

# 13

## Struktura atomowa i widma atomowe

### Struktura i widma atomów wodoropodobnych

- 13.1 Struktura atomów wodoropodobnych
- 13.2 Orbitale atomowe i ich energie
- 13.3 Przejścia spektralne i reguły wyboru

### Struktura atomów wieloelektronowych

- 13.4 Przybliżenie orbitalne
- 13.5 Orbitale pola samouzgodnionego

### Widma złożonych atomów

- 13.6 Defekty kwantowe i granice jonizacji
- 13.7 Stany singletowe i trypletowe
- 13.8 Sprzężenie spinowo-orbitalne
- 13.9 Symbole termów i reguły wyboru
- 13.10 Wpływ pól magnetycznych

### Lista pojęć kluczowych

### Literatura uzupełniająca

*Wprowadzone w dwóch poprzednich rozdziałach zasady mechaniki kwantowej zastosujemy teraz do opisu wewnętrznej struktury atomów. Przekonamy się, jaką informację doświadczalną możemy uzyskać z badań widm atomu wodoru. Następnie sformułujemy równanie Schrödingera dla elektronu w atomie i rozdzielimy je na części kątową i radialną. Otrzymamy „orbitale atomowe” atomów wodoropodobnych. Następnie zastosujemy te orbitale atomowe do opisu struktury atomów wieloelektronowych. Posługując się dodatkowo zakazem Pauliego, będziemy mogli wyjaśnić zjawisko periodyczności właściwości atomów. Widma atomów wieloelektronowych są bardziej złożone niż widma wodoru, lecz można je zinterpretować, stosując te same zasady. W końcowej części rozdziału zapoznamy się ze sposobem zapisu widm za pomocą symboli termów, z pochodzeniem subtelniejszych efektów w widmach oraz z wpływem na widma przyłożonego pola magnetycznego.*

W tym rozdziale zapoznamy się z zastosowaniem mechaniki kwantowej do opisu **struktury elektronowej** atomu, rozmieszczenia elektronów wokół jądra atomowego. Poznane przez nas pojęcia mają kluczowe znaczenie dla zrozumienia struktur i reakcji atomów i cząsteczek, a więc mają szerokie zastosowania chemiczne. Musimy odróżnić dwa typy atomów. **Atomem wodoropodobnym** jest atom jednoelektronowy lub jon o liczbie atomowej  $Z$ ; przykładami atomów wodoropodobnych są  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$  oraz  $U^{91+}$ . **Atomem wieloelektronowym** jest atom lub jon mający więcej niż jeden elektron; na przykład wszystkie atomy obojętne poza atomem wodoru. Tak więc nawet atom  $He$  mający tylko dwa elektrony jest atomem wieloelektronowym. Wyróżniającą cechą atomów wodoropodobnych jest to, że ich równania Schrödingera mogą być rozwiązane dokładnie. Dostarczają one również pojęć wykorzystywanych do opisu atomów wieloelektronowych i, jak się przekonamy w następnym rozdziale, również struktury cząsteczek.

Jedną z najważniejszych doświadczalnych technik wyznaczania struktury elektronowej atomów jest **spektroskopia** — detekcja i analiza promieniowania elektromagnetycznego absorbowanego lub emitowanego przez indywidualne chemikalia. Zapis natężenia spektralnego, czyli natężenia promieniowania emitowanego lub absorbowanego przez atomy lub cząsteczki jako funkcji częstości ( $\nu$ ), długości fali ( $\lambda$ ) lub liczby

falowej ( $\bar{\nu} = |\Delta E|/hc$ )<sup>1</sup> nazywamy **widmem**. Widmo atomowe składa się z szeregu linii, czyli ściśle zdefiniowanych maksimów absorpcji lub emisji.

## Struktura i widma atomów wodoropodobnych

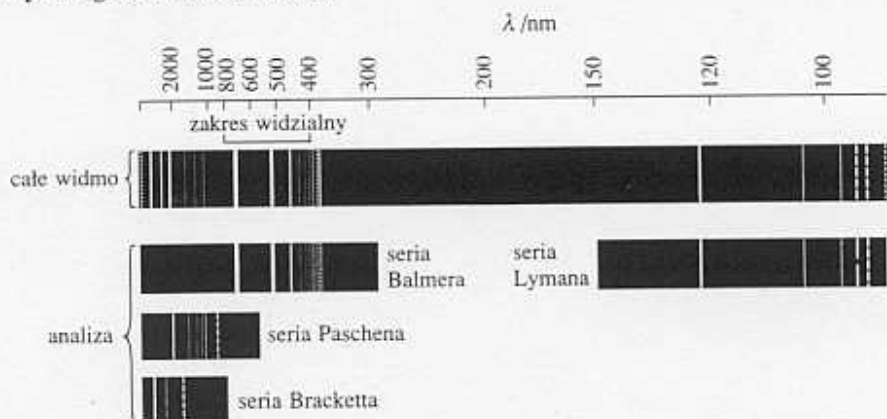
Podczas wyładowań elektrycznych w gazowym wodorze cząsteczki H<sub>2</sub> dysocjują, a wzbudzone atomy H emitują światło o ściśle określonych częstościach (rys. 13.1). Pierwszy ważny krok w interpretacji tego widma zrobił szwajcarski nauczyciel Johann Balmer, który w roku 1885 zauważył, że (w przyjętej obecnie terminologii) liczby falowe linii w obszarze widzialnym spełniają wyrażenie

$$\bar{\nu} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n = 3, 4, \dots$$

Przejścia opisywane tym wzorem nazywamy obecnie **serią Balmera**. Gdy odkryto dalsze linie w nadfiolecie, dające **serię Lymana**, i w podczerwieni, dające **serię Paschena**, szwedzki spektroskopista Johannes Rydberg zauważył (w 1890 roku), że można je wyrazić wzorem

$$\bar{\nu} = \mathcal{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \mathcal{R}_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1} \quad (13.1)$$

w którym  $n_1 = 1$  (seria Lymana), 2 (seria Balmera) i 3 (seria Paschena), natomiast w każdym przypadku  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$ . Stała  $\mathcal{R}_H$  nosi obecnie nazwę **stałej Rydberga** dla atomu wodoru.



13.1 Widmo atomowego wodoru. Pokazano zarówno obserwowane widmo, jak i jego rozłożenie na nachodzące na siebie serie. Zauważmy, że seria Balmera leży w zakresie widzialnym

### Przykład objaśniający

Przejście odpowiadające największej długości fali (najmniejszej liczbie falowej) w serii Lymana ( $n_1 = 1$ ) jest przejściem z  $n_2 = 2$ , o liczbie falowej

$$\bar{\nu} = \mathcal{R}_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109\,677 \text{ cm}^{-1}) \cdot \frac{3}{4} = 82\,258 \text{ cm}^{-1}$$

Odpowiada mu długość fali

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{8,2258 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1,2157 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

czyli 121,57 nm w obszarze widmowym nadfioletu próżniowego.

<sup>1</sup>Związek pomiędzy tymi wielkościami został opisany we wstępie:  $\nu = c/\lambda$ ,  $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ .

**Zadanie 13.1** Oblicz najmniejszą długość fali przejścia w serii Paschena.

[821 nm]

Postać wzoru (13.1) sugeruje, że liczbę falową każdej linii spektralnej można zapisać jako różnicę dwóch **termów**, każdy o postaci

$$T_n = \frac{\mathcal{R}_H}{n^2} \quad (13.2)$$

**Zasada kombinacyjna Ritza** stwierdza, że *liczba falowa dowolnej linii spektralnej jest różnicą dwóch termów*. Mówimy, że dwa termy  $T_1$  i  $T_2$  „kombinują”, dając linię spektralną o liczbie falowej

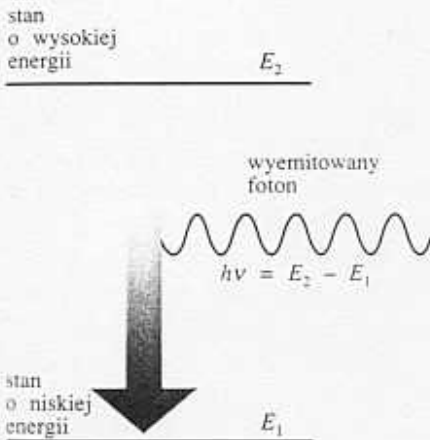
$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \quad (13.3)$$

Zasada kombinacyjna Ritza obowiązuje dla wszystkich typów atomów i cząsteczek, lecz prosty wzór o postaci (stała)/ $n^2$  mamy tylko dla atomów wodoropodobnych. Zasadę kombinacyjną Ritza można łatwo wyjaśnić, biorąc pod uwagę fotony i zachowanie energii układu. Linie spektralne powstają przy przejściu atomu z jednego poziomu energetycznego (termu) na inny poziom (inny term) z emisją różnicy energii w postaci fotonu (rys. 13.2). Interpretacja ta prowadzi do **warunku częstości Bohra**, zgodnie z którym, gdy atom zmienia swoją energię o  $\Delta E$ , różnica ta jest unoszona jako foton o częstości  $\nu$ , przy czym

$$\Delta E = h\nu \quad (13.4)$$

Jeśli każdy term spektroskopowy ma energię równą  $hcT$ , to różnica energii dwóch termów wynosi  $\Delta E = hcT_1 - hcT_2$ , a częstość emitowanego światła wyraża się równaniem  $\nu = cT_1 - cT_2$ . Wyrażenie to daje wzór Ritza wyrażony w liczbach falowych (dzielenie przez  $c$ ).

Ponieważ obserwacje spektroskopowe wskazują, że absorbowane i emitowane przez atomy jest tylko promieniowanie elektromagnetyczne o określonych liczbach falowych, oznacza to, że dozwolone są tylko pewne stany energetyczne atomów. W pierwszej części tego rozdziału zajmiemy się określeniem przyczyn kwantowania energii, znalezieniem poziomów energetycznych i obliczeniem wartości  $\mathcal{R}_H$ .



13.2 Energia zostaje zachowana przy emisji fotonu, tak więc różnica energii atomu przed emisją i po niej musi być równa energii wyemitowanego fotonu

## 13.1 Struktura atomów wodoropodobnych

Energia potencjalna, kulombowska, elektronu w atomie wodoropodobnym o liczbie atomowej  $Z$  (i ładunku jądra  $Ze$ ) jest dana wzorem

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (13.5)$$

w którym  $r$  jest odległością elektronu od jądra, a  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni. Hamiltonian dla elektronu i jądra o masie  $m_N$  wynosi

$$H = \hat{E}_{k,\text{elektron}} + \hat{E}_{k,\text{jądro}} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (13.6)$$

Wskaźnik dolny przy  $\nabla^2$  oznacza różniczkowanie względem współrzędnych elektronu lub jądra.

### a) Rozdzielenie ruchów wewnętrznych

Intuicja fizyczna podpowiada, że pełne równanie Schrödingera powinno się rozdzielić na dwa równania, jedno dla ruchu atomu jako całości w przestrzeni i drugie dla ruchu

elektronu względem jądra. Pierwsze z tych równań już rozwiązaliśmy; odpowiada ono swobodnej translacji cząstki o masie  $m = m_e + m_N$  (p. 11.5). Dlatego oddzielimy najpierw ruch elektronu względem jądra od ruchu atomu jako całości. Posługując się wyprowadzeniem podobnym do podanego w uzasadnieniu 13.1, zapisujemy końcowe wyrażenie dla hamiltonianu wewnętrznego ruchu elektronu względem jądra w postaci

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \quad (13.7)$$

Wielkość  $\mu$  nazywamy **masą zredukowaną**. Masa zredukowana jest bardzo zbliżona do masy elektronu, ponieważ masa jądra  $m_N$  jest znacznie większa od masy elektronu, tak że  $1/\mu \approx 1/m_e$ . Wyjąwszy przypadki, gdzie interesują nas bardzo dokładne wyniki, masę zredukowaną możemy zastąpić masą elektronu  $m_e$ .

