

Atomszerkezet

Hidrogénszerű atomok

m_N tömegű, Z rendszámú, $Z \cdot e$ töltésű atommag + egyetlen elektron (m_e tömegű, e töltésű)

Az elektrosztatikus vonzó kölcsönhatás potenciális energiája:

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \quad \epsilon_0 \text{ anyagi állandó, a vákuum permittivitása}$$

A Hamilton-operátor külső koordinátarendszerben

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_n^2 + \hat{V}$$

∇_n^2 a magkoordináták szerinti deriválás

∇_e^2 az elektronkoordináták szerinti deriválás

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

nabla négyzet operátor

A tömegközéppont és az elektron mozgásának szétválasztása

$$\psi = \psi_N(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r})$$

A hullámfüggvényt szorzat alakban keressük.

Az R vektor az origóból a tömegközéppontba mutató vektor, a r vektor az elektron helyzetvektora.

$$E = E_N + E_e$$

Az energia a tömegközéppont haladó mozgása, valamint az atomnak a tömegközéppont körüli forgása energiáinak összege lesz.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}$$

$$m = m_e + m_n$$
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n}$$

az atom tömege

μ a redukált tömeg

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{m_i} \quad \text{a redukált tömeg általános definíciója}$$

Hagyjuk el a Hamilton-operátor első tagját, amely a szabadon mozgó atom kinetikus energiájának felel meg. Helyezzük a koordinátarendszer origóját az atommagba és térjünk át gömbi polárkoordináta-rendszerre, amelynek szimmetriája megfelel az atom belső mozgásának (az elektron atommag körüli mozgásának). Ez belső koordinátarendszer.

A Schrödinger-egyenlet belső koordinátarendszerben

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + \hat{V}\psi = E\psi$$

Az egyenlet megoldását, **a hullámfüggvényt ismét szorzat alakban keressük** szétválasztva egy csak az r változót, illetve a Θ és φ változókat tartalmazó tényezőre, vagyis az ún. radiális és szögfüggő részre

$$\psi(r, \Theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\Theta, \varphi)$$

Az ún. **szögfüggő rész** meghatározására kapott differenciálegyenlet:

$$\hat{\ell}^2 \cdot Y(\Theta, \varphi) = \text{konst} \cdot Y(\Theta, \varphi)$$

Ennek **megoldását** a gömbi mozgásnál már megkaptuk (ún. **gömbfüggvények**). A **sajátértékek** pedig a lehetséges **impulzusmomentum-négyzet értékek**:

$$\hat{\ell}^2 \cdot Y_{\ell, m_\ell}(\Theta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \cdot Y_{\ell, m_\ell}(\Theta, \varphi)$$

$$\ell=0,1,2,\dots, \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

A hidrogénszerű atomoknál az ℓ kvantumszámot *mellékkvantumszámnak*, az m_ℓ kvantumszámot pedig *mágneses mellékkvantumszámnak* nevezzük.

Belső koordinátarendszerben megváltozik a potenciális energiaoperátor

$$\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

ezt használjuk föl a radiális rész meghatározásához fölírt sajátérték-egyenletben

A radiális hullámeqyenlet megoldásaként kapott függvény:

A radiális hullámfüggvény

$$R_{n,\ell}(r) \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \ell = 0, 1, \dots, (n-1)$$

főkvantumszám mellékvantumszám

értéke korlátozott az atomban, max. (n-1)!

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

Az impulzusmomentum-vektor abszolútértéke

$$\ell_z = m_\ell \hbar$$

Az impulzusmomentum-vektor z-komponense

Energia

$$E_n = -C \cdot \frac{1}{n^2}$$

A magtól végtelen távolságra, nyugalmi állapotban lévő elektron energiája 0, ehhez viszonyítjuk az atomban kötött elektron energiáját, amely a mag vonzó hatása miatt negatív.

