jest to **funkcja kulista**.

Funkcja kulista jest funkcją własną operatora kwadratu momentu pędu do wartości własnej  $\hbar^2 l(l+1)$ , a zatem spełnione jest równanie własne

$$\hat{\mathbf{l}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) . \quad (9)$$

Na podstawie wzorów (6), (7), (8) i (9) otrzymujemy **radialne równanie Schrödingera**

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} - \frac{\varkappa e^2}{r} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) . \quad (10)$$

W ogólnym przypadku wartości własne energii zależą od dwóch liczb kwantowych ( $n, l$ ).

Jednak ze względu na specyficzną dla atomu wodoru degenerację poziomów energetycznych energia atomu wodoru w stanie związanym, czyli w stanie o energii  $E < 0$ , zależy **wyłącznie od głównej liczby kwantowej  $n$** , czyli

$$E = E_n .$$

Można sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, że rozwiązaniem równania (10) dla stanu podstawowego (stanu  $1s$ , dla którego  $n = 1$ ,  $l = m = 0$ ) jest funkcja falowa

$$\psi_{100}(r) \equiv \psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B} , \quad (11)$$

gdzie  $a_B$  jest **promieniem Bohra**.

$$a_B = \frac{\hbar^2}{\kappa m_0 e^2}$$

Parametr  $a_B = 0.529 \text{ \AA}$  jest **atomową jednostką długości**.  
**Energia stanu podstawowego atomu wodoru**

$$E_{1s} = -Ry , \quad (12)$$

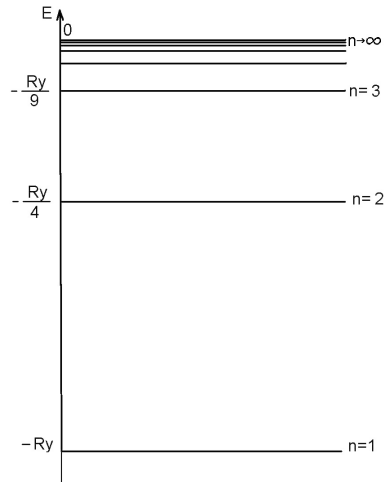
gdzie

$$Ry = \frac{\kappa^2 m_0 e^4}{2\hbar^2} = 13.6058 \text{ eV} \quad (13)$$

jest **stałą Rydberga (rydbergiem)**.

Poziomy energetyczne atomu wodoru (dla dowolnego  $n$ )

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} . \quad (14)$$

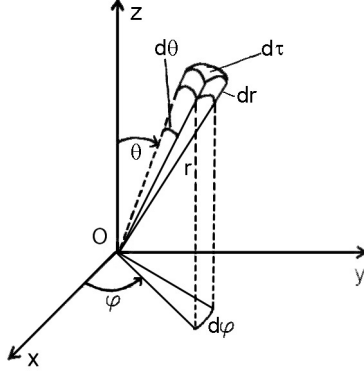


Rysunek 2: Poziomy energetyczne atomu wodoru.

## 2 Radialna gęstość prawdopodobieństwa

Rozwiązując równanie Schrödingera dla atomu wodoru znajdujemy funkcję falową  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  [por. wzór (8)]. Znajomość funkcji falowej pozwala na obliczenie gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w punkcie opisanym współrzędnymi sferycznymi  $(r, \theta, \varphi)$  w stanie kwantowym  $\psi_{nlm}$ , czyli

$$\varrho_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 . \quad (15)$$



Rysunek 3: Element objętości  $d\tau$  we współrzędnych sferycznych:  $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ .

Istnieje obrazowy sposób przedstawiania rozkładu prawdopodobieństwa napotkania elektronu w odległości  $r$  od jądra w dowolnym kierunku. W tym celu używamy **radialnej gęstości prawdopodobieństwa**.

Znajdziemy teraz ten rozkład prawdopodobieństwa.