### Uzasadnienie 13.1

Rozważmy jednowymiarowy układ, w którym energia potencjalna zależy tylko od odległości dwóch cząstek. Energia całkowita układu wynosi

$$E = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V$$

gdzie  $p_1 = m_1 \dot{x}_1$ , a  $p_2 = m_2 \dot{x}_2$ ; kropka oznacza tutaj różniczkowanie względem czasu. Środek masy (rys. 13.3) znajduje się przy

$$X = \frac{m_1}{m} x_1 + \frac{m_2}{m} x_2 \quad m = m_1 + m_2$$

a odległość między cząstkami wynosi  $x = x_1 - x_2$ . Otrzymujemy stąd

$$x_1 = X + \left(\frac{m_2}{m}\right)x \quad x_2 = X - \left(\frac{m_1}{m}\right)x$$

Pędy cząstek możemy wyrazić za pomocą  $x$  i  $X$

$$p_1 = m_1 \dot{x}_1 = m_1 \dot{X} + \left(\frac{m_1 m_2}{m}\right) \dot{x}$$

$$p_2 = m_2 \dot{x}_2 = m_2 \dot{X} - \left(\frac{m_1 m_2}{m}\right) \dot{x}$$

Otrzymujemy stąd

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2} m \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2$$

gdzie  $\mu$  jest dane równaniem (13.7). Kładąc  $P = m \dot{X}$  dla pędu układu jako całości i definiując  $p$  jako  $\mu \dot{x}$ , mamy

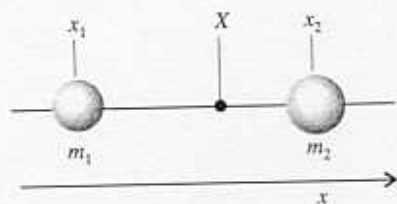
$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V$$

Odpowiadający tej energii hamiltonian (uogólniony na przypadek trójwymiarowy) ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\text{sr.m.}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V$$

gdzie w pierwszym członie mamy różniczkowanie względem współrzędnych środka masy, a w drugim względem współrzędnych ruchu względnego.

Zapiszemy teraz pełną funkcję falową w postaci iloczynu  $\psi_{\text{całk}} = \psi_{\text{sr.m.}} \psi$ , z pierwszym czynnikiem jako funkcją zależną tylko od współrzędnych środka masy, a drugim jako funkcją tylko współrzędnych względnych. Wtedy ogólne równanie Schrödingera  $H\psi_{\text{całk}} = E_{\text{całk}}\psi_{\text{całk}}$  można rozdzielić, korzystając z argu-



13.3 Współrzędne wykorzystywane w dyskusji oddzielenia względnego ruchu dwóch cząstek od ruchu środka masy

mentacji stosowanej już wcześniej dwukrotnie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\text{sr.m.}}^2 \psi_{\text{sr.m.}} = E_{\text{sr.m.}} \psi_{\text{sr.m.}}$$

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

gdzie  $E_{\text{całk}} = E_{\text{sr.m.}} + E$ .

Odtąd będziemy korzystać tylko ze współrzędnych względnych. Równanie Schrödingera  $H\psi = E\psi$  ma zatem postać

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (13.8)$$

Ponieważ energia potencjalna jest centrosymetryczna (niezależna od kątów), możemy spodziewać się, że równanie jest separowalne na część radialną i kątową. Piszemy więc

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (13.9)$$

i zbadamy, czy równanie Schrödingera można rozdzielić na dwa równania, jedno dla  $R$  i drugie dla  $Y$ . Jak pokazano w uzasadnieniu 13.2, równanie rzeczywiście daje się rozseparować, a równaniami, które musimy rozwiązać, są

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y \quad (13.10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{\text{ef}} R = ER \quad (13.11)$$

gdzie

$$V_{\text{ef}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (13.12)$$

### Uzasadnienie 13.2

Laplasjan dla trzech wymiarów jest dany równaniem (12.63). Tak więc równanie Schrödingera (13.8) ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \right) RY + VRY = ERY$$

Ponieważ  $R$  zależy od  $r$ , a  $Y$  zależy od współrzędnych kątowych, równanie przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( Y \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2Y}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2} \Lambda^2 Y \right) + VRY = ERY$$

Mnożąc obustronnie przez  $r^2/R$ , otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \left( r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + Vr^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \Lambda^2 Y = Er^2$$

Teraz zastosujemy znaną nam argumentację. Człon zawierający  $Y$  jest jedynym członem zależnym od współrzędnych kątowych, musi więc być stały. Zapisując stałą w postaci  $\hbar^2 l(l+1)/2\mu$ , otrzymujemy równanie (13.12).



Równanie (13.10) jest takie samo jak równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się wokół punktu centralnego, tzn. równanie rozważane w p. 12.7. Rozwiązaniami są funkcje harmoniczne sferyczne (tab. 12.3), charakteryzowane liczbami kwantowymi  $l$  i  $m_l$ . Rozważymy je wkrótce bardziej szczegółowo. Równanie (13.11) nosi nazwę **radialnego równania falowego**. Radialne równanie falowe opisuje ruch cząstki o masie  $\mu$  w jednowymiarowym obszarze, gdzie energia potencjalna wynosi  $V_{ef}$ .

### b) Rozwiązania równania radialnego

Pewne cechy dotyczące kształtów radialnych funkcji falowych możemy przewidzieć na podstawie analizy kształtu  $V_{ef}$ . Pierwszy człon w równaniu (13.12) reprezentuje kulombowską energię potencjalną elektronu w polu jądra. Drugi człon przedstawia siłę odśrodkową związaną z momentem pędu elektronu wokół jądra. Dla  $l = 0$  elektron ma zerowy moment pędu i potencjał efektywny jest potencjałem czysto kulombowskim, przyciągającym dla wszystkich odległości (rys. 13.4). Gdy  $l \neq 0$ , człon odśrodkowy daje składową dodatnią do efektywnej energii potencjalnej. Jeśli elektron znajduje się blisko jądra ( $r \approx 0$ ), człon odpychający proporcjonalny do  $1/r^2$  przeważa nad przyciągającą składową kulombowską, proporcjonalną do  $1/r$ , dając efektywne odpychanie elektronu od jądra. Dwie efektywne energie potencjalne, jedna dla  $l = 0$  i druga dla  $l \neq 0$ , w pobliżu jądra są jakościowo bardzo różne, jednakże są one podobne dla dużych odległości, ponieważ przyczynek odśrodkowy maleje z odległością szybciej niż człon kulombowski. Możemy więc oczekiwać, że rozwiązania dla  $l = 0$  i  $l \neq 0$  będą różnić się całkowicie w pobliżu jądra, lecz będą podobne na dużych odległościach od jądra.

Nie będziemy tutaj podawać technicznych etapów rozwiązywania równania radialnego (patrz literatura uzupełniająca). Wystarczy nam stwierdzenie, że dopuszczalne rozwiązania otrzymujemy jedynie dla całkowitych wartości liczby kwantowej  $n$ , a dopuszczalne energie są dane równaniem

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (13.13)$$

z  $n = 1, 2, \dots$

Radialne równanie falowe zależy od  $l$ , a radialne funkcje falowe są zależne od  $n$  i  $l$  (lecz nie od  $m_l$ ). Mają one postać

$$R(r) = (\text{wielomian } r) \cdot (\text{malejąca funkcja wykładnicza } r) \quad (13.14)$$

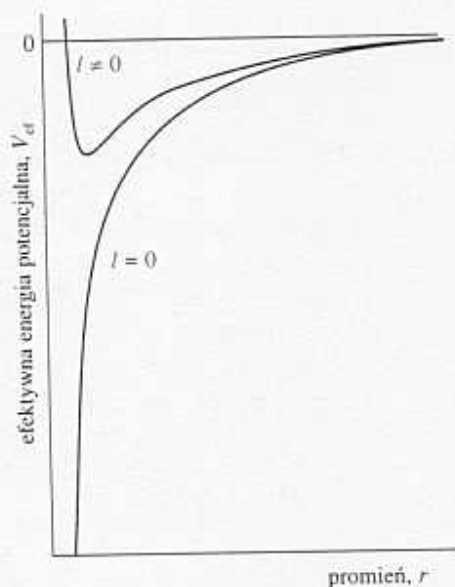
Funkcje te można zapisać najprościej, korzystając z wielkości bezwymiarowej  $\rho$  (ro), gdzie

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (13.15)$$

**Promień Bohra**  $a_0$  ma wartość 52,9177 pm i został tak nazwany, ponieważ taka sama wartość występowała w modelu Bohra atomu wodoru jako promień orbity elektronu o najniższej energii. Dokładniej biorąc, radialne funkcje falowe elektronu o liczbach kwantowych  $n$  i  $l$  są funkcjami (rzeczywistymi)

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n-l} e^{-\rho/2n} \quad (13.16)$$

gdzie  $L$  jest wielomianem  $\rho$  noszącym nazwę **stowarzyszonego wielomianu Laguerre'a**. Wyrażenia dla niektórych radialnych funkcji falowych podano w tabeli 13.1, a ich wygląd zilustrowano na rysunku 13.5. Zauważmy, że ze względu na proporcjonalność  $R$  do  $\rho^l$  wszystkie radialne funkcje falowe są równe zero w położeniu jądra, z wyjątkiem gdy  $l = 0$ .

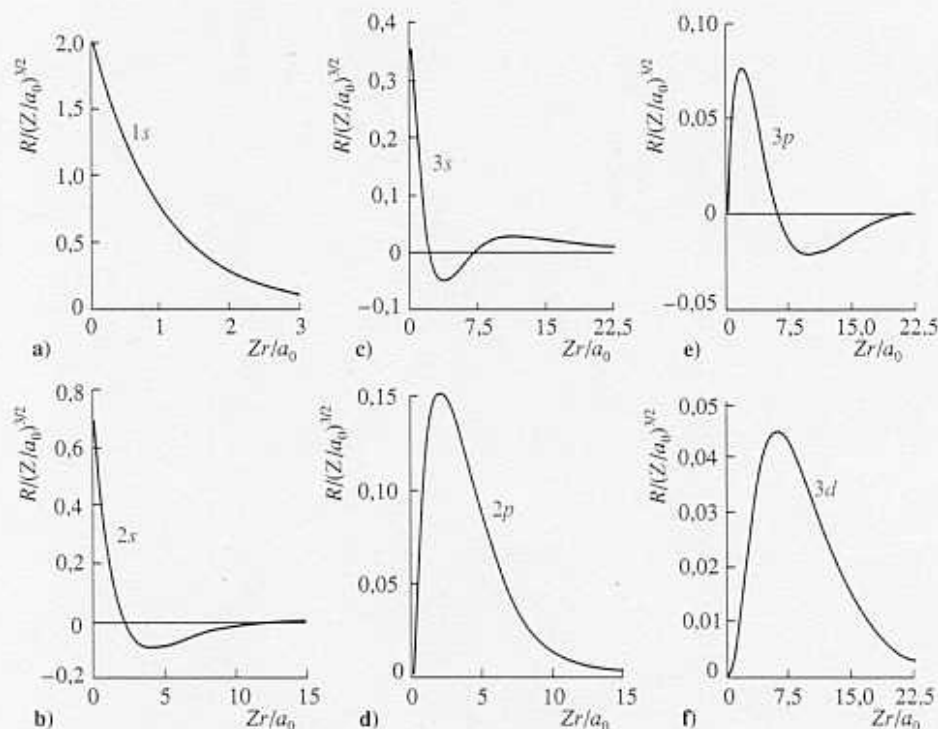


13.4 Efektywna energia potencjalna elektronu w atomie wodoru. Gdy elektron ma zerowy orbitalny moment pędu, efektywna energia potencjalna jest równa kulombowskiej energii potencjalnej. Gdy elektron ma niezerowy orbitalny moment pędu, efekt odśrodkowy powoduje wzrost składowej dodatniej, która jest bardzo duża w pobliżu jądra. Możemy oczekiwać, iż funkcje falowe  $l = 0$  i  $l \neq 0$  będą różnić się bardzo w pobliżu jądra

Tabela 13.1 Radialne funkcje falowe atomu wodoropodobnego

Orbital	$n$	$l$	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2(2)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \frac{1}{2}\rho)e^{-\rho/4}$
2p	2	1	$\frac{1}{4(6)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/4}$
3s	3	0	$\frac{1}{9(3)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 2\rho + \frac{1}{9}\rho^2)e^{-\rho/6}$
3p	3	1	$\frac{1}{27(6)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \frac{1}{3}\rho)\rho e^{-\rho/6}$
3d	3	2	$\frac{1}{81(30)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/6}$

Pełna funkcja falowa ma postać  $\psi = RY$ , gdzie  $Y$  podano w tabeli 12.3. W tabeli  $\rho = 2Zr/a_0$ .



