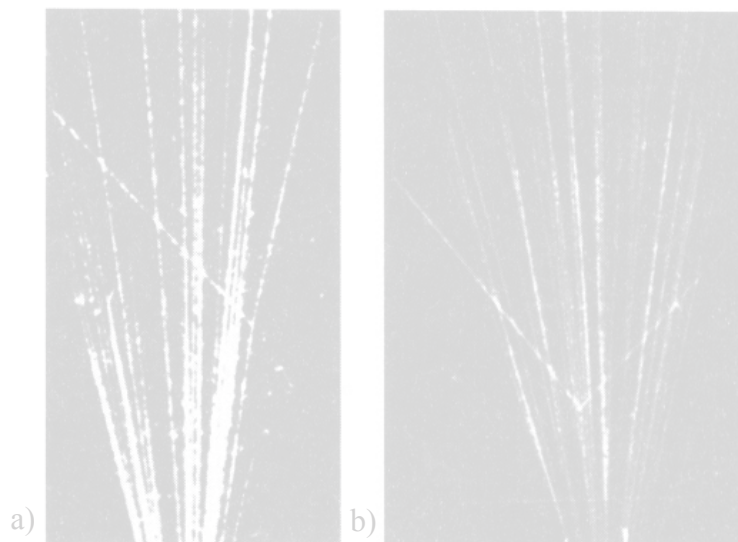




Rys. 2.31. Zdjęcie z komory pęcherzykowej; **a)** wypełnionej H_2 ; **b)** wypełnionej He_2 . Ślady cząstek alfa (czyli jąder helu); w zależności od masy jądra uderzanego, trajektorie tworzą różne kąty – wynosi on 90° dla równych mas (jak na fot **b**, gdyż cząstka alfa to jądro helu!) (Źródło: H.Haken i H.C Wolf, *Atomy i kwanty*, PWN 2002).

Okazuje się, że podobny wzajemny związek istnieje między niedokładnością ΔE określenia energii i niedokładnością Δt określenia czasu.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.54)$$

2.9. Zakaz Pauliego i układ okresowy pierwiastków

Mniej więcej od połowy XIX wieku było wiadomo, że niektóre pierwiastki chemiczne wykazują analogiczne własności. Tak jest np. z metalami alkalicznymi jak, sód i potas, które są tak aktywne chemicznie, że samoczynnie zapalają się w powietrzu. Wiadomo też było, że pierwiastki chemiczne wchodzą we wzajemne reakcje w ściśle określonych proporcjach – określone pierwiastki wykazują ściśle określoną „wartościowość”. I tak, w trzecim wierszu układu okresowego kolejne atomy, sód Na, magnez Mg, glin Al, krzem Si, wykazują wartościowości I, II, III, IV, kolejno.

Następny w tym wierszu jest fosfor, występujący w kilku postaciach (fosfor biały, czerwony, czarny) wykazuje również kilka wartościowości. Leżący nad nim azot ma tych wartościowości naprawdę dużo. W amoniaku, NH_3 azot „przejmuje” trzy elektrony z atomów wodoru; w podtlenku azotu N_2O (tzw. gaz rozweselający, według obecnej nomenklatury tlenek diazotu) i w tlenku azotu (II), NO azot „oddaje” 2 elektrony. W innym jeszcze związku dwa atomy azotu łączą się z trzema atomami (tritlenek diazotu N_2O_3). Ditlenek azotu (NO_2) to silnie trujący, brunatny gaz, w którym azot „oddaje” 4 elektrony; w nietrwałym pięciotlenku diazotu (N_2O_5) azot formalnie oddaje 5 elektronów.

Bardzo trudno byłoby wyjaśnić własności chemiczne atomów z modelu atomowego Bohra, nie do końca sprawdza się również równanie Schrödingera. Decydującym pojęciem dla wyjaśnienia własności chemicznych atomów jest pojęcie *spinu*, czyli krętu własnego elektronów. Coś w rodzaju analogii z Ziemią krążącą dookoła Słońca, ale przy tym wirującej wokół własnej osi.

Wiemy już z postulatów Bohra, że moment pędu elektronu (równanie 2.26) wokół jądra jest skwantowany i przyjmuje całkowite wartości stałej Plancka podzielonej przez 2π (czyli $\hbar$). Spin elektronu przyjmuje wartości równe połowie tej wartości, zarówno dodatnie jak

ujemne, czyli $\pm\hbar/2$. Spin połówkowy jest niezwykle ważną własnością elektronu – z niego wynika cała chemia! Ale o tym za chwilę.

