

# d.12a (S14.1-2) - Modelul celor 4 nr. cuantice ( $n, l, m_l, m_s$ ) al atomului

- 1). Evoluția modelelor atomice și dificultățile lor.
- 2) Extinderea Modelului Bohr cuantificat de la ( $^1\text{H}$ ) la at. hidrogenoizi.
- 3). Modelul Bohr-Sommerfeld, cuantificat cu orbite eliptice
- 4). Mecanica cuantică și Modelul atomic al celor 4 nr. cuantice
  - $n$  - nr. cuantic principal  $\rightarrow$  cuantificat,  $E_n, n=0, 1, 2, \dots \in \mathbb{N}^*$
  - $l$  - nr. cuantic orbital  $\rightarrow \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}; L^2 = l(l+1) \cdot \hbar^2; l=0, 1, \dots, (n-1)$
  - $m_l$  - nr. cuantic magn. orbital,  $|\vec{L}_z| = m_l \cdot \hbar, m_l \in (-l, \dots, 0, \dots, +l); \frac{2l+1}{2}$
  - $m_s$  - nr. cuantic magn. de spin,  $\vec{S} = s(s+1) \hbar^2, s = 1/2, S_z = m_s \hbar, m_s = (-1/2, +1/2)$   
 $m_s = \frac{(2s+1)}{2} = \frac{2 \cdot 1/2 + 1}{2} = 1$

## 1). Evoluția modelelor atomice.

1904 - Modelul Thomson - "Căronac cu sfăide".

1911 - Rutherford - "Modelul planetar"

1913 - Mod. Bohr cuantificat ( $^1\text{H}$  - cu orbite circulare)

- extins Mod. Bohr-Sommerfeld - la orbite eliptice

1924 - Mecanica cuantică - Modelul celor 4 nr. cuantice ( $n, l, m_l, m_s$ )

## 2). Atomii hidrogenoizi - extinderea modelului Bohr ( $A_X$ )

Conf. mod. Bohr-cuantificat

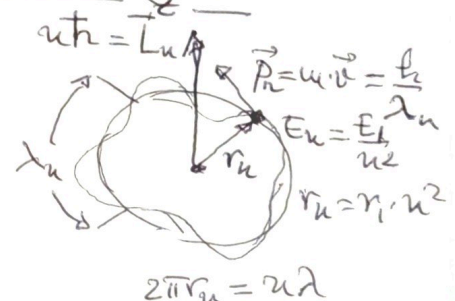
$2\pi r_n = n \cdot \lambda$  - cond. de cuantificare a orbitelor,  $r_n$

$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = n \cdot \frac{\hbar}{2\pi} = n \cdot \hbar$  - cuantificarea mom. cinetic.

$$\Delta E_{nk} = (E_k - E_n) = h \nu_{nk} = h R c \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$E_n = E_1 / n^2, E_1 = - \left( \frac{m_0 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) = -13,6 \text{ eV} = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = h R c$$

$$r_n = r_1 \cdot n^2, r_1 = \left( \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} \right) = 0,53 \text{ \AA}, 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m.}$$



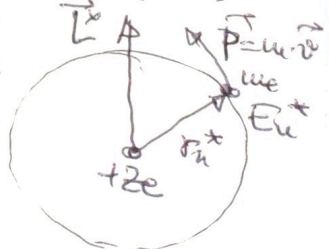
Def. Atomii hidrogenoizi - Sunt at. cu  $Z > 1$  - ionizati a. c. să rămână cu un singur  $e^-$  ce orbitează nucleul ( $+Ze$ )

$$|\vec{F}_{cp}| = |\vec{F}_e|$$

$$\frac{m v_n^2}{r_n^*} = \frac{(Ze)e}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_n^2} \rightarrow m^2 v_n^2 r_n^2 = \frac{m e^2 Z}{4\pi \epsilon_0} (r_n^*) = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2} = L^2$$

$$r_n^* = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} = r_1 \left( \frac{n^2}{Z} \right)$$

$$E_n^* = - \left( \frac{m_0 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) \cdot \frac{Z^2}{n^2} = E_1 \left( \frac{Z^2}{n^2} \right)$$



$A \times (Z-1)^+$   
 $Z \times (He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, \dots)$   
 ( $Z^* = 1$ ) at. hidrogenoizi



3). Modelul Bohr-Sommerfeld - cuantificat introduce  
posibilitatea cond. de cuantificare a orbitelor și a  
momentului cinetic de la cele circulare la eliptice,  
dar dificultățile apărute în aplicarea acestuia dincolo  
de atomul hidrogenoid au rămas nerezolvate.  
Depășirea dificultăților se datorează apariției (MQ & MC)  
1924 - Mecanici cuantice/quantum mechanics, care o adoptă  
Modelul celor 4-m. cuantice ( $n, l, m_l, m_s$ ) - cu orbite  
circular/eliptice