Rozważmy prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie objętości  $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$

$$dP_{nlm} = \varrho_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau . \quad (16)$$

Jeżeli wyciąkujemy (16) po całym zakresie zmienności kątów  $\theta, \varphi$ , czyli po przedziałach  $0 \leq \theta \leq \pi$  oraz  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ , to otrzymamy prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w stanie kwantowym  $\psi_{nlm}$  w dowolnym kierunku w przestrzeni wyznaczonym w stosunku do jądra.

$$d\tilde{P}_{nlm} = r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \varrho_{nlm}(r, \theta, \varphi) . \quad (17)$$

Wyrażamy gęstość prawdopodobieństwa za pomocą funkcji falowej (8)

$$\varrho_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 . \quad (18)$$

Ze względu na unormowanie funkcji kulistych całka po kątach  $\theta$  i  $\varphi$  jest równa 1, a zatem

$$d\tilde{P}_{nlm} \equiv d\tilde{P}_{nl} = r^2 R_{nl}^2(r) dr . \quad (19)$$

**Radialną gęstość prawdopodobieństwa** definiujemy jako

$$\tilde{\varrho}_{nl}(r) \stackrel{def}{=} \frac{d\tilde{P}_{nl}}{dr} . \quad (20)$$

Na podstawie wzoru (19) otrzymujemy

$$\tilde{\varrho}_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2(r) . \quad (21)$$

### Uwaga

Radialna gęstość prawdopodobieństwa posiada wymiar  $\text{m}^{-1}$ .

Za pomocą radialnej gęstości prawdopodobieństwa można obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w warstwie kulistej ograniczonej powierzchniami kul o promieniach  $r$  i  $r + dr$  w stanie kwantowym  $\psi_{nlm}$  [por. wzór(19)].

$$d\tilde{P}_{nl} = \tilde{\varrho}_{nl}(r)dr . \quad (22)$$

### Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla stanu $1s$

Dla stanu podstawowego, czyli stanu  $1s$ , otrzymujemy

$$\tilde{\varrho}_{1s}(r) = \frac{4r^2}{a_B^3} e^{-2r/a_B} \quad (23)$$

Wyznamy maksimum funkcji (23). W tym celu obliczamy pierwszą pochodną

$$\frac{d\tilde{\varrho}_{1s}(r)}{dr} = \frac{8r}{a_B^3} e^{-2r/a_B} - \frac{8r^2}{a_B^4} e^{-2r/a_B} . \quad (24)$$

Funkcja (23) posiada maksimum, jeżeli

$$\frac{d\tilde{\varrho}_{1s}(r)}{dr} = 0 .$$

Warunek ten zachodzi wtedy, gdy

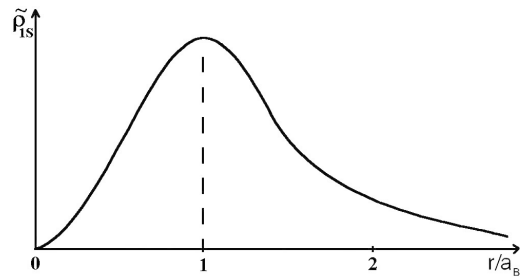
$$r \left( 1 - \frac{r}{a_B} \right) = 0 ,$$

czyli dla  $r > 0$  otrzymujemy

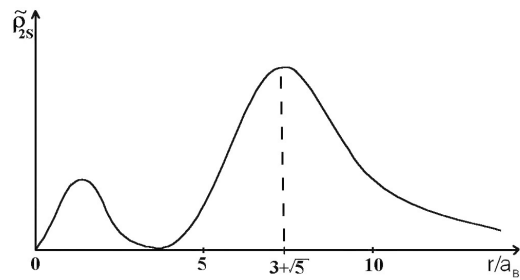
$$r \equiv r_{max} = a_B . \quad (25)$$

Wzór (25) podaje sens fizyczny promienia Bohra  $a_B$ .

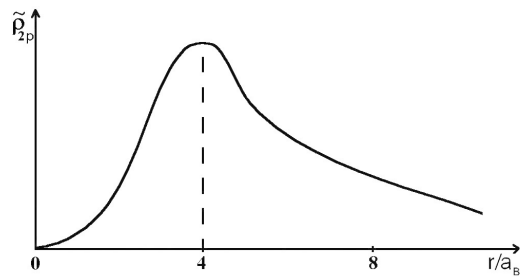
**Promień Bohra** jest taką odległością elektronu od jądra, dla której radialna gęstość prawdopodobieństwa dla stanu podstawowego (stany  $1s$ ) posiada maksimum.



Rysunek 4: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla stanu  $1s$ . Maksimum  $\varrho_{1s}(r)$  występuje dla  $r = r_{max} = a_B$ .



Rysunek 5: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla stanu  $2s$ . Maksimum  $\varrho_{2s}(r)$  występuje dla  $r = (3 + \sqrt{5})a_B$ .



Rysunek 6: Radialna gęstość prawdopodobieństwa dla stanu  $2p$ . Maksimum  $\varrho_{2p}(r)$  występuje dla  $r = 4a_B$ .