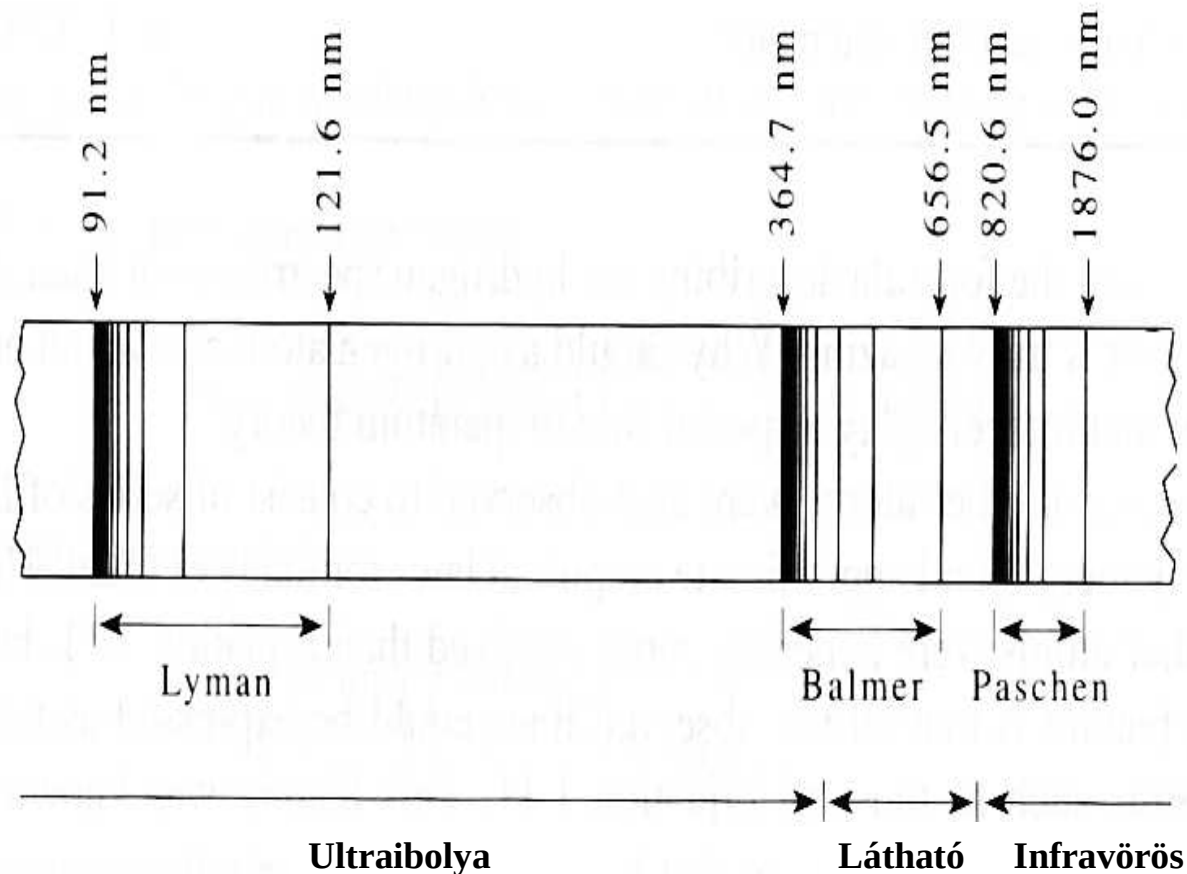
A H-atom színeképe

Energia

$$E_n = -C \cdot \frac{1}{n^2}$$

A magtól végtelen távolságra, nyugalmi állapotban lévő elektron energiája 0, ehhez viszonyítjuk az atomban kötött elektron energiáját, amely a mag vonzó hatása miatt negatív.

A hidrogénatomokkal nagy energiát közöltek, majd a kisugárzott fényt hullámhossza szerint felbontották és fényérzékeny lemezen mutatták ki.



A színeképvonalak hullámszámát a következő összefüggés adja meg:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{ahol } R_H \text{ a hidrogénatomra vonatkozó ún. Rydberg-} \\ \text{állandó, értéke } 109737 \text{ cm}^{-1}.$$

n_1 értéke szerint a színeképvonalak sorozatokba rendezhetők:

$n_1 = 1$ és $n_2 = 2, 3, 4 \dots$ Lyman-sorozat (ultraibolya tartomány)

$n_1 = 2$ és $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ Balmer-sorozat (látható tartomány)

$n_1 = 3$ és $n_2 = 4, 5, 6 \dots$ Paschen-sorozat (infravörös tartomány)