\* (n) - nr. cuantic principal ( $n \in \mathbb{N}^*$ )

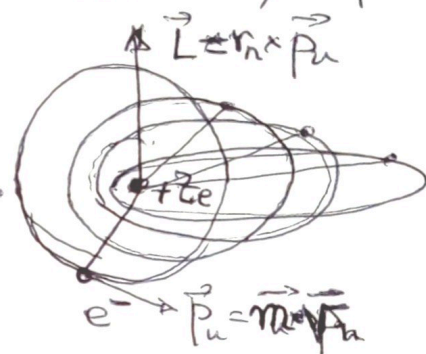
$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

Straturi: K L M N O P Q - pături energ.

cuantifică val. energiei  $e^-$  pe  $(n, E_n)$ .

după o formulă asemănătoare cu:

$$r_n^* = r_1 \left( \frac{n^2}{Z} \right), \quad E_n^* = E_1 \left( \frac{Z^2}{n^2} \right)$$



\* (l) - nr. cuantic orbital - cuantifică doar mom. cinetic  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v} \text{ (Mc)}$$

$$(MQ) |\vec{L}|^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1), \quad n\text{-valori}$$

care cuantifică orbitele  
subpături el. = s p d f g...

\* (m\_l) - nr. cuantic magnetic orbital, cuantifică proiecțiile

$L_z$  - mom. cinetic pe o direcție, axa Oz, orientarea orbitei

$$L_z = \vec{L} \cdot \vec{O}_z = m_l \hbar, \quad m_l = (2l+1) \text{ valori}$$

$$m_l \in \left\{ -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \right\}$$

$$l=2 \Rightarrow \{ -2, -1, 0, 1, 2 \}$$

(m\_s) - pune în evidență descompunerea/degenerarea

niv. energ. ( $E_n$ ) ale  $e^-$  în prezența (B) -

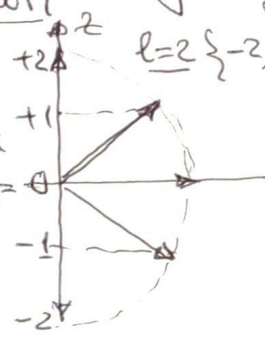
unui câmp magnetic prin apariția unui

$$\vec{\mu}_e = - \left( \frac{e}{2m} \right) \cdot \vec{L} \text{ - mom. magnetic orbital}$$

care se cuplează/interacționează cu  $\vec{B}$  - extern  
câmp magnetic extern  $\vec{B} \parallel \vec{O}_z$

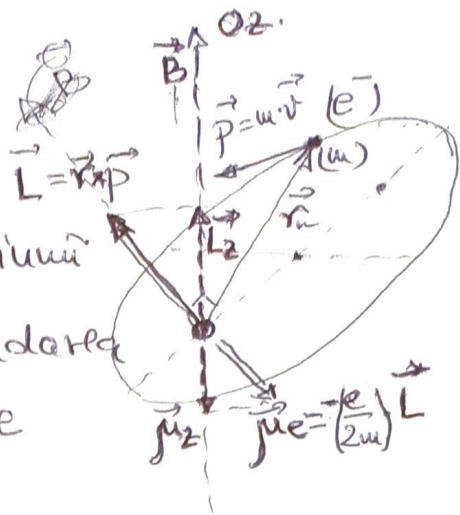
$$\vec{\mu}_z = \vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \left( \frac{e}{2m} \right) L_z = \left( \frac{e \hbar}{2m} \right) m_l = \mu_B \cdot m_l$$

$$L_z = m_l \hbar, \quad \mu_B = \left( \frac{e \hbar}{2m} \right) = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \text{ - magnetonul Bohr-Procesi}$$





Obs Degenerarea unui nivel ( $n$ ) de energie are loc numai în prezența câmpului magn.  $\vec{B}$ , datorită interacțiunii dintre  $\vec{\mu}_e$  și  $\vec{B}$ , care duce la scindarea energiei  $E_n$  în  $E_{n, m_l}$  - l subnivele orientate diferit.



$$E_{n, m_l} = E_n \pm E_{n, \text{magn.}}; E_{n, \text{magn.}} = -\vec{\mu}_z \cdot \vec{B} \neq \mu_z B \equiv E_{n, m_l}$$

$$L_z = m_l \hbar; \mu_z = \left(\frac{e\hbar}{2m}\right) L_z = \left(\frac{e\hbar}{2m}\right) m_l = \mu_B m_l = \{-l\mu_B, \dots, 0, \dots, +l\mu_B\}$$

atunci  $\Rightarrow \boxed{E_{n, m_l} = (E_n \pm \mu_B m_l B)}$  -  $\frac{2l+1}{2}$  val. orbite.  $\frac{(2l+1)}{2}$  val. orbite.