Można pokazać, że radialna gęstość prawdopodobieństwa  $\varrho_{nl}(r)$  dla stanów

1s, 2p, 3d, ... osiąga maksimum globalne dla

$$r = n^2 a_B . \quad (26)$$

### Średnia wartość promienia atomu wodoru w stanie podstawowym

$$\bar{r}_{1s} \stackrel{def}{=} \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle \quad (27)$$

Podstawiamy funkcję falową stanu 1s do definicji (27) i obliczamy wartość średnią promienia jako

$$\bar{r}_{1s} = \int d\tau r \psi_{1s}^2(r) . \quad (28)$$

Po obliczeniu całki otrzymujemy

$$\bar{r}_{1s} = \frac{3}{2} a_B . \quad (29)$$

⇒ Średni promień atomu wodoru w stanie podstawowym wynosi  $\sim 0.8 \text{ \AA}$ .

### Uwzględnienie spinu elektronu

Elektron jest cząstką o spinie 1/2, co oznacza, że rzut jego spinu na oś z przyjmuje wartości

$$s_z = s\hbar = \pm\hbar/2 ,$$

gdzie  $s = \pm(1/2)$  jest **spinową liczbą kwantową elektronu**.

⇒ Stan elektronu w atomie wodoru opisany jest w pełni przez cztery liczby kwantowe

$$(n, l, m, s) ,$$

czyli przez funkcję falową

$$\Psi_{nlms}(r, \theta, \phi) .$$

## 3 Atomy wieloelektronowe

Dowolny atom zawiera  $Z$  protonów w jądrze (a zatem ładunek jądra wynosi  $Q_j = +Ze$ ) i  $Z$  elektronów o ładunku  $Q_{el} = -Ze$ .

Stany kwantowe elektronu w dowolnym atomie są scharakteryzowane przez cztery liczby kwantowe  $(n, l, m, s)$  (podobnie jak w atomie wodoru).

⇒ Do opisu stanów kwantowych atomów wieloelektronowych można stosować (odpowiednio zmodyfikowane) stany atomu wodoru.

Funkcja falowa elektronu w atomie posiada następującą postać:

$$\Psi_{nlms}(r, \theta, \phi) = \tilde{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_s . \quad (30)$$

gdzie

$\tilde{R}_{nl}(r)$  jest **radialną funkcją falową**, która niekoniecznie jest funkcją wodoropodobną,

$Y_{lm}(\theta, \phi)$  jest funkcją kulistą,

a  $\chi_s$  jest spinową funkcją falową.

Spinowa funkcja falowa ma postać spinora:

$$\chi_{+1/2} = |\alpha\rangle = |\uparrow\rangle$$

$$\chi_{-1/2} = |\beta\rangle = |\downarrow\rangle.$$

Funkcja falowa  $\Psi_{nlms}(r, \theta, \varphi)$  definiuje tzw. **spinorbital**, natomiast jej część przestrzenna  $\tilde{R}_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$  określa **orbital przestrzenny**.

**Energie stanów kwantowych w atomach wieloelektronowych**

$$E = E_{nlms}$$

na ogół zależą od wszystkich liczb kwantowych, a zatem degeneracja, typowa dla atomu wodoru, zostaje zniesiona.

Elektrony podlegają **zakazowi Pauliego**, który dla elektronów w atomie wieloelektronowym jest formułowany następująco:

**W tym samym stanie kwantowym  $\Psi_{nlms}$  może się znajdować co najwyżej jeden elektron.**

Z zakazu Pauliego wynika, że ten sam **stan orbitalny**  $\psi_{nlm}$  może być obsadzony przez co najwyżej dwa elektrony:

jeden o  $z$ -owej składowej spinu  $s_z = +\hbar/2$

i drugi o  $z$ -owej składowej spinu  $s_z = -\hbar/2$ .

## 4 Układ okresowy pierwiastków

Konstrukcja układu okresowego pierwiastków opiera się na zakazie Pauliego i następujących założeniach:

- (1) **Przybliżenie jednoelektronowe** Każdy elektron w atomie porusza się jak niezależna cząstka opisana jednoelektronową funkcją falową

$$\Psi_{nlms}(r, \theta, \phi).$$

- (2) **Pole centralne**

Energia potencjalna pojedynczego elektronu w atomie, która pochodzi od oddziaływań z pozostałymi elektronami i jądrem posiada **symetrię sferyczną**, czyli

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = \tilde{U}(r),$$

gdzie  $r = |\mathbf{r}|$ .