A hidrogénszerű atomok elektronenergiája: $E_n = -C \cdot \frac{1}{n^2}$

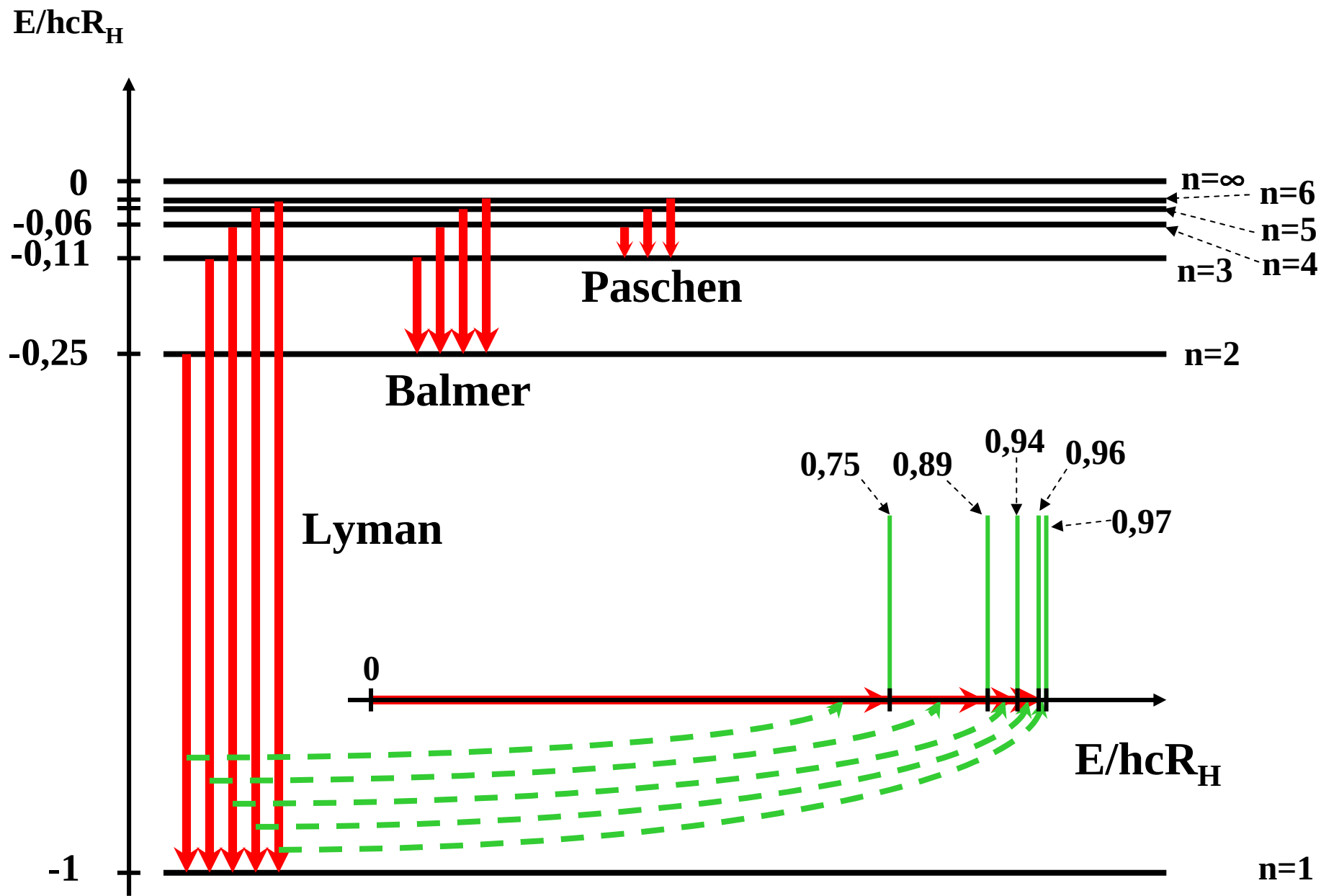
Két energiaszint különbsége: $E_{n_2} - E_{n_1} = -C \frac{1}{n_2^2} + C \frac{1}{n_1^2} = C \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

A kisugárzott foton energiája: $E_{n_2} - E_{n_1} = h \cdot \nu_{\text{foton}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{foton}}}$

**Ritz-féle
kombinációs elv**

A kisugárzott foton hullámszáma $\frac{E_{n_2}}{h \cdot c} - \frac{E_{n_1}}{h \cdot c} = T_2 - T_1 = \frac{1}{\lambda_{\text{foton}}}$

megegyezik két spektroszkópiai term (T_2 és T_1) különbségével



Kiválasztási szabályok: megadják, hogy mely állapotok között lehetséges átmenet.

A **főkvantumszám**ra nincs kikötés, Δn bármekkora lehet.

A **mellékkvantumszám**okra azonban nem minden átmenet megengedett:

Abszorpciós színekben a $\Delta \ell = +1$,

Emissziós színekben a $\Delta \ell = -1$

A mellékkvantumszámra vonatkozó kikötés az impulzusmomentum megmaradásának törvényére vezethető vissza.

A fotonnak van saját impulzusmomentuma (spinje), az $s = 1$ kvantumszám adja meg (a foton a bozonok közé tartozik, mert s egész szám).