13.5 Radialne funkcje falowe kilku pierwszych stanów atomów wodoropodobnych o liczbie atomowej  $Z$ . Zauważmy, że orbitale  $s$  mają niezerową i skończoną wartość w położeniu jądra. Skale poziome są różne dla każdego przypadku; orbitale o dużych głównych liczbach kwantowych są względnie oddalone od jądra

### Przykład objaśniający

Aby obliczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu 1s na jądrze, kładziemy  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  i obliczamy  $\psi$  dla  $r = 0$

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0)Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

Gęstość prawdopodobieństwa wynosi więc

$$\psi_{1,0,0}^2(0, \theta, \phi) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

Podstawiając  $Z = 1$ , otrzymujemy  $2,15 \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ .

**Zadanie 13.2** Oblicz gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w położeniu jądra atomowego dla elektronu  $2s$ .

$$[(Z/a_0)^3/8\pi]$$

## 13.2 Orbitale atomowe i ich energie

Orbital atomowy jest jednoelektronową funkcją falową elektronu w atomie. Każdy wodoropodobny orbital atomowy jest określony trzema liczbami kwantowymi  $n$ ,  $l$ , i  $m_l$  (tab. 13.2). Gdy elektron jest opisany jedną z funkcji falowych, mówimy, że „zajmuje” on ten orbital. Możemy również powiedzieć, że elektron jest w stanie  $|n, l, m_l\rangle$ . Zatem elektron opisany funkcją falową  $\psi_{1,0,0}$  i w stanie  $|1, 0, 0\rangle$  zajmuje orbital o  $n = 1$ ,  $l = 0$  i  $m_l = 0$ .

**Tabela 13.2** Atomy wodoropodobne

Funkcje falowe atomów wodoropodobnych zależą od trzech liczb kwantowych:

głównej liczby kwantowej,  $n = 1, 2, 3, \dots$

orbitalnej (pobocznej) liczby kwantowej  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

magnetycznej liczby kwantowej  $m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$

Energia zależy od  $n$

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}_{\text{atom}}}{n^2} \quad hc\mathcal{R}_{\text{atom}} = \frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$$

Wartość orbitalnego momentu pędu elektronu wynosi  $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ , natomiast jego składowej względem dowolnej osi  $m_l\hbar$ . Każdy poziom energetyczny jest  $n^2$ -krotnie zdegenerowany.

Funkcje falowe są iloczynami części radialnych i kątowych

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$$

Kątowe funkcje falowe  $Y$  są sferycznymi funkcjami harmonicznymi (tab. 12.3), a radialne funkcje falowe  $R$  są znormalizowanymi stowarzyszonymi wielomianami Laguerre'a pomnożonymi przez czynnik eksponencjalny (tab. 13.1). Reguły wyboru dla przejść spektralnych

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \Delta n \text{ dowolne} \quad \Delta l = \pm 1$$

Liczba kwantowa  $n$  nosi nazwę **głównej liczby kwantowej**; przyjmuje ona wartości  $n = 1, 2, 3, \dots$  i wyznacza energię elektronu:

**Elektron na orbitalu o liczbie kwantowej  $n$  ma energię daną wzorem (13.13).**

Dwie następne liczby kwantowe,  $l$  i  $m_l$ , związane są z częścią radialną funkcji falowej i określają moment pędu elektronu wokół jądra:

**Elektron na orbitalu o liczbie kwantowej  $l$  ma moment pędu  $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ , gdzie  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ .**



Elektron na orbitalu o liczbie kwantowej  $m_l$  ma składową z momentu pędu  $m_l \hbar$ , gdzie  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm l$ .

Zauważmy, że wartość głównej liczby kwantowej  $n$  określa maksymalną wartość  $l$ , a ta z kolei określa zakres wartości  $m_l$ .

Aby w pełni określić stan elektronu w atomie wodoropodobnym, musimy określić, jaki orbital zajmuje oraz jaki jest stan jego spinu. W punkcie 12.8 przekonał się, że elektron ma wewnętrzny moment pędu opisany dwiema liczbami kwantowymi  $s$  i  $m_s$  (analogicznymi do  $l$  i  $m_l$ ). Wartość  $s$  dla elektronu jest równa  $\frac{1}{2}$ , tak więc na tym etapie nie musimy się nią zajmować. Natomiast  $m_s$  może być równe albo  $+\frac{1}{2}$ , albo  $-\frac{1}{2}$  i aby stan elektronu w atomie wodoropodobnym był określony, musimy podać jedną z tych wartości. Tak więc, aby określić stan elektronu w atomie wodoropodobnym, musimy podać wartości czterech liczb kwantowych  $n, l, m_l$  i  $m_s$ .

### a) Poziomy energetyczne

Przewidywane równaniem (13.13) poziomy energetyczne przedstawiono na rys. 13.6. Energie, jak również odstępy między sąsiednimi poziomami są proporcjonalne do  $Z^2$ , tak więc dla  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$ ) poziomy są czterokrotnie bardziej odległe (a ich energie leżą czterokrotnie niżej) niż dla atomu wodoru. Wszystkie energie dane równaniem (13.13) są ujemne. Dotyczą one **stanów związanych** atomu, w których energia atomu jest niższa od energii jądra i spoczywającego w nieskończoności elektronu. Są również dopuszczalne rozwiązania równania Schrödingera dla energii dodatnich. Rozwiązania te odpowiadają **stanom niezwiązanym** elektronu, stanom, do których wzbudzany jest elektron po wybicciu z atomu w procesie wysokoenergetycznego zderzenia z atomem lub fotonem. Energie niezwiązanego elektronu nie są kwantowane i tworzą **kontinuum stanów** atomu.

Równanie (13.13) jest zgodne z wynikami spektroskopowymi podsumowanymi równaniem (13.1), możemy więc określić stałą Rydberga dla wodoru ( $Z = 1$ ), kładąc

$$hc\mathcal{R}_H = \frac{\mu_H e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad [13.17]$$

gdzie  $\mu_H$  jest masą zredukowaną wodoru. **Stała Rydberga**  $\mathcal{R}$  zdefiniowana jest za pomocą takiego samego wyrażenia, lecz przy zastąpieniu  $\mu$  masą elektronu,  $m_e$

$$\mathcal{R}_H = \frac{\mu_H}{m_e} \mathcal{R} \quad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \quad [13.18]$$

Podstawienie wartości stałych fundamentalnych do wyrażenia na  $\mathcal{R}_H$  daje prawie dokładnie wartość stałej otrzymaną z doświadczenia. Rozbieżności wynikają z zaniedbania poprawek relatywistycznych, których nie zawiera równanie Schrödingera.

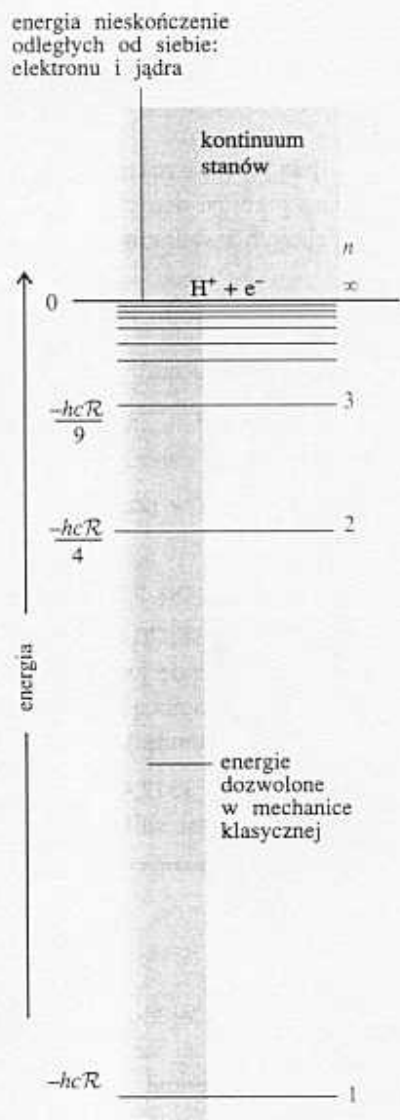
### b) Energie jonizacji

**Energia jonizacji**  $I$  pierwiastka jest najmniejszą energią potrzebną do usunięcia elektronu ze **stanu podstawowego**, stanu o najniższej energii jednego z atomów tego pierwiastka. Stan podstawowy atomu wodoru jest stanem o  $n = 1$  i o energii

$$E_1 = -hc\mathcal{R}_H$$

Atom zostaje zjonizowany, gdy elektron wzbudzamy do poziomu odpowiadającego  $n = \infty$  (patrz rys. 13.6). Stąd konieczna do jonizacji energia wynosi

$$I = hc\mathcal{R}_H \quad [13.19]$$



13.6 Poziomy energetyczne atomu wodoru. Wartości podane są względem energii protonu i nieskończenie odległego od niego elektronu

Wartość  $I$  wynosi 2,179 aJ (a od atto, mnożnika oznaczającego  $10^{-18}$ ), co odpowiada 13,60 eV.

### Przykład 13.1 Spektroskopowy pomiar energii jonizacji

Widmo atomowego wodoru zawiera linie przy 82 259, 97 492, 102 824, 105 292, 106 632, 107 440  $\text{cm}^{-1}$ . Wyznacz: a) energię jonizacji najniższego stanu, b) wartość stałej Rydberga.

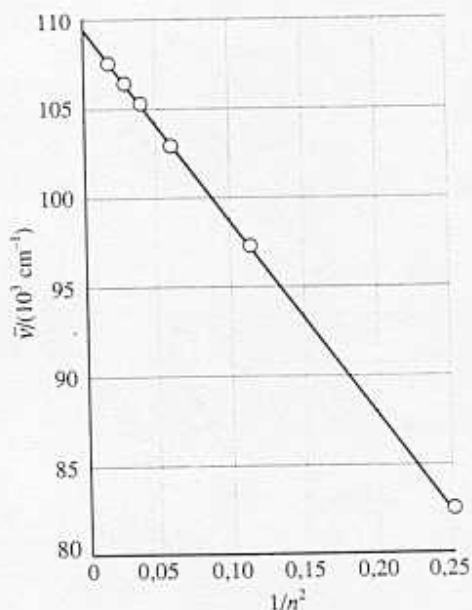
**Metoda** Wyznaczenie energii jonizacji metodą spektroskopową polega na wyznaczeniu granicy ciągu, tzn. liczby falowej, przy której ciąg się urywa, a zaczyna się kontinuum. Jeśli stan górny ma energię  $-hc\mathcal{R}_H/n^2$ , to atom, przechodząc do poziomu  $E_{\text{dolny}}$ , emituje foton o liczbie falowej

$$\tilde{\nu} = -\frac{\mathcal{R}_H}{n^2} - E_{\text{dolny}}/hc$$

Ponieważ  $I = -E_{\text{dolny}}$  mamy

$$\tilde{\nu} = I/hc - \frac{\mathcal{R}_H}{n^2}$$

Wykres liczby falowej przejścia od  $1/n^2$  powinien być linią prostą o nachyleniu  $-\mathcal{R}_H$  i odciętej  $I/hc$ . Aby otrzymać charakterystyki dotyczące precyzji danych, skorzystaj z komputera (lub kalkulatora), stosując metodę najmniejszych kwadratów do wyznaczenia stałych.



13.7 Wykres danych z przykładu 13.1 służący do określenia energii jonizacji danego atomu (w tym wypadku H)

**Odpowiedź** Na rysunku 13.7 wykreślono liczby falowe względem  $1/n^2$ . Odcięta (otrzymana metodą najmniejszych kwadratów) leży przy 109 679  $\text{cm}^{-1}$ , dając wartość energii jonizacji 2,1788 aJ (1312,1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Nachylenie prostej w obecnym przypadku jest identyczne,  $\mathcal{R}_H = 109 679 \text{ cm}^{-1}$ .