Fot. 2.32. Układ okresowy pierwiastków w głównej sali wykładowej Instytutu Fizyki UMK; nowy pierwiastek o liczbie atomowej $Z = 112$, Copernicium wpisany został wpisany osobiście przez jednego z jego odkrywców, profesora S. Hoffmana

Czy inne cząstki również posiadają spin? Tak, np. fotony, cząstki światła posiadają spin całkowity $\pm\hbar$. Jak pokazał w 1941 roku w krótkim artykule naukowym niemiecki fizyk W. Pauli⁴⁴, spin połówkowy lub całkowity decyduje o kompletnie różnych własnościach cząstek. Cząstki o spinie połówkowym unikają się nawzajem, cząstki o spinie całkowitym mają tendencję do kondensacji – „tłoczenia się” w tym samym stanie, jak pingwiny zimą na lodzie Antarktydy.

Cząstki o spinie połówkowym nazywamy fermionami, na cześć włoskiego fizyka Enrica Fermiego; cząstki o spinie całkowitym – bozonami, na cześć hinduskiego fizyka Satyendra Bosego. Bozony tłoczące się, aby zająć ten sam stan kwantowy to np. fotony w laserze, wszystkie dokładnie o tej samej energii i propagujące w tym samym kierunku. Czy dwa fermiony, unikające się nawzajem mogą stworzyć parę o spinie całkowitym, czyli bozon? Tak, ma to miejsce np. w zjawisku nadprzewodnictwa. W bardzo niskich temperaturach, niektóre metale i to wcale nie najlepsze przewodniki, jak ołów i rтęć, zaczynają przewodzić prąd bez żadnych strat. Materiał staje się nadprzewodnikiem. Ku zaskoczeniu fizyków teoretyków, w końcu XX wieku odkryto, że również niektóre materiały nieprzewodzące, ceramiczne, stają się nadprzewodnikami, i to w temperaturach stosunkowo wysokich, aż do -100°C . Również tam elektrony łączą się w pary, ale szczegółów zjawiska nadal nie znamy.

Reasumując, dwa elektrony w atomie nie mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym. Wynika to z ich spinu. W terminologii chemii mówimy, że na jednym orbitalu mogą znajdować się tylko dwa elektrony, różniące się spinem. Reguła ta została odkryta przez Wolfganga Pauliego już w 1925 roku:

„W tym samym stanie kwantowym może znajdować się najwyżej jeden elektron”.

Przez „taki sam stan kwantowy” rozumiemy, w atomie (nie tylko Bohra), stan opisany przez 4 sformułowane w tym i poprzednim paragrafie liczby kwantowe:

⁴⁴ Rev. Mod. Phys. 13, 203–232 (1941) http://rmp.aps.org/pdf/RMP/v13/i3/p203_1

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

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

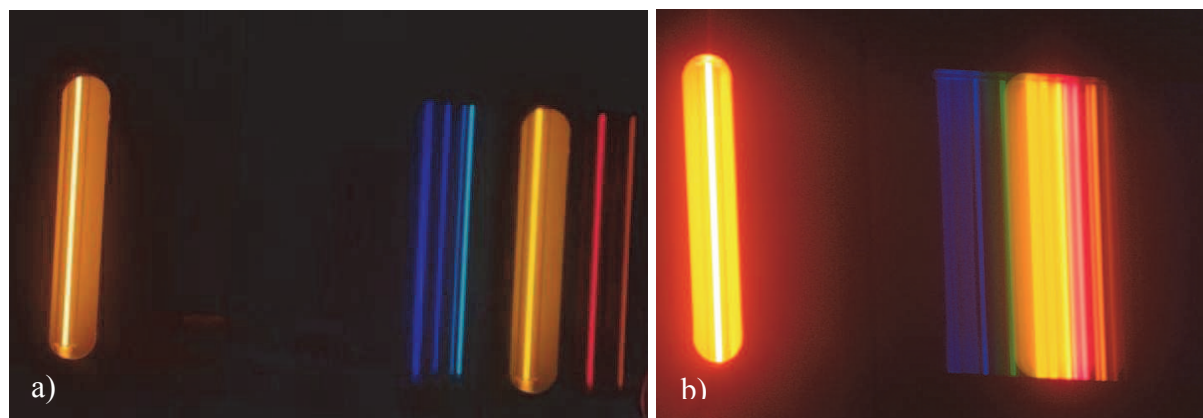
m – tzw. **magnetyczną** liczbę kwantową.

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

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

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

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



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

2.10 Od orbitali atomowych do biochemii kwantowej

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

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