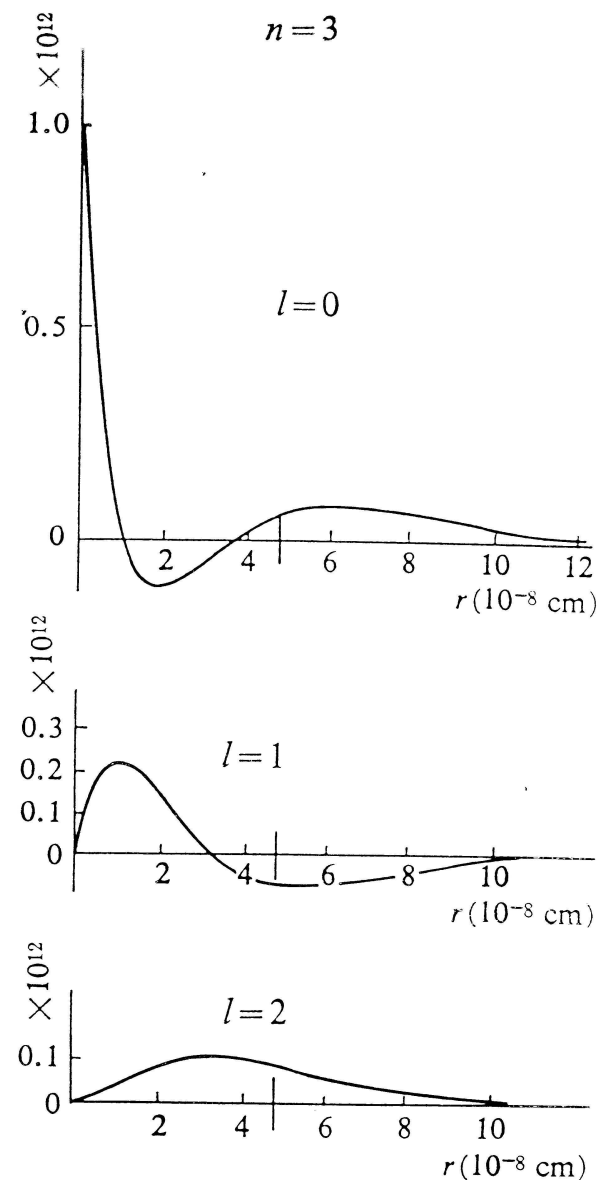
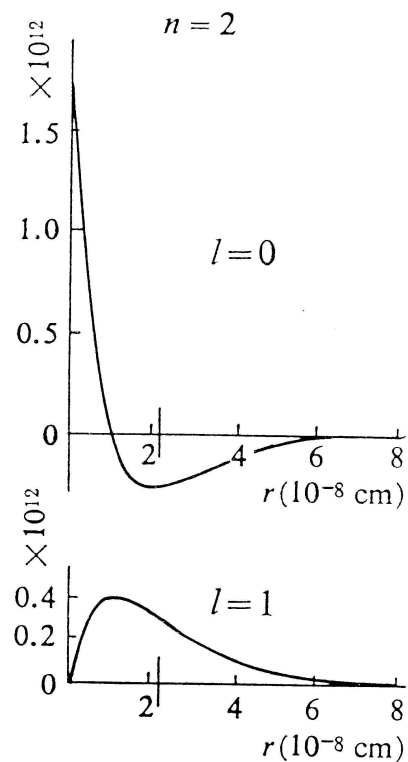
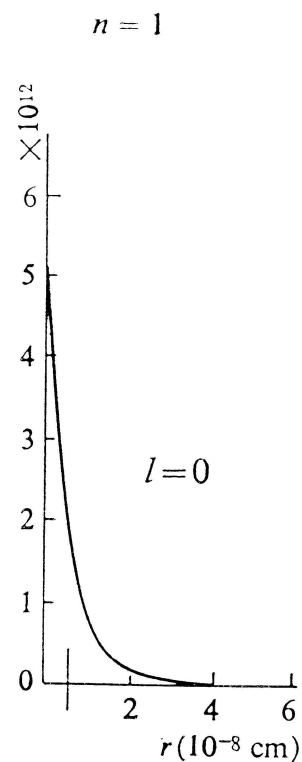
Mivel **a foton kisugárzásakor vagy elnyelésekor az atom és a foton együttes impulzusmomentuma nem változhat**, a foton elnyelésekor az elektron pályamomentumának növekednie, kibocsátásakor pedig csökkennie kell, vagyis a mellékkvantumszámnak kell eggyel növekednie vagy csökkennie.

A radiális hullámfüggvény sajátosságai különböző kvantumszámok esetén

$$\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Ha a mellékkvantumszám 0, nincs „taszító” kölcsönhatás, ezért a radiális hullámfüggvény a mag helyén véges értékű.

Ellenkező esetben a mag helyén a függvényérték zérus.



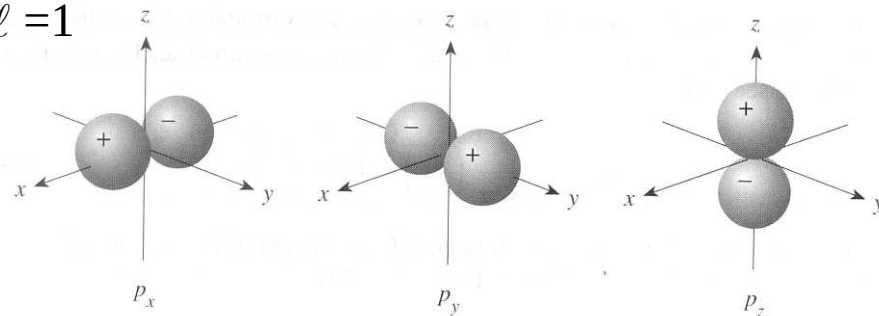
A hidrogénszerű atomi hullámfüggvények. $\sigma = Z \cdot r/a_0$, ahol Z a rendszám, a_0 a Bohr-sugár