\* ( $m_s$ ) - nr. cuantic de spin; ( $\vec{S}$  - spinul  $e^-$ )

( $\vec{S}$ ) - explic. interacțiunile suplimentare magn.

care apar în cazul elementelor chimice cu mai mulți  $e^-$  și care au condus la despicarea/degenerarea liniilor/uv. energetice ( $E_{n, m_l}$ ) - cel. 3 nr. cuantice.

explicate de interacțiunile suplimentare tip spin-orbită

$\vec{S}$  - variabil/operator cuantic  $\in (MQ)$

$$|\vec{S}|^2 = s(s+1) \cdot \hbar^2, s(e^-) = 1/2.$$

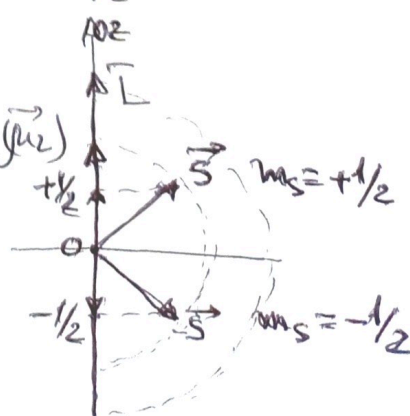
$$\vec{S}_z \equiv \vec{S} \parallel \vec{O}_z \Rightarrow \left| \left(\frac{2e}{2m}\right) \cdot \vec{S} = \vec{\mu}_s \right| - \text{mom. magnetic de spin.}$$

$$\mu_{sz} = \mu_s \parallel O_z \rightarrow \boxed{\mu_{sz} = \left(\frac{2e}{2m}\right) \cdot S_z}; \boxed{S_z = m_s \hbar \parallel O_z(\vec{B})}.$$

\* Existența ( $\mu_s$ ) - mom. magnetic de spin conduce la dedublarea/despicare liniilor energetice care apar în spectrele observate cu Spectrometre puternice, datorită cuplajului suplimentar spin( $\mu_s$ ) orbita( $\mu_z$ ) conducând la energii fixe;

$$m_s = (2s+1) = (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2 \text{ val.}$$

$s = 1/2$



$$E_{n, m_s} = E_{n, m_l} \pm \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = E_{n, m_l} + \left(\frac{2e}{2m}\right) m_s \hbar B \equiv$$

$$E_{n, m_s} \equiv E_{n, m_l} + 2 \mu_B m_s B \quad \begin{matrix} + \mu_B B \\ - \mu_B B \end{matrix} \quad (m_s = \pm 1/2)$$

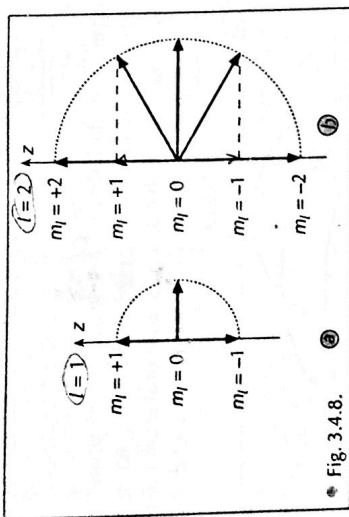


Fig. 3.4.8.

respectiv, la  $l = 0$ ,  $l = 1$  și  $l = 2$ . În cazul celorlalte pături se procedează analog.

În absența oricărui câmp spațial este izotrop și alegerea axei  $Oz$  este arbitrară. Mișcarea electronului pe orbită în jurul nucleului este echivalentă cu existența unui curent care parcurge traiectoria electronului. În prezența unui câmp magnetic, acest curent interacționează cu câmpul magnetic. Energia potențială de interacție depinde de unghiul dintre momentul cinetic și inducția câmpului magnetic. De aceea axa  $Oz$  se ia, în această situație, după direcția inducției câmpului magnetic. Pentru fiecare valoare a numărului cuantic magnetic se obține o valoare a acestei energii. Această energie are o valoare absolută mult mai mică decât modulul energiei  $E_n$  determinate de numărul cuantic principal. Ea reprezintă o corecție care se adună algebric cu  $E_n$ . Deoarece numărul cuantic magnetic poate lua  $2l + 1$  valori diferite, rezultă că vor exista  $(2l + 1)$  corecții distincte la energia determinată de numărul cuantic principal  $n$ . Prin adunarea lor algebrică la  $E_n$  se obțin deci  $2l + 1$  valori ușor diferite una de alta ale energiei totale  $(E_{n,m_l})$ . În loc de un singur nivel, datorită interacției cu câmpul magnetic se obțin  $2l + 1$  nivele energetice vecine, dar distincte (fig. 3.4.9). Se spune că, în câmp magnetic, nivelul energetic determinat de numărul cuantic principal  $n$  se despică în  $(2l + 1)$  subnivele energetice. Corespunzător, liniile spectrale se multiplică:

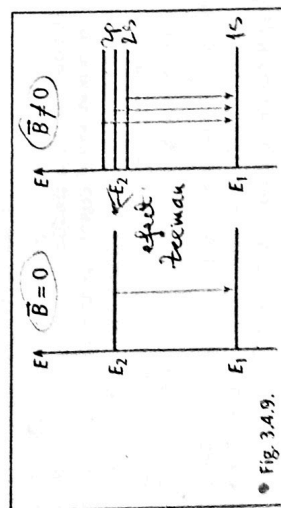


Fig. 3.4.9.