**Komentarz** Podobna procedura ekstrapolacyjna może być użyta w przypadku atomów wieloelektronowych (patrz p. 13.6).

**Zadanie 13.3** Widmo deuteru atomowego zawiera linie przy 15 238, 20 571, 23 039, 24 380  $\text{cm}^{-1}$ . Wyznacz: a) energię jonizacji stanu niższego, b) energię jonizacji stanu podstawowego, c) masę deuteronu (wyrażając stałą Rydberga za pomocą masy zredukowanej elektronu i deuteronu i rozwiązując względem masy deuteronu).

- [a) 328,1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , b) 1312,4  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
c)  $2,8 \cdot 10^{-27}$  kg, wynik silnie zależny od  $\mathcal{R}_D$ ]

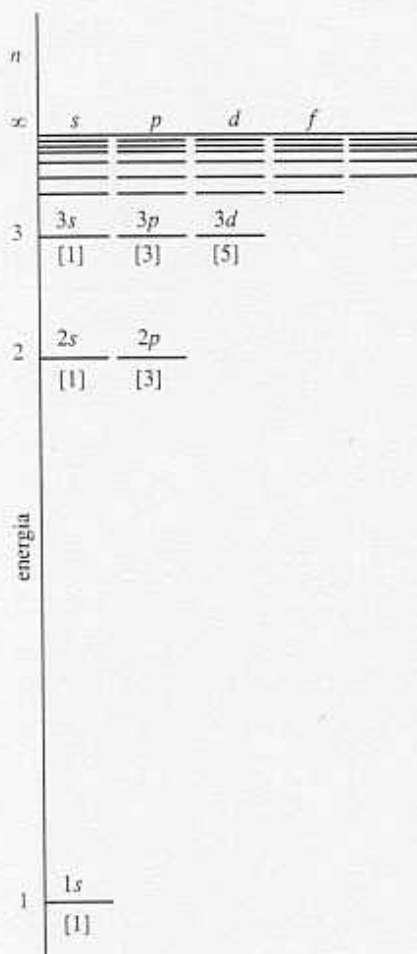
### c) Powłoki i podpowłoki

Wszystkie orbitale o danej wartości  $n$  tworzą **powłokę** w atomie. W atomach wodoropodobnych wszystkie orbitale o danym  $n$ , a więc należące do tej samej powłoki, mają tę samą energię. Zwyczajowo znaczy się kolejne powłoki literami

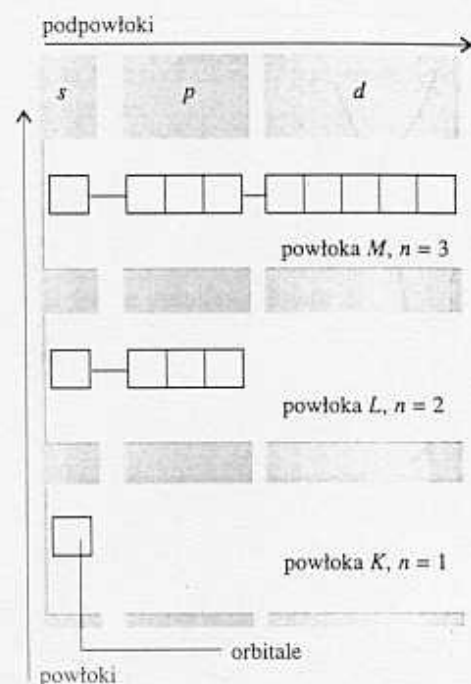
$$\begin{array}{ccccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ & K & L & M & N & \dots \end{array}$$

Orbitale powłoki z  $n = 2$  tworzą powłokę  $L$  atomu itd.

Orbitale o takiej samej wartości  $n$ , lecz różniące się wartością  $l$ , tworzą **podpowłoki** w obrębie powłoki. Podpowłoki zazwyczaj oznaczamy literami



13.8 Diagram poziomów energetycznych atomu wodoru, pokazujący podpowłoki oraz (w nawiasach kwadratowych) liczbę orbitali w każdej z podpowłok. W atomach wodoropodobnych wszystkie orbitale danej powłoki mają taką samą energię

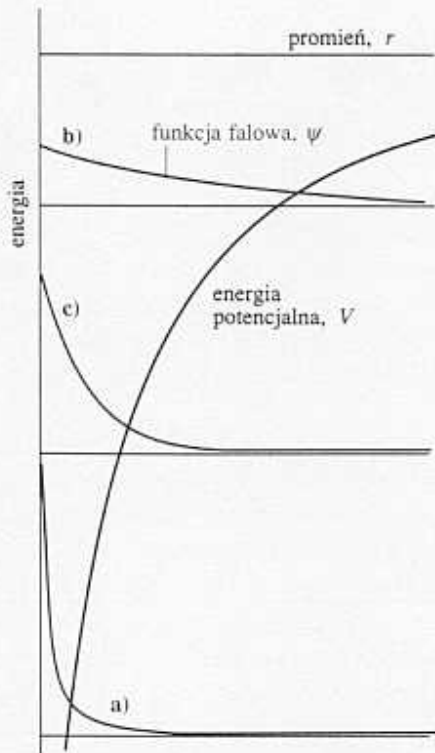


13.9 Układ orbitali w podpowłokach (zadanych liczbą  $l$ ) i powłokach (zadanych liczbą  $n$ )

$$\begin{array}{cccccccc}
 l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\
 & s & p & d & f & g & h & i & \dots
 \end{array}$$

Litery występują dalej alfabetycznie ( $j$  nie jest używane). Na rysunku 13.8, podobnym do rysunku 13.6, zaznaczono podpowłoki. Ponieważ  $l$  może się zmieniać od 0 do  $n - 1$ , przyjmując w sumie  $n$  wartości, więc mamy  $n$  podpowłok w obrębie powłoki o głównej liczbie kwantowej  $n$ . Z tego powodu, gdy  $n = 1$ , mamy tylko jedną podpowłokę  $l = 0$ . Gdy  $n = 2$ , mamy dwie podpowłoki, podpowłokę  $2s$  ( $l = 0$ ) i podpowłokę  $2p$  ( $l = 1$ ). Gdy  $n = 3$ , występuje tylko jedna podpowłoka odpowiadająca  $l = 0$  i podpowłoka ta zawiera tylko jeden orbital o  $m_l = 0$  (jedyna dopuszczalna wartość  $m_l$ ).

Gdy  $n = 2$ , są cztery orbitale, jeden w podpowłoczce  $s$  o  $l = 0$  i  $m_l = 0$  oraz trzy orbitale w podpowłoczce  $l = 1$  o  $m_l = +1, 0, -1$ . Gdy  $n = 3$ , występuje dziewięć orbitali (jeden o  $l = 0$ , trzy o  $l = 1$  i pięć o  $l = 2$ ). Uporządkowanie orbitali w powłokach podsumowano na rys. 13.9. Ogólnie liczba orbitali w powłoczce o głównej liczbie kwantowej  $n$  wynosi  $n^2$ , tak więc każda powłoka w atomie wodoropodobnym jest  $n^2$ -krotnie zdegenerowana.



13.10 Kompromis pomiędzy energią kinetyczną i potencjalną decydujący o strukturze stanu podstawowego wodoru (i podobnych atomów). a) Orbital zlokalizowany o stromej krzywiźnie ma dużą średnią energię kinetyczną, lecz małą średnią energię potencjalną. b) Średnia energia kinetyczna jest mała, ale energia potencjalna nie jest zbyt korzystna. c) Kompromis pomiędzy pośrednią energią kinetyczną i średnio korzystną energią potencjalną

#### d) Orbitale s

Orbitalem obsadzonym w stanie podstawowym jest orbital o  $n = 1$  (a stąd  $l = 0$  i  $m_l = 0$  są jedynymi dopuszczalnymi liczbami kwantowymi, gdy  $n = 1$ ). Korzystając z tabeli 13.1, możemy napisać (dla  $Z = 1$ )

$$\psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0} \quad (13.20)$$

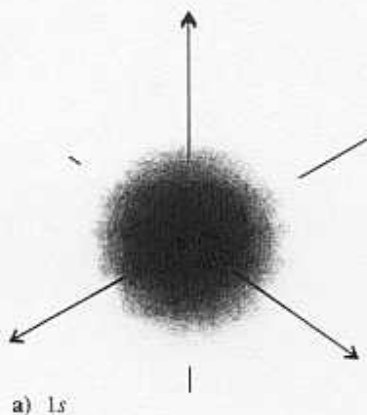
Funkcja ta jest niezależna od kąta, ma taką samą wartość we wszystkich punktach o stałym promieniu, co oznacza, że orbital  $1s$  jest sferycznie symetryczny. Funkcja falowa maleje wykładniczo od maksymalnej wartości  $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$  na jądrze (przy  $r = 0$ ). Oznacza to, że najbardziej prawdopodobnym punktem znalezienia elektronu jest położenie samego jądra.

Możemy zrozumieć ogólną postać funkcji falowej stanu podstawowego, analizując udziały energii potencjalnej i kinetycznej w całkowitej energii atomu. Im bliżej, w sensie średniej, znajduje się elektron od jądra, tym niższa jest jego energia potencjalna. Zależność ta sugeruje, że najniższą energię potencjalną otrzymalibyśmy dla zlokalizowanej funkcji falowej mającej dużą amplitudę na jądrze i zerującą się poza tym obszarem (rys. 13.10). Jednak taki kształt funkcji implikuje dużą energię kinetyczną, ponieważ funkcji o tej postaci odpowiada bardzo duża średnia krzywizna. Elektron może mieć małą energię kinetyczną, gdy funkcja falowa ma małą średnią krzywiznę. Taka funkcja falowa jednak rozprzestrzeni się na duże odległości od jądra i średnia energia potencjalna elektronu jest duża. Funkcja falowa stanu podstawowego jest kompromisem między tymi dwiema skrajnościami: funkcja falowa rozprzestrzeni się poza jądro (energia potencjalna elektronu jest wyższa niż w rozważanym na początku przypadku) i ma umiarkowanie małą średnią krzywiznę (wartość spodziewana energii kinetycznej nie jest wtedy zbyt mała).

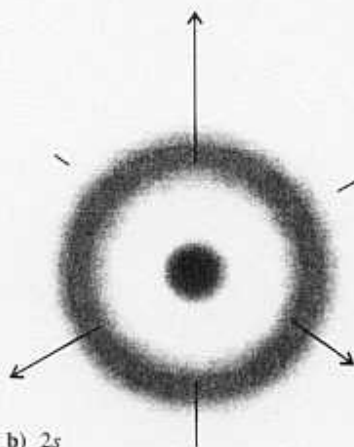
Jeden ze sposobów przedstawienia gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu polega na odwzorowaniu  $|\psi|^2$  za pomocą stopni cieniowania (rys. 13.11). Prostsza procedura polega na przedstawieniu **powierzchni granicznej**, powierzchni obejmującej około 90% prawdopodobieństwa znalezienia elektronu. Dla orbitalu  $1s$  powierzchnia graniczna jest kulą centrowaną na jądrze (rys. 13.12).

Wszystkie orbitale  $s$  są sferycznie symetryczne, różniąc się jedynie liczbą węzłów. Na przykład orbital  $2s$  ma jeden węzeł, tzn. odległość, na której czynnik wielomianowy funkcji falowej (tab. 13.1) równa się zero

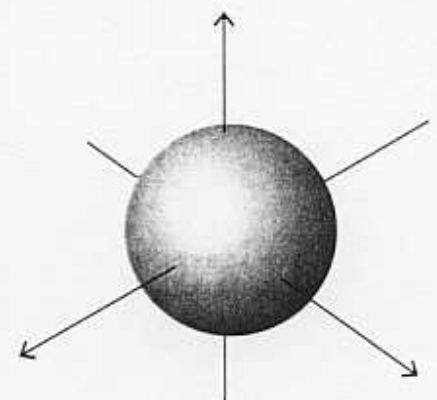
$$2 - \rho/2 = 0 \quad \text{przy} \quad \rho = 4, \quad \text{co odpowiada} \quad r = 2a_0/Z$$



a)  $1s$



b)  $2s$



13.12 Powierzchnia graniczna orbitalu  $s$ , wewnątrz której mamy 90-procentowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu

13.11 Przedstawienie orbitali  $1s$  i  $2s$  atomu wodoru za pomocą ich gęstości elektronowych (zobrazowane gęstością cieniowania)



(pamiętamy, że  $\rho = 2Zr/a_0$ ). Orbital  $2s$  atomu wodoropodobnego o liczbie atomowej  $Z$  ma węzeł przy  $2a_0/Z$  (patrz rys. 13.5). Podobnie orbital  $3s$  ma dwa węzły, które znajdujemy, rozwiązując równanie

$$6 - 2\rho + \left(\frac{1}{3}\rho\right)^2 = 0$$

Jeden węzeł występuje przy  $1,90a_0/Z$ , a drugi przy  $7,10a_0/Z$  (patrz rys. 13.5).