$n = 1,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n = 2,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$n = 3,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{310} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	$l = 2,$	$m = 0$	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$l = 2,$	$m = \pm 1$	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
	$l = 2,$	$m = \pm 2$	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

A hidrogénszerű atomi hullámfüggvények szögfüggő része

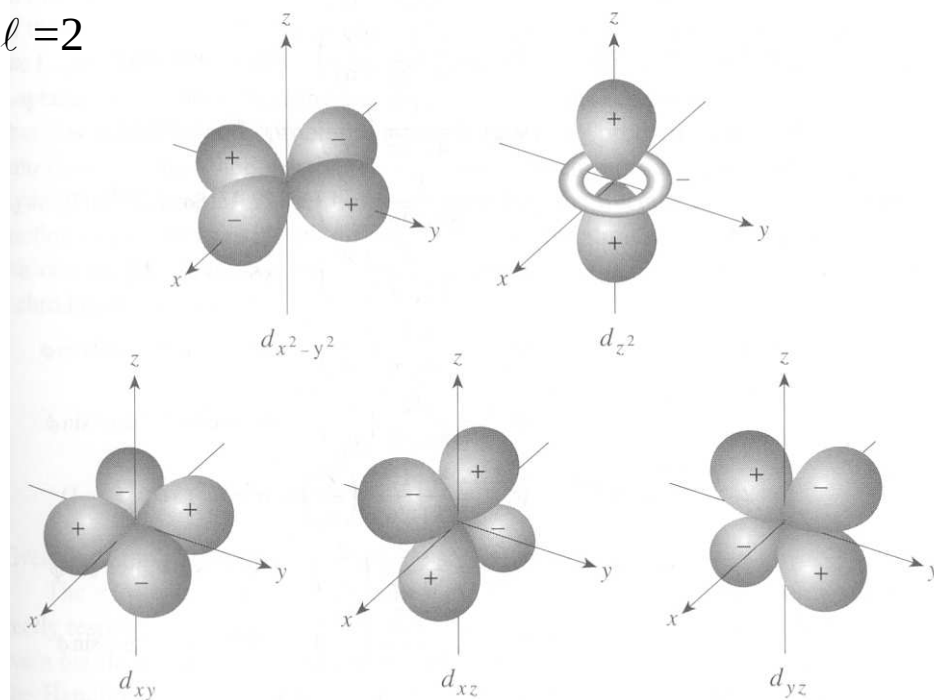
$\ell = 0$ gömbszimmetrikus

$\ell = 1$



hengerszimmetrikus

$\ell = 2$



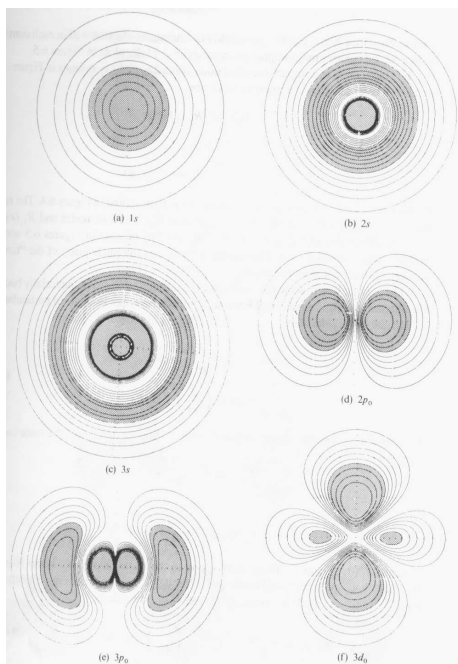
Atomi pályák:

a hidrogénszerű atomok hullámfüggvényei

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \Theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\Theta, \varphi)$$

Szemléltetésük

kontúrvonalak; ezeken belül a tartózkodási valószínűség 10%, 20 %,...,90%



Héj (elektronhéj):

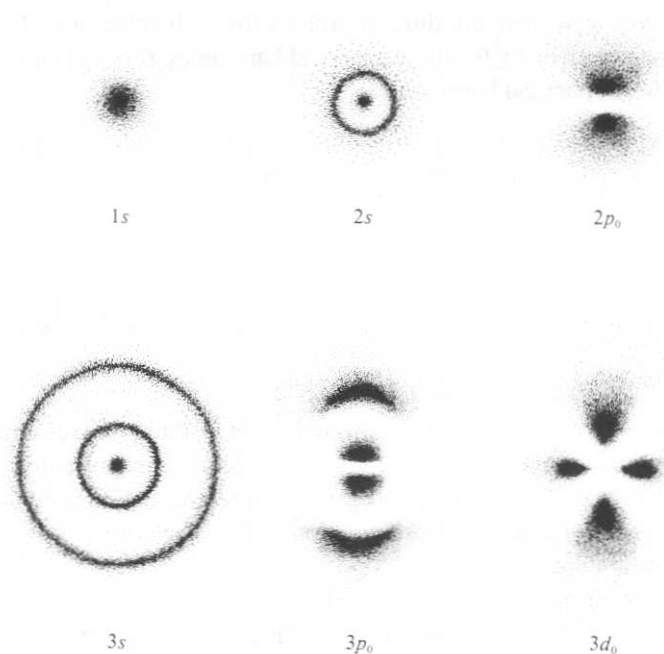
valamely n főkvantumszámhoz tartozó atomi pályák összessége