### Uwaga

Pole centralne o energii potencjalnej  $\tilde{U}(r)$  na ogół nie posiada postaci kulombowskiej, czyli

$$\tilde{U}(r) \neq -\frac{\kappa Z e^2}{r}.$$

Stosując zakaz Pauliego obliczamy maksymalne dopuszczalne liczby stanów jednoelektronowych  $N_l$  dla kolejnych wartości azymutalnej liczby kwantowej  $l$ :

$l$	$N_l = 2(2l + 1)$
0	2
1	6
2	10
...	...

Możemy teraz wyznaczyć maksymalne liczby stanów jednoelektronowych  $N_s$  dla kolejnych wartości głównej liczby kwantowej  $n$ :

$n$	$N_s = 2n^2$
1	2
2	8
3	18
4	32
...	...

### Struktura elektronowa atomów pierwiastków dwóch pierwszych okresów układu okresowego

$Z$	symbol	konfiguracja elektronowa	energia jonizacji [eV]
1	H	$1s$	13.6
2	He	$(1s)^2$	24.6
3	Li	$(1s)^2 2s^1$	5.4
4	Be	$(1s)^2 2s^2$	9.3
5	B	$(1s)^2 2s^2 2p^1$	8.3
6	C	$(1s)^2 2s^2 2p^2$	11.3
7	N	$(1s)^2 2s^2 2p^3$	14.5
8	O	$(1s)^2 2s^2 2p^4$	13.6
9	F	$(1s)^2 2s^2 2p^5$	17.4
10	Ne	$(1s)^2 (2s^2 2p^6)$	21.6

### Konsekwencje zakazu Pauliego

- budowa układu okresowego pierwiastków
- różnorodność własności chemicznych atomów
- $\implies$  **różnorodność własności materiałów i organizmów żywych**

**Ważne pytanie:**

**Jak wyglądałyby atomy, gdyby zakaz Pauliego nie obowiązywał?**

**Kolejne pytanie:**

**Czy istniałyby różnorodne materiały (i organizmy żywe)?**

## 5 Oddziaływanie nadsztelne

Jądrow atomowe jest złożone z protonów i neutronów, które są fermionami o spinie  $1/2$ . Posiadają zatem spinowe magnetyczne momenty dipolowe. Spin jądra  $\mathbf{I}$  jest wypadkową spinów protonów i neutronów. Dla niektórych izotopów wypadkowa ta może być równa zero. Ze spinem jądra związany jest **moment magnetyczny jądra**

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_N \mathbf{I}, \quad (31)$$

gdzie  $g_I$  jest czynnikiem Landego jądra atomowego, a  $\mu_N$  jest **magnetonem jądrowym**.

**Uwagi dotyczące oznaczeń:**

(1) W tym fragmencie wykładu spin jądra  $\mathbf{I}$  jest **bezwymiarowy** (podobnie jak używane w dalszym toku wykładu momenty pędu  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{F}$ ). Innymi słowy oznacza to, że spin (moment pędu) wyrażamy w jednostkach  $\hbar$ .

(2) W wykładzie tym opuszczam znak "daszek" oznaczający operator, czyli  $\mathcal{O} \equiv \hat{\mathcal{O}}$ .

Z powodu dużej masy spoczynkowej jądra magneton jądrowy jest znacznie mniejszy od magnetonu Bohra, który charakteryzuje elektronowy dipol magnetyczny.

Np. dla protonu

$$\mu_N = \mu_B \frac{m_e}{m_p} \simeq \frac{\mu_B}{1836},$$

gdzie  $m_e$  jest masą spoczynkową elektronu, a  $m_p$  jest masą spoczynkową protonu.

Natomiast spinowy czynnik Landego protonu jest równy

$$g_I = 5.6.$$

Jądrowy moment magnetyczny oddziałuje z polem magnetycznym  $\mathbf{B}_e$  wytworzonym przez elektrony atomu. Oddziaływanie to zwane jest **oddziaływaniem nadsztelnym** i opisane jest za pomocą hamiltonianu

$$H_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_e. \quad (32)$$

Oddziaływanie nadsztelne prowadzi do rozszczepienia poziomów energetycznych atomu. Efekt ten, nazywany **strukturą nadsztelną**, występuje w atomach izotopów pierwiastków, dla których spin jądra  $\mathbf{I} \neq 0$ .