Ze wzrostem  $n$  rosną energie orbitali  $s$  (elektrony są coraz słabiej wiązane), ponieważ zwiększa się średnia odległość elektronu od jądra. Na podstawie twierdzenia wirialnego z  $b = -1$  (p. 12.5b, równ. (12.45)),  $\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$ , tak więc chociaż ze wzrostem  $n$  maleje średnia energia kinetyczna, to energia całkowita jest równa  $\frac{1}{2}\langle V \rangle$ . Energia ta ze wzrostem  $n$  staje się coraz mniej ujemna.

### Przykład 13.2 Obliczanie średniego promienia orbitalu

Korzystając z orbitali wodoropodobnych, oblicz średni promień orbitalu  $1s$ .

**Metoda** Średni promień jest wartością spodziewaną

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau$$

Musimy zatem obliczyć całkę, korzystając z funkcji falowych podanych w tabeli 13.1 oraz  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ . Części kątowe funkcji falowej są unormowane, tzn., że

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

Przebieg całki po  $r$  podana została w przykładzie 11.6.

**Odpowiedź** Korzystając z funkcji falowych zapisanych w postaci  $\psi = RY$ , po całkowaniu otrzymujemy

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr$$

Dla orbitalu  $1s$

$$R_{1,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

stąd

$$\langle r \rangle = \left( \frac{4Z}{a_0^3} \right) \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

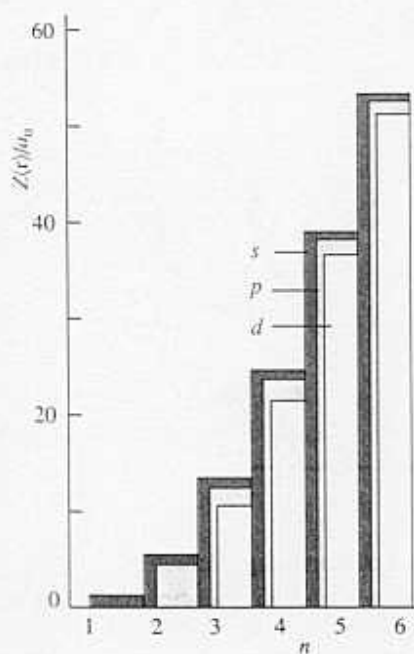
**Komentarz** Ogólne wyrażenie na średni promień orbitalu o liczbach kwantowych  $l$  i  $n$  ma postać

$$\langle r \rangle_{n,l} = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} \frac{a_0}{Z}$$

Zależność od  $n$  i  $l$  przedstawiono na rys. 13.13. Zauważmy, że dla zadanej głównej liczby kwantowej  $n$  średni promień maleje, gdy rośnie  $l$ .

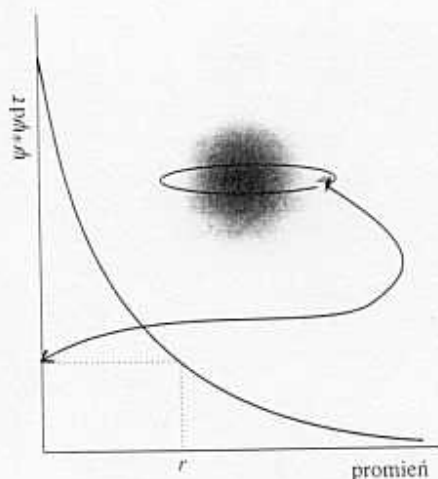
**Zadanie 13.4** Oblicz średni promień a) orbitalu  $3s$  drogą całkowania oraz b) orbitalu  $3p$ , korzystając ze wzoru ogólnego.

[a)  $27a_0/2Z$ , b)  $25a_0/2Z$ ]

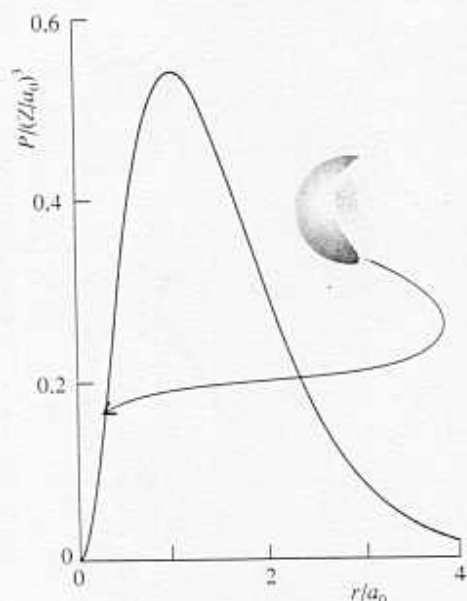


13.13 Zależność średniego promienia atomu wodoropodobnego od liczb kwantowych — głównej i orbitalnej. Zauważmy, że średni promień wzrasta w kolejności  $d < p < s$  dla danej wartości  $n$





13.14 Próbник (o stałym elemencie objętości) wykrywający elektron daje najwyższy odczyt w położeniu jądra, a mniejszy gdziekolwiek poza nim. Ten sam odczyt otrzymuje się w dowolnym miejscu na okręgu o ustalonym promieniu. Orbital  $s$  ma symetrię sferyczną



13.15 Funkcja rozkładu radialnego  $P$  określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek wewnątrz powłoki o promieniu  $r$ . Dla elektronu  $1s$  wodoru  $P$  jest największe, kiedy promień  $r$  jest równy promieniowi Bohra  $a_0$ . Wartość  $P$  odpowiada odczytowi, jaki dałby detektor elektronów w kształcie kulistej powłoki o stałej grubości i zmiennym promieniu

### e) Radialne funkcje rozkładu

Za pośrednictwem  $|\psi|^2$  funkcja falowa informuje nas o prawdopodobieństwie znalezienia elektronu w dowolnym obszarze. Możemy wyobrazić sobie próbnik o objętości  $d\tau$ , czuły na obecność elektronów, poruszający się dookoła w pobliżu jądra atomu wodoru. Ponieważ gęstość prawdopodobieństwa w stanie podstawowym jest określona wyrażeniem

$$|\psi|^2 \propto e^{-2Zr/a_0}$$

więc odczyty z detektora maleją wykładniczo, gdy próbnik oddala się wzdłuż promienia, a pozostają stałe przy ruchu kołowym próbniaka z zachowaniem stałości promienia (rys. 13.14).

Rozważmy teraz prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w *dowolnym położeniu* w sferycznej powłoce o grubości  $dr$  i promieniu  $r$ . Elementem czynnym próbniaka jest teraz objętość powłoki  $2\pi r^2 dr$  (rys. 13.15). Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu pomiędzy wewnętrzną i zewnętrzną powierzchnią powłoki jest równe gęstości prawdopodobieństwa dla odległości  $r$  mnożonej przez objętość próbniaka, czyli  $|\psi|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$ . Wyrażenie to ma postać  $P(r) dr$ , gdzie

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2 \quad (13.21)$$

Wyrażenie to jest prawdziwe dla orbitali o symetrii sferycznej. W przypadku innych orbitali powinniśmy skorzystać z ogólniejszego wzoru

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad (13.22)$$

w którym  $R(r)$  jest radialną funkcją falową danego orbitalu.

### Uzasadnienie 13.3

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w elemencie objętości  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ , gdy jego funkcja falowa ma postać  $\psi = RY$ , wynosi  $|RY|^2 d\tau$ . Całkowite prawdopodobieństwo znalezienia elektronu pod dowolnym kątem przy stałym promieniu jest całką  $|RY|^2 d\tau$  po powierzchni kuli o promieniu  $r$ . Zapisujemy je jako  $P(r) dr$ , stąd

$$\begin{aligned} P(r) dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R(r)^2 |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\ &= r^2 R(r)^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = r^2 R(r)^2 dr \end{aligned}$$

Ostatnia równość wynika z faktu unormowania funkcji sferycznych (patrz przykład 13.2). Otrzymujemy więc  $P(r) = r^2 R(r)^2$ , jak podano w tekście.

**Radialna funkcja rozkładu.**  $P(r)$ , określa gęstość prawdopodobieństwa w tym sensie, że po pomnożeniu jej przez  $dr$  daje prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek w powłoce o promieniu  $r$  i grubości  $dr$ . Dla orbitalu  $1s$

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0} \quad (13.23)$$

Ponieważ  $r^2$  rośnie od zera w położeniu jądra, a człon wykładniczy maleje do zera w nieskończoności, więc  $P(0) = 0$ ,  $P(r) \rightarrow 0$ , gdy  $r \rightarrow \infty$ , przechodząc przez

maksimum na pośrednich odległościach (patrz rys. 13.15). Maksimum  $P(r)$ , które można znaleźć metodą różniczkowania, wyznacza **promień najbardziej prawdopodobny** znalezienia elektronu. Dla orbitalu  $1s$  atomu wodoru mamy  $r = a_0$ , czyli promień Bohra. Wykonując podobne obliczenia dla funkcji rozkładu radialnego orbitalu  $2s$  wodoru, otrzymamy, że jego promień najbardziej prawdopodobny wynosi  $5,2a_0 = 275$  pm. Większa wartość odzwierciedla rozszerzanie się atomu w miarę wzrostu jego energii.

### Przykład 13.3 Obliczanie promienia najbardziej prawdopodobnego

Oblicz promień najbardziej prawdopodobny,  $r^*$ , znalezienia elektronu na orbitalu  $1s$  atomu wodoropodobnego o liczbie atomowej  $Z$  i zestaw wartości dla jednoelektronowych indywiduów chemicznych od H do  $\text{Ne}^{9+}$ .

**Metoda** Znajdziemy promień, przy którym radialna funkcja rozkładu orbitalu  $1s$  atomu wodoropodobnego ma maksimum, rozwiązując równanie  $dP/dr = 0$ .

**Odpowiedź** Radialna funkcja rozkładu jest dana równaniem (13.23). Otrzymujemy stąd, że

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( 2r - \frac{2Zr^2}{a_0} \right) e^{-2Zr/a_0} = 0$$

na odległości  $r = r^*$ . Dlatego

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Następnie, korzystając z  $a_0 = 52,9$  pm, otrzymamy

	H	He <sup>+</sup>	Li <sup>2+</sup>	Be <sup>3+</sup>	B <sup>4+</sup>	C <sup>5+</sup>	N <sup>6+</sup>	O <sup>7+</sup>	F <sup>8+</sup>	Ne <sup>9+</sup>
$r^*/\text{pm}$	52,9	26,5	17,6	13,2	10,6	8,82	7,56	6,614	5,88	5,29

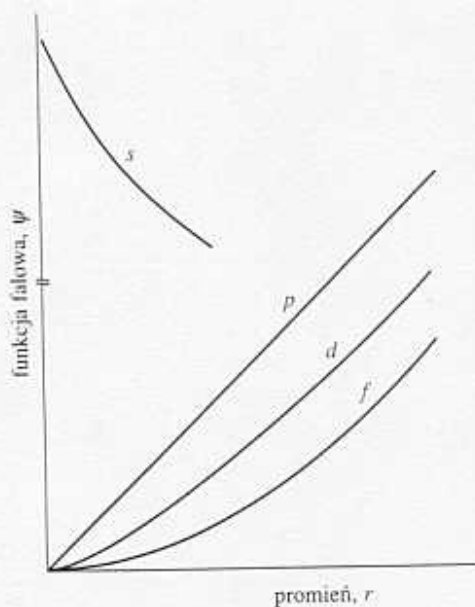
**Komentarz** Zauważ, że orbital  $1s$  ze wzrostem ładunku jądra przyciągany jest w jego kierunku. Dla uranu promień najbardziej prawdopodobny wynosi zaledwie 0,58 pm, prawie 100 razy mniej niż dla wodoru. (W skali, gdzie  $r^* = 10$  cm dla H,  $r^* = 1$  mm dla U). W tych warunkach elektron podlega silnym przyspieszeniom i ważne są efekty relatywistyczne.