n = 1 2 3 4
K L M N

Alhéj:

valamely (n,ℓ) kvantumszám-párhoz tartozó atomi pályák összessége.

ℓ = 0 1 2 3
s p d f vagy 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d)



Valószínűségi sűrűség a térfogatelemekben

Radiális eloszlásfüggvény

Normált hullámfüggvény:

$$\int_{\text{teljes tér}} \psi_{n,\ell,m_\ell}^*(r, \Theta, \varphi) \cdot \psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \Theta, \varphi) d\tau = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty R_{n,\ell}^2(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}^*(\Theta, \varphi) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\Theta, \varphi) \cdot r^2 \cdot \sin \Theta \cdot dr d\Theta d\varphi =$$

$$\int_0^\infty R_{n,\ell}^2(r) \cdot r^2 dr \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell,m_\ell}^*(\Theta, \varphi) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\Theta, \varphi) \sin \Theta d\Theta d\varphi = 1$$

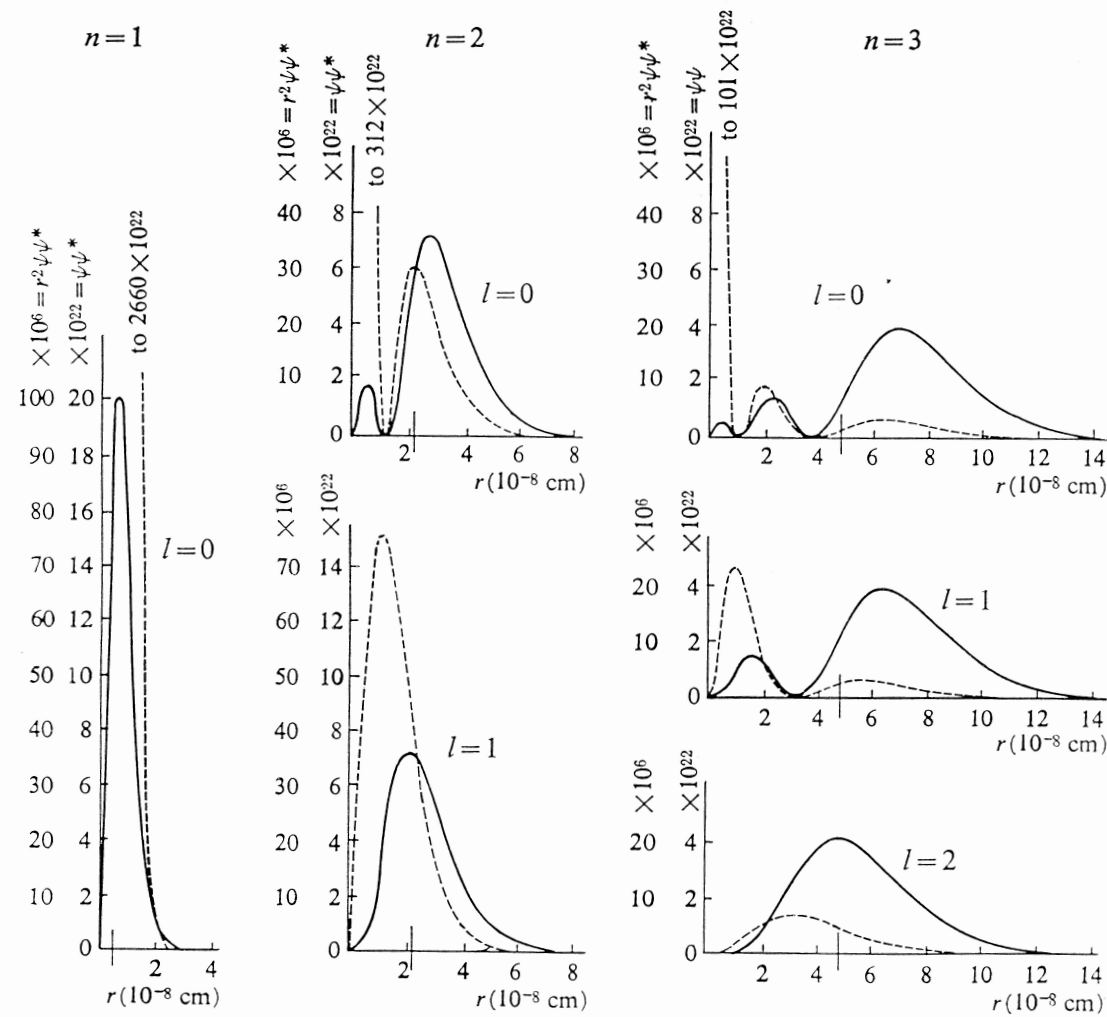
$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell,m_\ell}^*(\Theta, \varphi) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\Theta, \varphi) \sin \Theta d\Theta d\varphi = 1 \quad \text{a gömbfüggvények normáltak}$$