**Struktura nadsztelna dla stanów  $s$**

Funkcja falowa stanu  $ns$  nie znika dla  $r = 0$  ( $n$  jest główną liczbą kwantową). Oznacza to, że elektron w stanie  $ns$  może się znaleźć z niezerowym prawdopodobieństwem w położeniu jądra ( $r = 0$ ).

W stanie  $ns$  spinowy magnetyczny moment dipolowy elektronu  $\boldsymbol{\mu}_s^e = -g_s^e \mu_B \mathbf{S}$  jest rozłożony wokół jądra zgodnie z rozkładem prawdopodobieństwa

$$\varrho_{ns}(r) = |\psi_{ns}(r)|^2 . \quad (33)$$

⇒ **Magnetyzacja** wynikająca ze spinu elektronu w stanie  $ns$

$$\mathbf{M} = -g_s^e \mu_B \mathbf{S} |\psi_{ns}(r)|^2 . \quad (34)$$

Magnetyzacja (34) wytwarza pole magnetyczne pochodzące od spinu elektronu

$$\mathbf{B}_e \sim \mathbf{M} . \quad (35)$$

Na podstawie (32), (34) i (35) otrzymujemy

$$H_{hf} = \mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} , \quad (36)$$

Jest to tzw. **oddziaływanie kontaktowe Fermiego**, którego nazwa wynika z faktu, że

$$A \sim |\psi_{ns}(0)|^2 .$$

### Całkowity moment pędu atomu

Całkowity moment pędu atomu jest sumą momentów pędu jądra i elektronów

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} , \quad (37)$$

gdzie

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (38)$$

jest **całkowitym momentem pędu elektronów** w atomie.

$\mathbf{L}$  = całkowity orbitalny moment pędu  $\mathbf{S}$  = całkowity spin układu elektronów  
Wartości własne kwadratów operatorów (w jednostkach  $\hbar^2$ ):

$$\mathbf{L}^2 = L(L + 1)$$

$$\mathbf{S}^2 = S(S + 1) ,$$

$$\mathbf{I}^2 = I(I + 1) ,$$

$$\mathbf{J}^2 = J(J + 1) ,$$

$$\mathbf{F}^2 = F(F + 1) ,$$

przy czym liczby kwantowe przyjmują wartości

$$L = 0, 1, 2, \dots ,$$

$$S, I, J, F = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots .$$

Wartości własne rzutów na oś  $z$  (w jednostkach  $\hbar$ ):

$$\begin{aligned} L_z &\equiv M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, L \\ S_z &\equiv M_S = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots, S \\ I_z &\equiv M_I = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots, I \\ J_z &\equiv M_J = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots, J \\ F_z &\equiv M_F = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots, F \end{aligned}$$

W przypadku  $L \neq 0$  oddziaływanie nadsubtelne (36) przyjmuje ogólniejszą postać

$$H_{hf} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} . \quad (39)$$

Wkład do energii pochodzący od tego oddziaływania ma postać

$$E_{hf} = A \langle \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \rangle , \quad (40)$$

przy czym wartość oczekiwaną obliczamy w stanach  $|IJFM_F\rangle$  o określonych wartościach operatorów  $\mathbf{I}^2$ ,  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{F}^2$  oraz  $F_z$ .

W celu obliczenia wartości oczekiwanej (40) rozważymy kwadrat operatora  $\mathbf{F}$ , czyli

$$\mathbf{F}^2 = \mathbf{I}^2 + \mathbf{J}^2 + 2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} . \quad (41)$$

$\implies$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2) . \quad (42)$$

Na podstawie (42) wkład oddziaływań nadsubtelnych do energii stanu atomowego wynosi

$$E_{hf} = \frac{A}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] . \quad (43)$$

### Rozszczepienie nadsubtelne dla stanu podstawowego atomu wodoru

Stan podstawowy atomu wodoru (stan  $1s$ ) opisany jest liczbami kwantowymi

$$n = 1, \quad l = m = 0, \quad s = 1/2 .$$

Liczba kwantowa spinu protonu  $I = 1/2$ , a zatem

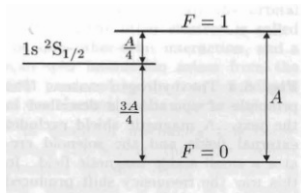
$$F = I \pm S = 1/2 \pm 1/2 = 0, 1 .$$

Stosując wzór (43) otrzymujemy

$$E_{hf} = \begin{cases} A/4 & \text{dla } F = 1 , \\ -3A/4 & \text{dla } F = 0 . \end{cases} \quad (44)$$

$\implies$  Rozszczepienie nadsubtelne poziomu energetycznego  $1s$  atomu wodoru jest równe

$$\Delta E_{hf}^{1s} = A . \quad (45)$$



Rysunek 7: Rozszczepienia nadsubtelne poziomu energetycznego stanu podstawowego atomu wodoru.