**Zadanie 13.5** Znajdź najbardziej prawdopodobną odległość od jądra dla elektronu  $2s$  w atomie wodoropodobnym.

$$[(3 + \sqrt{5})a_0/Z]$$

### f) Orbitale $p$

Elektron  $p$  ma niezerowy moment pędu (jego dokładna wartość wynosi  $2^{1/2}\hbar$ ). Moment pędu ma zasadniczy wpływ na kształt funkcji falowej w pobliżu jądra atomowego, orbitale  $p$  mają zerową amplitudę przy  $r = 0$ . Tę różnicę w porównaniu z orbitalami  $s$  można zrozumieć na podstawie praw mechaniki klasycznej, rozważając efekt odśrodkowy momentu pędu, który usiłuje odsunąć elektron od jądra. Tego można się również spodziewać, biorąc pod uwagę potencjał efektywny, pokazany na rys. 13.4, który rośnie do nieskończoności dla  $r \rightarrow 0$ , wykluczając niezerowe wartości funkcji falowej na jądrze. Taki sam efekt odśrodkowy pojawia się dla wszystkich or-



13.16 W pobliżu jądra orbitale  $p$  są proporcjonalne do  $r$ , orbitale  $d$  są proporcjonalne do  $r^2$ , a orbitale  $f$  są proporcjonalne do  $r^3$ . W miarę wzrostu  $l$  elektrony są stopniowo wykluczane z sąsiedztwa jądra. Orbital  $s$  ma skończoną, niezerową wartość w położeniu jądra

bitali o  $l > 0$  (np. orbitale  $d$  i  $f$ ). Dokładniej biorąc, na podstawie równania (13.16) stwierdzamy, że w pobliżu jądra funkcja falowa jest proporcjonalna do  $r^l$ . W ten sposób funkcje falowe  $p$  są proporcjonalne do  $r$ , funkcje falowe  $d$  do  $r^2$  i tak dalej (rys. 13.16). Wzrastającą silną zależność od  $r$  przy wzroście  $l$  można interpretować klasycznie jako wynik rosnącego efektu odśrodkowego związanego z momentem pędu. Jak poprzednio zauważyliśmy, wszystkie orbitale o  $l > 0$  mają zerową amplitudę na jądrze, stąd zerowe prawdopodobieństwo znalezienia tam elektronu.

Trzy orbitale  $2p$ , gdy  $l = 1$ , charakteryzują się trzema różnymi wartościami  $m_l$ . Ponieważ liczba kwantowa  $m_l$  informuje nas o momencie pędu wokół wyróżnionej osi, trzy różne wartości  $m_l$  określają orbitale, w których elektron ma różne momenty pędu wokół wyróżnionej osi  $z$ , lecz taką samą wartość momentu pędu ( $l$  jest takie samo dla wszystkich trzech składowych). Na przykład orbital o  $m_l = 0$  ma zerowy moment pędu wokół osi  $z$ . Jego zależność kątową określa  $\cos \theta$ , tak że gęstość prawdopodobieństwa proporcjonalna do  $\cos^2 \theta$  ma maksymalną wartość po obu stronach jądra wzdłuż osi  $z$  (dla  $\theta = 0; 180^\circ$ ).

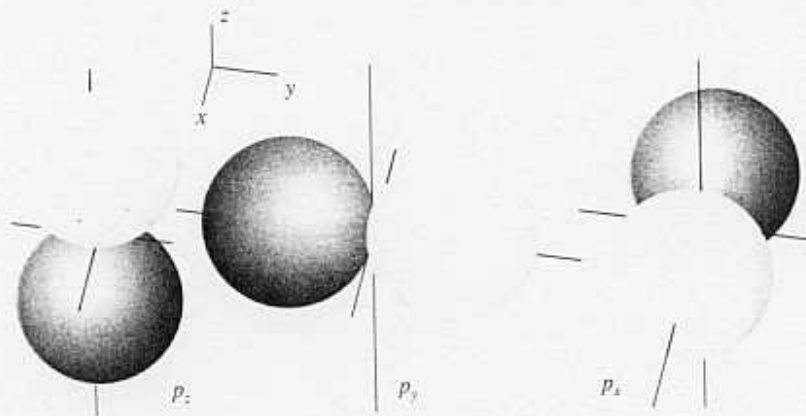
Funkcja falowa orbitalu  $2p$  dla  $m_l = 0$  ma postać

$$p_0 = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \cos \theta e^{-Zr/2a_0} = r \cos \theta f(r)$$

gdzie  $f(r)$  zależy tylko od  $r$ . Ponieważ we współrzędnych sferycznych  $z = r \cos \theta$ , funkcję możemy zapisać również jako

$$p_z = z f(r) \quad (13.24)$$

Wszystkie orbitale  $p$  o  $m_l = 0$  są funkcjami falowymi o tej postaci niezależnie od wartości  $n$ . Od tego sposobu zapisu orbitalu pochodzi nazwa „orbital  $p_z$ ”; jego powierzchnię graniczną pokazano na rys. 13.17. Funkcja falowa jest równa zero w całej płaszczyźnie  $xy$ , gdy  $z = 0$ . Płaszczyzna  $xy$  jest **płaszczyzną węzłową** orbitalu; funkcja falowa zmienia znak przy przejściu z jednej strony płaszczyzny na drugą.



13.17 Powierzchnie graniczne orbitali  $p$ . Płaszczyzna węzłowa przechodzi przez jądro i oddziela od siebie dwa płaty każdego orbitalu. Ciemne i jasne płaszczyzny oznaczają obszary o przeciwnych znakach funkcji falowej

Funkcje falowe orbitali  $2p$  o  $m_l = \pm 1$  mają następującą postać:

$$\begin{aligned} p_{\pm 1} &= R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ &= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{\pm i\phi} f(r) \end{aligned}$$

Funkcje te mają niezerowy moment pędu wokół osi  $z$ ; jak przekonaliśmy się (w p. 12.6b) funkcje falowe charakteryzujące się taką zależnością od  $\phi$  odpowiadają

cząstce o momencie pędu wokół osi  $z$  zgodnym albo przeciwnym do ruchu wskazówek zegara.  $e^{+i\phi}$  odpowiada obrotowi zgodnemu z ruchem wskazówek zegara przy obserwacji od dołu, a  $e^{-i\phi}$  odpowiada obrotowi przeciwnemu do ruchu wskazówek zegara (oglądanemu z tego samego punktu). Mają one zerową amplitudę dla  $\theta = 0^\circ$  i  $180^\circ$  (wzdłuż osi  $z$ ), a maksimum amplitudy przy  $90^\circ$ , w płaszczyźnie  $xy$ . Dla zobrazowania funkcji zazwyczaj bierzemy funkcje rzeczywiste, będące następującymi kombinacjami liniowymi:

$$\begin{aligned} p_x &= -\frac{1}{2^{1/2}}(p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r) \\ p_y &= \frac{i}{2^{1/2}}(p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r) \end{aligned} \quad (13.25)$$

Te kombinacje liniowe są falami stojącymi, nie mającymi wypadkowego momentu pędu wokół osi  $z$ , ponieważ zostały złożone z równych udziałów funkcji o przeciwnych wartościach  $m_l$ . Orbital  $p_x$  ma taki sam kształt jak orbital  $p_z$ , lecz skierowany jest wzdłuż osi  $x$  (patrz rys. 13.17); podobnie orbital  $p_y$  jest skierowany wzdłuż osi  $y$ . Funkcję falową dowolnego orbitalu  $p$  danej powłoki można zapisać jako iloczyn  $x$ ,  $y$  lub  $z$  i tej samej funkcji radialnej (zależnej od wartości  $n$ ).

#### Uzasadnienie 13.4

Uzasadnimy tutaj krok tworzenia kombinacji liniowej zdegenerowanych orbitali w sytuacjach, gdy chcemy wskazać na interesujące nas zagadnienie. Swoboda takiego postępowania wynika stąd, że kiedykolwiek dwie lub więcej funkcji falowych odpowiada tej samej energii, wówczas dowolna ich kombinacja liniowa jest również rozwiązaniem równania Schrödingera.

Założmy, że  $\psi_1$  i  $\psi_2$  są rozwiązaniami równania Schrödingera z energią własną  $E$ ; oznacza to, że

$$H\psi_1 = E\psi_1 \quad H\psi_2 = E\psi_2$$

Z kolei rozważmy kombinację liniową

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

gdzie  $c_1$  i  $c_2$  są dowolnymi współczynnikami. Stąd

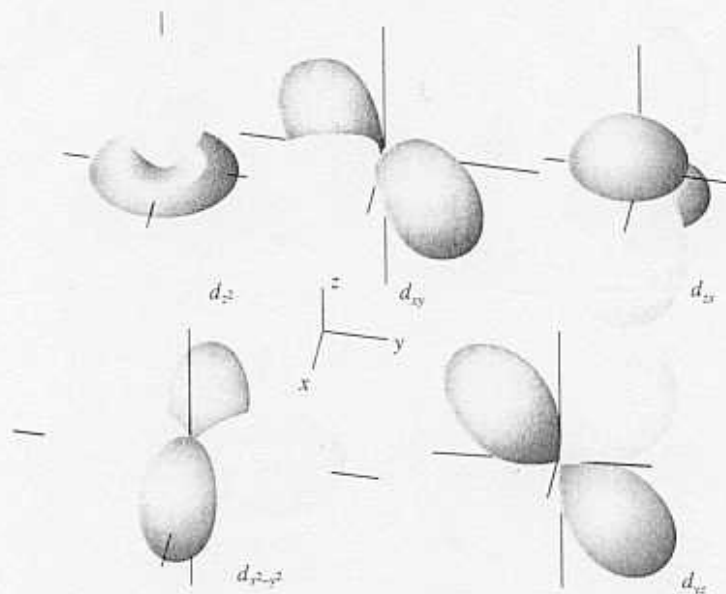
$$\begin{aligned} H\psi &= H(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1H\psi_1 + c_2H\psi_2 \\ &= c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 = E\psi \end{aligned}$$

Kombinacja liniowa jest więc rozwiązaniem odpowiadającym tej samej energii  $E$ .

#### g) Orbitale $d$

Gdy  $n = 3$ , wówczas  $l$  może być równe 0, 1 lub 2. Zatem powłoka ta składa się z jednego orbitalu  $3s$ , trzech orbitali  $3p$  i pięciu orbitali  $3d$ . Pięć orbitali  $d$  ma  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ . Odpowiadają one pięciu różnym wartościom momentu pędu wokół osi  $z$  (lecz tej samej wartości momentu pędu, ponieważ  $l = 2$  w każdym z przypadków). Tak jak dla orbitali  $p$ , orbitale  $d$  o przeciwnych wartościach  $m_l$  (a stąd o przeciwnych kierunkach ruchu rotacyjnego wokół osi  $z$ ) można połączyć parami. Otrzymujemy rzeczywiste fale stojące. Ich powierzchnie graniczne pokazano





13.18 Powierzchnie graniczne orbitali  $d$ . Dwie płaszczyzny węzłowe każdego orbitalu przecinają się na jądrze i oddzielają od siebie płyty orbitalu. Ciemne i jasne płaszczyzny oznaczają obszary o przeciwnych znakach funkcji falowej

na rys. 13.18. Rzeczywiste kombinacje mają następującą postać:

$$\begin{aligned} d_{xy} &= xyf(r) & d_{yz} &= yzf(r) & d_{zx} &= zxf(r) \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{2}(x^2 - y^2)f(r) & d_{z^2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(3z^2 - r^2)f(r) \end{aligned} \quad (13.26)$$

### 13.3 Przejścia spektralne i reguły wyboru

Energie atomów wodoropodobnych dane są równaniem (13.13). Gdy elektron dokonuje **przejścia**, zmiany stanu, z orbitalu o liczbach kwantowych  $n_1, l_1, m_{l1}$  na inny orbital (o niższej energii), o liczbach kwantowych  $n_2, l_2, m_{l2}$ , następuje zmiana energii  $\Delta E$ , która zostaje oddana jako foton promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości  $\nu$  takiej, aby spełniony był warunek częstości Bohra (równ. (13.4)).