$$\int_0^\infty R_{n,\ell}^2(r) \cdot r^2 dr = 1$$

$$R_{n,\ell}^2(r) \cdot r^2 \quad \text{radiális eloszlásfüggvény}$$

$$R_{n,\ell}^2(r) \cdot r^2 dr$$

Annak a valószínűségét adja meg, hogy az elektron az r és $r+dr$ sugarú gömbök által határolt gömbhéjban van.



A radiális eloszlásfüggvény

(szaggatott vonallal a radiális hullámfüggvény négyzete szerepel az ábrán)

Spin (Stern-Gerlach kísérlet)

Az ezüstatomokból álló nyaláb inhomogén mágneses térben 2 részre oszlott.

Várakozás: a klasszikus mechanika szerint széles nyaláb, az impulzusmomentummal kapcsolatos kvantummechanikai ismeretek szerint páratlan számú ($2\ell + 1$) nyaláb alakul ki.

Az elektronnak saját impulzusmomentuma van, a spin.

$s=1/2$ spinkvantumszám

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

$$s_z = m_s \cdot \hbar$$

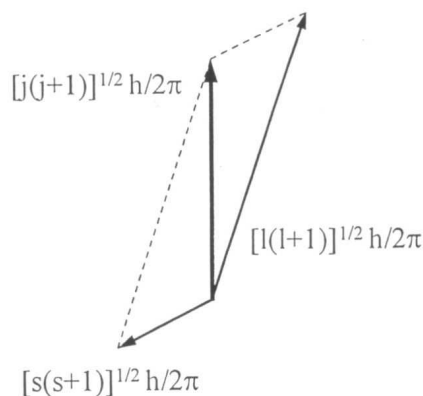
$$m_s = +1/2$$

$$-1/2$$

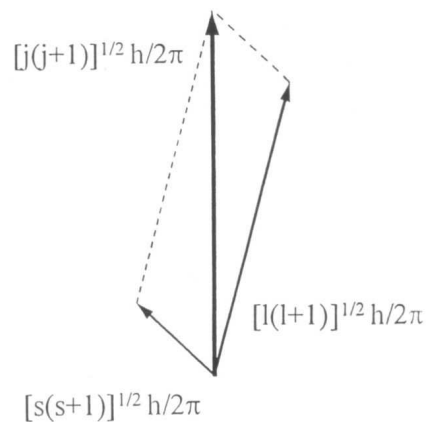
spin **mágneses** kvantumszám

Spin-pálya csatolás

$$j = l - s = 2 - 1/2$$



$$j = l + s = 2 + 1/2$$



$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$j_z = m_j \cdot \hbar$$

j belső kvantumszám

$$j = l + s \text{ vagy } j = l - s$$

Csatolás: vektorok kölcsönhatása.

Különböző eredők alakulhatnak ki, amelyek az atomok különböző energiájú állapotainak felelnek meg. A csatolás erősségét ezen állapotok energiakülönbségével jellemezhetjük számszerűen.

Többelelektronos atomok

atomipálya-közelítés

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \cdot \dots$$

Árnyékolás. A többi elektron taszításának figyelembe vétele egy a magban elképzelt negatív töltéssel – egyszerű elméleti modell.

Áthatolás. A magasabb főkvantumszámú héjhoz tartozó elektronok is eljutnak a mag közelébe, mintegy áthatolnak a belső héj pályáin. Ez leginkább az s-pályák esetében jelentős, azok tudnak a legjobban a mag közelébe kerülni; a p-pályáknál gyengébb, a d-pályáknál még gyengébb ez a hatás (l. **radiális eloszlásfüggvények összehasonlítása!**). Egyúttal az s-pályán lévő elektronokra kevesebb elektron tud árnyékoló hatást kifejteni, mint a p- vagy d-pályán mozgókra. E két hatás kombinációjának tulajdonítható, hogy többelelektronos atomokban az

alhéjak energiája eltér!

Elektronkonfiguráció: a betöltött atomi pályák listája, amelyben azt is feltüntetjük, hogy az egyes pályákon hány elektron van.