Wartość rozszczepienia nadsubtelnego (45)

$$\Delta E_{hf}^{1d} = 5.873 \mu\text{eV}$$

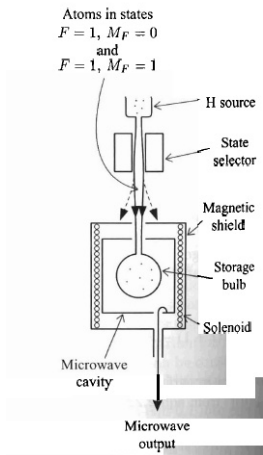
odpowiada częstotliwości promieniowania mikrofalowego

$$\nu = \frac{\Delta E_{hf}^{1d}}{h} = 1.42 \text{ GHz} .$$

## 6 Zastosowania

### Maser wodorowy

Nazwa **maser** jest skrótem pochodzącym od **Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation**. Przyrząd ten jest prekursorem **lasera**.



Rysunek 8: Schemat masera wodorowego.

## Działanie masera

- Źródłem atomowego wodoru jest wodór molekularny, który podlega dysocjacji na atomy poprzez rozładowania elektryczne.



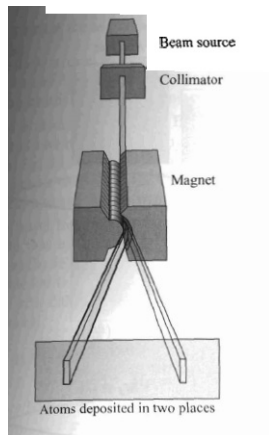
- W układzie szczelin formowany jest promień atomowy.
- Atomy przechodzą przez obszar pola magnetycznego o dużym gradiencie (por. eksperyment Sterna-Gerlacha). Promienie atomowe są ogniskowane w bańce szklanej, przy czym wskutek działania pola magnetycznego, które selektywnie ogniskuje atomy w różnych stanach nadsubtelnych, obsadzenie stanu  $F = 1$  (o wyższej energii) jest znacznie większe niż obsadzenie stanu  $F = 0$ .
- Zachodzi inwersja obsadzeń, która prowadzi do tego, że emisja wymuszona przeważa nad absorpcją. W rezultacie otrzymujemy wzmocnienie promieniowania o częstotliwości odpowiadającej przejściu nadsubtelnemu.
- Atomy odbijają się od ścianek bańki szklanej, ale – wskutek pokrycia ścianek teflonem – nie przyklejają się do ścianek, a zatem nie zmieniają swoich stanów nadsubtelnych.
- Wnęka rezonansowa jest dostrojona do częstotliwości 1.42 GHz, a zatem spełniony jest warunek rezonansowej akcji maserowej, czyli następuje wzmocnienie promieniowania o tej częstotliwości.
- Wzmocnione promieniowanie może opuszczać wnękę przez niewielki otwór.

W wyniku działania masera wodorowego otrzymujemy promieniowanie mikrofalowe o **bardzo stabilnej częstotliwości**.

Stabilność częstotliwości masera wodorowego jest znacznie większa od tej otrzymywanej w kryształach kwarcu, stosowanych w zegarkach.

## Technika wiązek atomowych

Aparatura używana w technice wiązek atomowych jest rozbudowaną aparaturą Sterna-Gerlacha.



Rysunek 9: Schemat aparatury Sterna-Gerlacha.

### Przypomnienie zasady działania aparatury Sterna-Gerlacha

Podstawą działania aparatury Sterna-Gerlacha jest oddziaływanie niejednorodnego pola magnetycznego na atom w stanie scharakteryzowanym liczbami kwantowymi  $L = 0, J = S = 1/2$ .