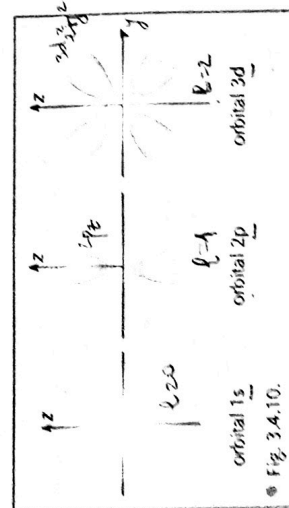


Fig. 3.4.10.

Pe măsură ce s-a dezvoltat spectroscopia de înaltă rezoluție s-a constatat că multe linii spectrale sunt de fapt dubleți, adică două linii distincte cu lungimi de undă foarte apropiate. De exemplu linia galbenă a sodiului este de fapt formată din două linii foarte apropiate, de lungimi de undă 5889,96 Å și, respectiv, 589,93 Å.

Această situație a fost interpretată ca fiind datorată faptului că nu are loc o tranziție între două nivele unice (fig. 3.4.11-a), ci că are loc o despicare a nivelului superior în două nivele care au energii (fig. 3.4.11-b). Modelul cu 3 numere cuantice ( $n, l$  și  $m_l$ ) celor două radiații emise au valori apropiate numite dublete. Deoarece în cadrul modelului cu 3

Fig. 3.4.11.

numere cuantice despicarea nivelului energetic provenea din cuantificarea orientării în spațiu a momentului cinetic orbital, s-a căutat și în acest caz o soluție analogă. În 1925 Goudsmit și Uhlenbeck au formulat ipoteza că electronul prezintă un moment cinetic intrinsec, numit moment cinetic de spin.

Observație: Denumirea provine de la verbul englez to spin care înseamnă a se roti, a se învârti. Această denumire este legată de faptul că, inițial s-a crezut că momentul cinetic de spin este datorat rotației electronului în jurul unei axe care trece prin centrul său. Mecanica clasică arată că spinul este o proprietate cuantică, fără echivalent în fizica clasică. De aceea imaginea mecanică a electronului rotitor a fost abandonată, dar denumirea de moment cinetic de spin a fost păstrată.

Condiția de cuantificare a momentului cinetic de spin dată de mecanica cuantică este

$$S = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad S^2 = s(s+1) \frac{h^2}{4\pi^2}, \quad S_z = \pm \frac{h}{2}$$

unde numărul cuantic de spin  $s$  are, pentru electron, valoarea  $s = 1/2$ .

Mișcarea orbitală a electronului generează un câmp magnetic având direcția momentului cinetic orbital. Luând o axă  $Oz$  orientată după direcția și în sensul inducției acestui câmp condiția de cuantificare a orientării spațiale a momentului cinetic de spin se poate scrie în forma

$$S_z = m_s \left( \frac{h}{2\pi} \right) = m_s \cdot \hbar$$

unde numărul cuantic magnetic de spin,  $m_s$  poate lua  $(2s + 1) = 2$  valori. Acestea sunt

$$m_s = -s = -1/2 \text{ și } m_s = -s + 1 = +1/2 \text{ (fig. 3.4.12)}.$$

Datorită existenței momentului cinetic de spin și a existenței câmpului magnetic generat de mișcarea orbitală a electronului în atom apare o interacție magnetică suplimentară pentru care

energia potențială depinde de unghiul dintre momentul cinetic de spin și momentul cinetic orbital. Deoarece  $m_s$  are numai două valori, există numai două unghiuri posibile (fig. 3.4.12) și deci numai două valori pentru această energie potențială suplimentară. Această energie se adună algebric la  $(E_{n,m_l})$  și se realizează astfel despicarea nivelului de energie  $E_{n,m_l}$  în două nivele vecine, ceea ce explică existența dubletelor (fig. 3.4.11-b).

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.

Concluzie: Un nor electronic din atom este caracterizat de trei numere cuantice: ( $n, l$  și  $m_l$ ), numărul cuantic principal determină energia și dimensiunile norului electronic, numărul cuantic orbital determină forma norului, iar numărul cuantic magnetic determină orientarea în spațiu a norului electronic.