Mogłoby się wydawać, że dozwolone są wszystkie możliwe przejścia, a na widmo składają się przejścia elektronu z dowolnego orbitalu początkowego na jakikolwiek orbital końcowy. Tak jednak nie jest, ponieważ foton ma wewnętrzny spinowy moment pędu, odpowiadający  $s = 1$  (p. 12.8). Zmiana momentu pędu elektronu musi zostać skompensowana przez moment pędu, jaki niesie foton. Dlatego elektron na orbitalu  $d$  ( $l = 2$ ) nie może przejść na orbital  $s$  ( $l = 0$ ), ponieważ foton nie może odebrać tak dużego momentu pędu. Podobnie elektron  $s$  nie może dokonać przejścia na inny orbital  $s$ , ponieważ w takim przejściu nie ma zmiany momentu pędu, która równoważyłaby moment pędu unoszony przez foton. Wynika stąd, że niektóre przejścia spektralne są **dozwolone** w tym znaczeniu, że mogą one zachodzić, podczas gdy inne przejścia są **zabronione**.

**Reguła wyboru** jest stwierdzeniem określającym, które przejścia są dozwolone. Otrzymuje się je (dla atomów), znajdując przejścia, dla których zachowany jest moment pędu podczas emisji lub absorpcji fotonu. Reguły wyboru dla atomów wodoropodobnych są następujące:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (13.27)$$

Główna liczba kwantowa  $n$  może się zmieniać o dowolną wartość zgodną z  $\Delta l$  przejścia, ponieważ nie określa ona bezpośrednio momentu pędu.



## Uzasadnienie 13.5

Formalne wyprowadzenie reguł wyboru polega na obliczeniu **dipolowego momentu przejścia**  $\mu_{kp}$  pomiędzy stanami początkowym  $|p\rangle$  i końcowym  $|k\rangle$ , gdzie

$$\mu_{kp} = \langle k | \mu | p \rangle \quad (13.28)$$

a  $\mu$  jest operatorem elektrycznego momentu dipolowego. Dla atomu jednoelektronowego sprowadza się to do mnożenia przez  $-e\mathbf{r}$  ze składowymi  $\mu_x = -ex$ ,  $\mu_y = -ey$  i  $\mu_z = -ez$ . Jeśli dipolowy moment przejścia jest równy zeru, to przejście jest wzbronione. Jeśli jest niezerowy, to przejście jest dozwolone, a jego intensywność jest proporcjonalna do kwadratu modułu dipolowego momentu przejścia. Fizycznie biorąc, dipolowy moment przejścia mierzy „uderzenie” dipolowe, jakie elektron przekazuje lub otrzymuje od pola elektromagnetycznego. Aby obliczyć dipolowy moment przejścia, rozważmy po kolei każdą jego składową, na przykład składową  $z$ -ową

$$\mu_{z, kp} = -e \langle k | z | p \rangle = -e \int \psi_k^* z \psi_p d\tau \quad (13.29)$$

Aby oszacować całkę, zauważmy, korzystając z tabeli 12.3, że  $z = (4\pi/3)^{1/2} r Y_{1,0}$ , więc

$$\begin{aligned} \int \psi_k^* z \psi_p d\tau &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty R_{n_k, l_k}^* r R_{n_p, l_p} r^2 dr \\ &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_k, m_{l_k}}^*(\theta, \phi) Y_{1,0}(\theta, \phi) Y_{l_p, m_{l_p}}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

Korzystając z właściwości sferycznych funkcji harmonicznych (tab. 12.3) mamy, że

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_k, m_{l_k}}^*(\theta, \phi) Y_{1,m}(\theta, \phi) Y_{l_p, m_{l_p}}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

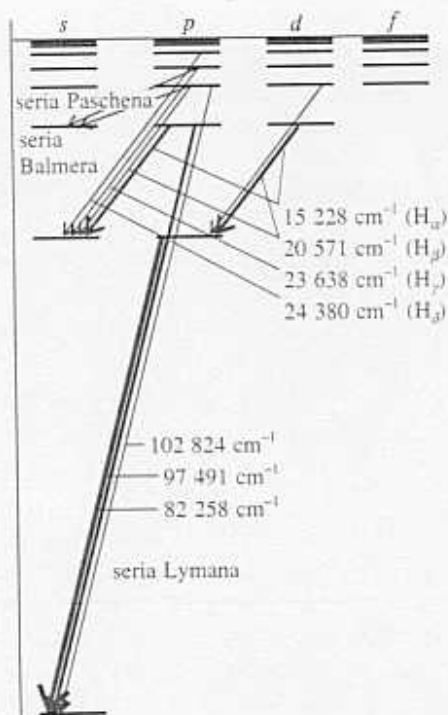
jest równe zeru, z wyjątkiem przypadku, gdy  $l_k = l_p \pm 1$ ,  $m_{l_k} = m_{l_p} + m$ . Ponieważ w rozważanym przypadku  $m = 0$ , całka po współrzędnych kątowych, a stąd składowa  $z$ -owa dipolowego momentu przejścia jest równa zeru, chyba że  $\Delta l = \pm 1$  oraz  $\Delta m_l = 0$ , co daje część reguł wyboru. Takie samo postępowanie dotyczące składowych  $x$  i  $y$  daje pełny zbiór reguł wyboru.

## Przykład objaśniający

Aby znaleźć orbitale, do których może przejść promieniście elektron  $4d$ , określimy wartość  $l$ , a następnie zastosujemy regułę wyboru dla tej liczby kwantowej. Ponieważ  $l = 2$ , końcowy orbital musi mieć  $l = 1$  lub  $l = 3$ . Elektron może więc przejść z orbitalu  $4d$  na dowolny orbital  $np$  (z ograniczeniem  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ) lub na dowolny orbital  $nf$  (z tą samą regułą wyboru). Elektron nie może jednak przejść na żaden inny orbital, gdyż zabronione są przejścia na orbitale  $ns$  i  $nd$ .

**Zadanie 13.6** Na jakie orbitale może przejść promieniście elektron  $4s$ ?

[Tylko na orbitale  $np$ ]



13.19 Diagram Grotriana, przedstawiający wygląd i analizę widma atomu wodoru. Im grubsza linia, tym większą intensywność ma odpowiadające jej przejście

Reguły wyboru wyjaśniają sytuację opisywaną **diagramem Grotriana** (rys. 13.19), zawierającym energie stanów i przejścia między nimi. Grubości linii przejść na diagramie oznaczają ich względne intensywności w widmie.

## Struktura atomów wieloelektronowych

Równanie Schrödingera atomu wieloelektronowego jest bardzo złożone, ponieważ wszystkie elektrony oddziałują między sobą. Nawet dla atomu helu z dwoma elektronami nie można podać wyrażeń analitycznych dla orbitali i energii. Jesteśmy zmuszeni do uproszczeń. Przyjmujemy proste ujęcie wykorzystujące naszą wiedzę o strukturze atomów wodoropodobnych. Później zapoznamy się z obliczeniami numerycznymi, wykorzystywanymi w obliczeniach dokładnych funkcji falowych i energii.

### 13.4 Przybliżenie orbitalne

Funkcja falowa atomu wieloelektronowego jest bardzo złożoną funkcją współrzędnych wszystkich elektronów, którą powinniśmy zapisywać jako  $\Psi(r_1, r_2, \dots)$ , gdzie  $r_i$  są wektorami położenia elektronów względem jądra atomowego. W **przybliżeniu orbitalnym** zakładamy, że otrzymamy rozsądne pierwsze przybliżenie dokładnej funkcji falowej, przyjmując dla każdego elektronu jego własny orbital. Funkcję falową zapisujemy w postaci

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \quad (13.30)$$

Możemy wyobrazić sobie, że poszczególne orbitale są zbliżone do orbitali wodoropodobnych, z ładunkiem jądra modyfikowanym obecnością wszystkich pozostałych elektronów w atomie. Opis ten jest tylko przybliżeniem, lecz stanowi użyteczny model do dyskusji właściwości chemicznych atomów i punkt wyjścia bardziej złożonych modeli opisu struktury atomowej.

#### Uzasadnienie 13.6

Przybliżenie orbitalne byłoby dokładne, gdyby nie było oddziaływań pomiędzy elektronami. Aby wykazać słuszność tego stwierdzenia, musimy rozważyć układ, którego hamiltonian jest sumą dwóch składowych, jednej dla elektronu 1 i drugiej dla elektronu 2

$$H = H_1 + H_2$$

W rzeczywistym atomie (takim, jakim jest atom helu) występuje dodatkowy człon, który teraz pomijamy, odpowiadający oddziaływaniu dwóch elektronów. Udowodnimy teraz, że jeśli  $\psi(r_1)$  jest funkcją własną  $H_1$  z energią własną  $E_1$ , a  $\psi(r_2)$  jest funkcją własną  $H_2$  z energią własną  $E_2$ , to iloczyn  $\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1)\psi(r_2)$  jest funkcją własną hamiltonianu  $H$ . Aby to zrobić, piszemy

$$\begin{aligned} H\Psi(r_1, r_2) &= (H_1 + H_2)\psi(r_1)\psi(r_2) \\ &= \{H_1\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{H_2\psi(r_2)\} \\ &= \{E_1\psi(r_1)\}\psi(r_2) + \psi(r_1)\{E_2\psi(r_2)\} \\ &= (E_1 + E_2)\psi(r_1)\psi(r_2) = E\Psi(r_1, r_2) \end{aligned}$$

gdzie  $E = E_1 + E_2$ . Jest to żądany przez nas rezultat. Jednakże, gdy elektrony oddziałują wzajemnie (a tak jest w rzeczywistym układzie), wówczas twierdzenie nie jest prawdziwe.

## a) Atom helu

Przybliżenie orbitalne pozwala nam wyrazić strukturę elektronową atomu za pomocą jego **konfiguracji**, listy obsadzonych orbitali (zazwyczaj, chociaż niekoniecznie, w jego stanie podstawowym). Tak więc stan podstawowy atomu wodoropodobnego ma pojedynczy elektron na orbitalu  $1s$ , co odpowiada konfiguracji  $1s^1$ .

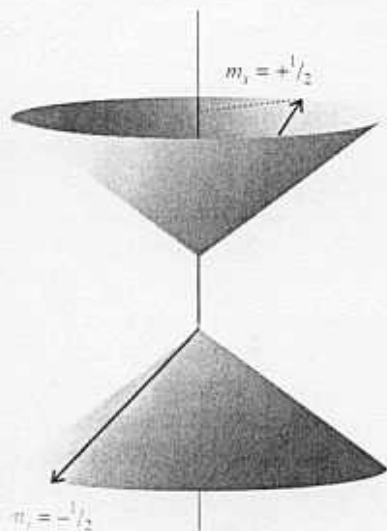
Atom helu ma dwa elektrony. Możemy wyobrazić sobie tworzenie atomu przez kolejne dodawanie elektronów do orbitali związanych z danym jądrem (ładunek  $2e$ ). Pierwszy elektron zajmuje orbital wodoropodobny  $1s$ , ale ponieważ  $Z = 2$ , orbital ten jest bardziej zwarty niż w wodrze. Drugi elektron zajmuje również orbital  $1s$ , tak więc konfiguracja elektronowa stanu podstawowego He jest  $1s^2$ .