Felírásának szabályai:

Az elektronburok fokozatos kiépülésének elve: alapállapotban érvényes maradéktalanul

Pauli-féle tilalmi elv

Hund-szabály

A többelektronos atom J teljes eredő impulzusmomentuma

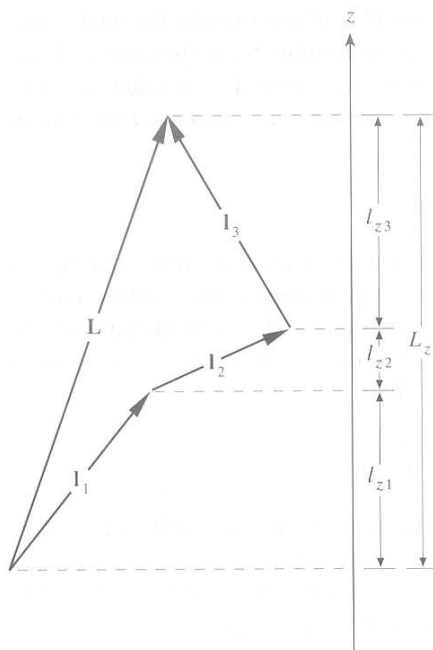
$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad J_z = m_J \cdot \hbar$$

J eredő belső kvantumszám

m_J eredő belső mágneses kvantumszám

Hogyan állapítjuk meg?

Nemcsak spin-pálya csatolás létezik, hanem többelektronos atomokban az egyes elektronok spinjei vagy pályamomentumai is csatolódhatnak (spin-spin, ill. pálya-pálya csatolás).



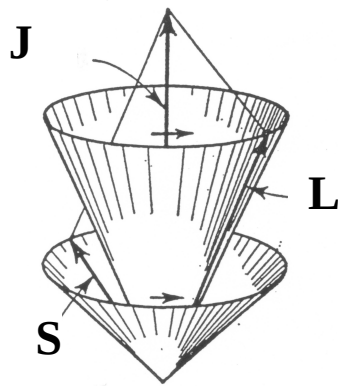
Különböző csatolási modellek vannak, attól függően, hogy melyik típusú csatolás a legerősebb.

j-j csatolási modell

A **J** vektor az egyes elektronok **j** eredő impulzusmomentumainak eredője

A spin-pálya csatolás nagyon erős. Nehéz elemeknél, pl. a ritkaföldfémeknél valósul meg.

L-S csatolási modell



$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

A **J** vektor az **L** eredő pályamomentum és az **S** eredő spinmomentum eredője

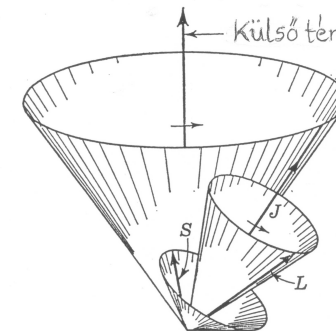
Az ábrákon csak 1-1 vektor szerepel, de többféle **L** és **S** eredő alakulhat ki, és ezek is többféle **J** vektort adhatnak.

A betöltött héjak és alhéjak eredő impulzusmomentuma zérus.

A p^n és p^{6-n} , ill. a d^n és a d^{10-n} elektronkonfigurációknál ugyanazon impulzusmomentumok alakulnak ki, de az energiasorrend eltérhet.

A Clebsch–Gordan-szabály alapján számoljuk a kvantumszámokat

Az impulzusmomentum mágneses térben



$$J_z = m_J \cdot \hbar$$

$p^1 d^1$ elektronkonfiguráció $\ell_1 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2}$

$$\ell_2 = 2 \quad s_2 = \frac{1}{2}$$

L-S csatolási modell

Clebsch-Gordan szabály alkalmazása

$$L = |\ell_1 - \ell_2|, \quad |\ell_1 - \ell_2| + 1, \dots, \ell_1 + \ell_2$$

$$S = |s_1 - s_2|, \quad s_1 + s_2$$

A **J eredő belső kvantumszám** értéke

$$J = |L - S|, \quad |L - S| + 1, \dots, L + S$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad L_z = m_L \cdot \hbar$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad S_z = m_S \cdot \hbar$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad J_z = m_J \cdot \hbar$$

L	S=0	S=1
1	1	0,1,2
2	2	1,2,3
3	3	2,3,4

Spinmultiplicitás: (2S+1)

S=0 szingulett, S=1/2 dublett, S=1 triplett állapot

Termszimbólumok: tömören adnak információt az atom **eredő pálya**-, ill. **spin**momentumáról

Betűjel: S, P, D, F, G... ha rendre L=0,1,2,3...
a bal felső index adja meg a spinmultiplicitást.

L	S=0	S=1
1	¹P	³P
2	¹D	³D
3	¹F	³F

Nívók: a termhez még jobb alsó indexként a J kvantumszám értékét is hozzáírjuk.

L	S=0	S=1
1	1	0,1,2
2	2	1,2,3
3	3	2,3,4

L	S=0	S=1
1	1P_1	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
2	1D_2	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$
3	1F_3	$^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$

Szingulett és triplett állapotok