Energia atomu o  $z$ -owej składowej magnetycznego momentu dipolowego  $\mu_{J,z} = g_J \mu_B M_J$  ( $M_J = M_S = \pm 1/2$ ) w polu magnetycznym  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  dana jest wzorem

$$E_J = g_J \mu_B M_J B .$$

W niejednorodnym polu magnetycznym o gradiencie  $dB/dz \neq 0$  na atom działa siła w kierunku  $z$  równa

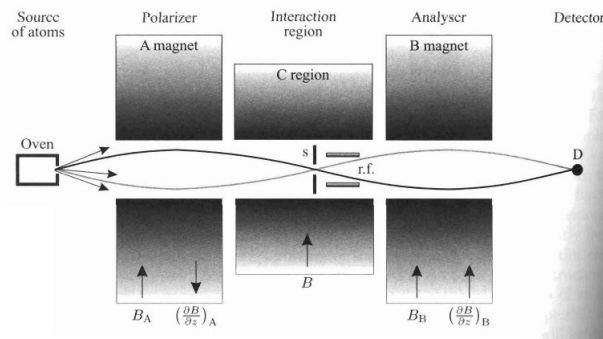
$$F_z = - \frac{dE_J}{dz} = g_J \mu_B M_J \frac{dB}{dz} .$$

Np. w przypadku atomu srebra elektron walencyjny jest w stanie  $5s$ , dla którego  $L = 0, J = S = 1/2, M_J = M_S = \pm 1/2$ .

$\implies$  składowa  $z$ -owa siły przyjmuje dwie wartości

$$F_z = \pm \mu_B \frac{dB}{dz} .$$

$\implies$  wiązka atomowa ulega rozszczepieniu na dwie wiązki.



Rysunek 10: Schemat aparatury stosowanej w technice wiązek atomowych. Używane są dwa magnesy typu Sterna-Gerlacha, oznaczone jako A i B. W obszarze C działa zmienne pole elektromagnetyczne o częstotliwości mikrofalowej/radiowej, które powoduje przejścia między stanami atomowymi.

### Zasada działania aparatury do generacji wiązek atomowych

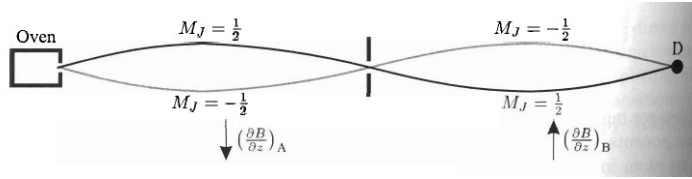
(1) Atomy wysyłane przez piec podlegają formowaniu w wiązkę w komorze próżniowej. Średnia droga swobodna atomu jest większa od długości aparatury.

⇒ brak zderzeń między atomami

(2) Wiązka atomowa przechodzi przez dwa obszary niejednorodnego pola magnetycznego (A i B) wytwarzanego przez magnesy typu Sterna-Gerlacha oraz przez obszar C, w którym jest włączane zmienne pole elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej lub mikrofalowej. Pole o obszarze C może powodować przejścia między stanami nadsubtelnymi.

(3) Odchylenie atomów w obszarach A i B zależy od wartości rzutu całkowitego momentu pędu  $\mathbf{J}$  na oś  $z$ , czyli od liczby kwantowej  $M_J$ .

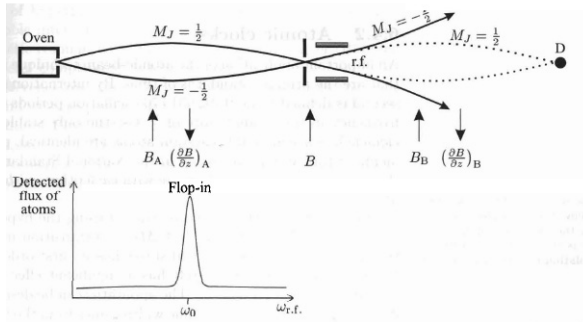
(4)(a) Jeżeli zmienne pole elektromagnetyczne w obszarze C jest wyłączone, a gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają przeciwne zwroty, to atomy docierają do detektora bez zmiany stanu kwantowego, czyli  $M_J$  nie zmienia się.



Rysunek 11: Wiązki atomowe są ogniskowane w detektorze bez zmiany stanu kwantowego, jeżeli gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają przeciwne zwroty, a pole w obszarze C jest wyłączone.

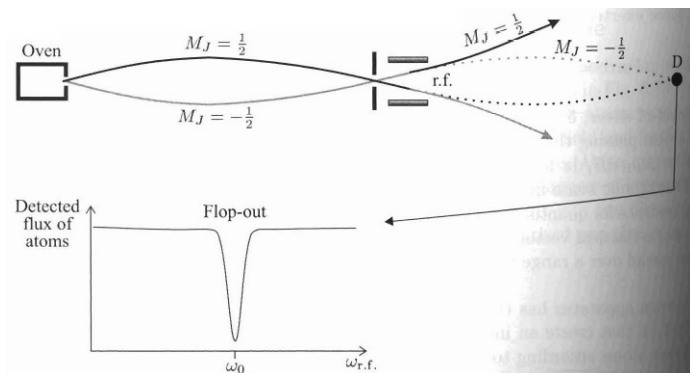
(4)(b) Jeżeli gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają jednokowe zwroty, to atomy mogą dotrzeć do detektora wyłącznie wtedy, gdy przejścia kwantowe w obszarze C prowadzą do zmiany liczby kwantowej  $M_J$ , tzn.

$$M_J = +\frac{1}{2} \leftrightarrow M_J = -\frac{1}{2}. \quad (46)$$



Jeżeli gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają takie same zwroty, to rozszczerzone wiązki atomowe są ogniskowane w detektorze (linie kropkowane) wyłącznie wtedy, gdy zmienne pole elektromagnetyczne w obszarze C powoduje przejścia kwantowe między stanami nadsubtelnymi. Detektor wykazuje wtedy rezonans (przypadek "flop-in").

(4)(c) Jeżeli gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają przeciwne zwroty, a w obszarze C zachodzą przejścia kwantowe (46), to rozszczerzone wiązki atomowe nie docierają do detektora.



Rysunek 12: Rozszczepione wiązki atomowe nie są ogniskowane w detektorze, jeżeli gradienty pola magnetycznego w obszarach A i B mają przeciwne zwroty, a w obszarze C zachodzą przejścia kwantowe między stanami nadsubtelnymi. Detektor wykazuje wtedy "antyrezonans" (przypadek "flop-out").

### Atomowy wzorzec czasu

Technika wiązek atomowych jest używana do

- (1) definicji sekundy,
- (2) konstrukcji zegarów atomowych

### Definicja sekundy

**Sekunda** zdefiniowana jest jako czas potrzebny do zajścia

$$9\,192\,631\,770$$

okresów drgań, odpowiadających przejściu nadsubtelnemu

$$F = 3, M_F = 0 \leftrightarrow F = 4, M_F = 0$$

w stanie podstawowym atomu izotopu  $^{133}\text{Cs}$ .

**Uwaga:**  $^{133}\text{Cs}$  jest jedynym stabilnym izotopem cezu.

### Zegar atomowy

Działanie zegara atomowego opiera się na technice promieni atomowych. Jest to także aparatura do ustalania standardu czasu, czyli sekundy.

W aparaturze wiązka atomowa przebywa przez czas  $\tau$  w obszarze oddziaływania z polem magnetycznym. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności

$$\Delta\nu \simeq \frac{1}{\tau} = \frac{v_{pr}}{l},$$

gdzie  $v_{pr}$  jest średnią prędkością atomów tworzących promień atomowy, a  $l$  jest długością obszaru oddziaływania.

Przykładowe wartości:

$$l = 2 \text{ m}, \Delta\nu = 100 \text{ Hz}$$

$$\implies \text{błąd względny } \frac{\Delta\nu}{\nu} \simeq 10^{-8}$$

$\implies$  Obecnie (2011) najdokładniejszy pomiar czasu za pomocą cezowego zegara atomowego posiada niepewność rzędu  $10^{-17}$  s.

$\implies$  **niepewność  $\sim 1$  sekundy na  $10^{12}$  (bilion) lat.**

Dla porównania: dokładność zegarów kwarcowych jest ok. milion razy mniejsza.

### Wzorzec metra

Do roku 1984 obowiązywał atomowy wzorzec metra, który był zdefiniowany jako długość równa 1 650 763,73 długości fali promieniowania w próżni odpowiadającego przejściu między poziomami  $2p^{10}$  i  $5d^5$  atomu  $^{86}\text{Kr}$  (kryptonu 86).

Długość fali  $\lambda$  może być wyrażona jako

$$\lambda = cT,$$

gdzie  $c$  jest prędkością światła w próżni, a  $T$  jest okresem drgań fali.

Prędkość światła w próżni jest **uniwersalną stałą przyrody**, która potrafimy zmierzyć z bardzo dużą dokładnością. Również dokładność pomiaru czasu  $T$  za pomocą zegara atomowego jest bardzo wysoka.

W oparciu o te bardzo dokładne pomiary powstała obecnie obowiązująca **definicja metra**,

zatwierdzona przez XVII Generalną Konferencję Miar i Wag w roku 1983:

**Metr jest to odległość, którą pokonuje światło w próżni w czasie  $1/299\,792\,458$  s.**