## b) Zasada Pauliego

Lit o  $Z = 3$  ma trzy elektrony. Pierwsze dwa elektrony zajmują orbital  $1s$ , ściśnięty bliżej wokół jądra niż w He, ze względu na ładunek jądra. Trzeci elektron nie może jednak dołączyć do pierwszych dwóch na orbitalu  $1s$ , ponieważ konfiguracja taka jest zabroniona przez **zakaz Pauliego**:

**Co najwyżej dwa elektrony mogą zajmować dany orbital, a jeśli dwa elektrony zajmują jeden orbital, to ich spiny muszą być sparowane.**

Elektrony o sparowanych spinach oznaczamy  $\uparrow\downarrow$ . Mają one zerowy spinowy moment pędu, ponieważ spin jednego elektronu jest skompensowany przez spin drugiego elektronu. Ściślej, jeden elektron ma  $m_s = +\frac{1}{2}$ , a drugi  $m_s = -\frac{1}{2}$  i są zorientowane na pobocznicy stożka w ten sposób, że ich wypadkowy spin jest równy zero (rys. 13.20). Zakaz Pauliego jest kluczem do struktury złożonych atomów, okresowości chemicznej i struktury cząsteczek. Został zaproponowany przez Wolfganga Pauliego w 1924 roku podczas próby wytłumaczenia braku niektórych linii w widmie helu. Później Pauli wyprowadził ogólną postać zasady na podstawie rozważań teoretycznych.



13.20 Elektrony o sparowanych spinach mają zerowy wypadkowy spinowy moment pędu. Mogą być przedstawione jako dwa wektory leżące w nieokreślonych pozycjach na pokazanych tutaj stożkach, ale zawsze jeden z nich jest skierowany w przeciwną stronę niż drugi; ich wypadkowa wynosi zero

## Uzasadnienie 13.7

W ogólności zakaz Pauliego dotyczy dowolnej pary identycznych fermionów (cząstek z połowkowym spinem). Tak więc stosuje się on do protonów, neutronów, jąder  $^{13}\text{C}$  (wszystkie mają spin  $\frac{1}{2}$ ), do jąder  $^{35}\text{Cl}$  (które mają spin  $\frac{3}{2}$ ). Zakaz ten nie dotyczy identycznych bozonów (cząstek o spinie całkowitym), obejmujących fotony (spin 1) i jądra  $^{12}\text{C}$  (spin 0). Ten sam orbital może być zajmowany przez dowolną liczbę identycznych bozonów.

Zakaz Pauliego jest szczególnym przypadkiem ogólnego twierdzenia, nazywanego **zasadą Pauliego**:

**Gdy zamienimy miejscami wskaźniki dwóch identycznych fermionów, wówczas funkcja falowa układu zmienia znak. Gdy zamienimy miejscami wskaźniki dwóch identycznych bozonów, funkcja falowa układu zachowuje znak.**

Przez funkcję falową układu rozumiemy pełną funkcję falową ze spinem cząstek włącznie.

Rozważmy funkcję falową dwóch elektronów  $\Psi(1, 2)$ . Zasada Pauliego stwierdza, że funkcja falowa musi zmieniać znak, jeśli wymienimy wskaźniki 1 i 2, gdziekolwiek one występują w wyrażeniu na funkcję falową

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (13.31)$$

Przyjmijmy, że dwa elektrony w atomie zajmują orbital  $\psi$ . Wtedy w przybliżeniu orbitalnym pełna funkcja falowa ma postać  $\psi(1)\psi(2)$ . Stosując zasadę Pauliego, musimy rozważyć pełną funkcję falową, tzn. funkcję falową uwzględniającą spin. Dla dwóch spinów mamy kilka możliwości: oba spiny  $\alpha$  oznaczane jako  $\alpha(1)\alpha(2)$ , oba spiny  $\beta$  oznaczane jako  $\beta(1)\beta(2)$  i jeden spin  $\alpha$ , a drugi  $\beta$ , oznaczane jako  $\alpha(1)\beta(2)$  lub  $\alpha(2)\beta(1)$ . Ponieważ w tym ostatnim przypadku nie możemy wskazać, który elektron ma spin  $\alpha$ , a który spin  $\beta$ , wyrażamy stany spinowe za pomocą (unormowanych) kombinacji liniowych

$$\begin{aligned}\sigma_+(1, 2) &= \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\ \sigma_-(1, 2) &= \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}\end{aligned}\quad (13.32)$$

ponieważ dopuszczają one takie same prawdopodobieństwa dla spinów  $\alpha$  i  $\beta$ . Pełna funkcja falowa układu jest iloczynem części orbitalnej i jednego z czterech stanów spinowych:

$$\begin{aligned}\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2) & \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_+(1, 2) \\ \psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2) & \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)\end{aligned}$$

Zasada Pauliego mówi, że akceptowalna funkcja falowa (dla elektronów) musi zmienić znak przy zamianie elektronów. W każdym przypadku zamiana wskaźników 1 i 2 zamienia czynnik  $\psi(1)\psi(2)$  w  $\psi(2)\psi(1)$ , taki sam, ponieważ kolejność mnożenia funkcji nie zmienia wartości iloczynu. To samo można stwierdzić dla  $\alpha(1)\alpha(2)$  i  $\beta(1)\beta(2)$ . Stąd też pierwsze dwa pełne iloczyny są zabronione, ponieważ nie zmieniają znaku. Kombinacja liniowa  $\sigma_+(1, 2)$  zmienia się następująco:

$$\sigma_+(2, 1) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)\} = \sigma_+(1, 2)$$

jest więc wyjściową funkcją zapisaną w innej kolejności. Zatem trzeci pełny iloczyn jest również zabroniony. Na koniec rozważmy  $\sigma_-(1, 2)$

$$\begin{aligned}\sigma_-(2, 1) &= \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)\} = -\frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \\ &= -\sigma_-(1, 2)\end{aligned}$$

Ta kombinacja liniowa zmienia znak (jest „antysymetryczna”). Iloczyn  $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$  również zmienia znak przy zamianie cząstek i stąd reprezentuje dopuszczalną funkcję falową.

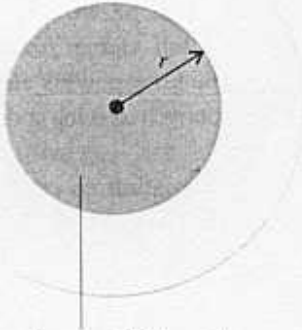
Przekonaliśmy się, że spośród czterech stanów, według zasady Pauliego, tylko jeden jest dopuszczalny — ten, w którym mamy sparowane spiny  $\alpha$  i  $\beta$ .<sup>2</sup> To właśnie stwierdza zakaz Pauliego. Zakaz Pauliego jest nieistotny, gdy elektrony zajmują różne orbitale, i oba elektrony mogą mieć (lecz nie muszą) te same stany spinowe. Niemniej jednak nawet wtedy pełna funkcja falowa musi pozostawać antysymetryczna i spełniać samą zasadę Pauliego.

W Li ( $Z = 3$ ) trzeci elektron nie może zająć orbitalu  $1s$ , ponieważ orbital ten jest już zajęty: mówimy, że powłoka  $K$  jest **zapełniona**, dwa elektrony tworzą zamkniętą powłokę. Ponieważ podobna zamknięta powłoka jest charakterystyczna dla atomu He, oznaczamy ją [He]. Trzeci elektron jest wykluczony z powłoki  $K$  i musi zająć następny wolny orbital, orbital o  $n = 2$  należący do powłoki  $L$ . Musimy jednak zdecydować, czy następny wolny orbital jest orbitalem  $2s$ , czy też orbitalem  $2p$ , tzn. czy niższą energię ma konfiguracja atomu  $[\text{He}]2s^1$ , czy też  $[\text{He}]2p^1$ .

<sup>2</sup> Rozróżnienie pomiędzy  $\sigma_+$  i  $\sigma_-$ , które mają jeden spin  $\alpha$  i jeden spin  $\beta$ , jest wyjaśnione w p. 13.7.



te elektrony  
nie wnoszą  
udziału



wypadkowe oddziaływanie  
tych elektronów jest równoważne  
z działaniem punkowego ładunku  
ujemnego w środku sfery

13.21 Elektron znajdujący się w odległości  $r$  od jądra doznaje odpychania kulombowskiego ze strony wszystkich elektronów znajdujących się wewnątrz sfery o promieniu  $r$ , równoważnego z działaniem ujemnego ładunku punkowego umieszczonego w jądrze. Wynikiem działania ładunku punkowego jest zmiana ładunku jądra z  $Ze$  na  $Z_{ef}e$

### c) Przenikanie i ekranowanie

W przeciwieństwie do atomu wodoropodobnego orbitale  $2s$  i  $2p$  (ogólniej, wszystkie podpowłoki danej powłoki) w atomach wieloelektronowych nie są orbitalami zdegenerowanymi. Wyjaśnimy teraz, dlaczego orbitale  $s$  na ogół mają mniejszą energię niż orbitale  $p$  tej samej powłoki, a orbitale  $p$  leżą niżej niż  $d$ .

Na elektron w atomie wieloelektronowym działa odpychanie kulombowskie, pochodzące od wszystkich pozostałych elektronów. Jeśli znajduje się on w odległości  $r$  od jądra, to podlega odpychaniu, które można opisać za pomocą ładunku ujemnego zlokalizowanego w położeniu jądra i równego co do wartości całkowitemu ładunkowi elektronów wewnątrz kuli o promieniu  $r$  (rys. 13.21). Działanie tego ujemnego ładunku punkowego uśrednione po wszystkich położeniach elektronu sprowadzi się do redukcji pełnego ładunku jądra od wartości  $Ze$  do  $Z_{ef}e$ , **efektywnego ładunku jądra**. Mówimy, że na elektron działa **ekranowany** ładunek jądra, a różnica pomiędzy  $Z$  a  $Z_{ef}$  nosi nazwę **stałej ekranowania**,  $\sigma$

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad [13.33]$$

W rzeczywistości elektrony nie „wyłączają” pełnego przyciągania kulombowskiego przez jądro; stała ekranowania jest prostym sposobem wyrażenia wypadkowego efektu przyciągania jądrowego i odpychań elektronowych za pomocą pojedynczego równoważnego ładunku zlokalizowanego w środku atomu.

Stała ekranowania jest różna dla elektronów  $s$  i  $p$ , ponieważ mają one różne rozkłady radialne (rys. 13.22). Elektrony  $s$  mają większą zdolność **przenikania** poprzez wewnętrzne powłoki niż elektrony  $p$ , w tym sensie, że większe jest prawdopodobieństwo znalezienia ich w pobliżu jądra niż elektronów  $p$  tej samej powłoki (pamiętamy, że funkcja falowa orbitalu  $p$  zeruje się w położeniu jądra). Ponieważ tylko elektrony wewnątrz kuli zadanej położeniem elektronu (w rzeczywistości, elektrony rdzenia) dają ekranowanie, elektron  $s$  jest mniej ekranowany niż elektron  $p$ . W wyniku obu efektów, przenikania i ekranowania, elektron  $s$  jest silniej wiązany niż elektron  $p$  tej samej powłoki. Podobnie elektron  $d$  przenika słabiej niż elektron  $p$  tej samej powłoki (pamiętamy, że funkcja falowa orbitalu  $d$  zmienia się w pobliżu jądra jak  $r^2$ , podczas gdy orbital  $p$  zmienia się jak  $r$ ).

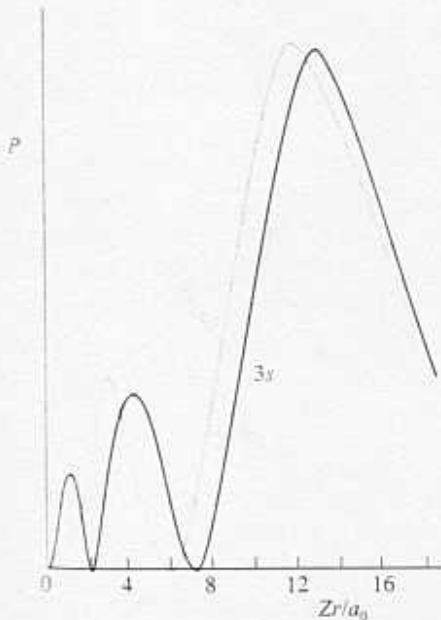
Stałe ekranowania dla różnych typów elektronów w atomach zostały obliczone za pomocą ich funkcji falowych otrzymanych metodą numerycznego całkowania równania Schrödingera dla atomów (tab. 13.3). Widzimy, że na ogół na elektrony  $s$  powłoki walencyjnej działa większy efektywny ładunek jądra niż na elektrony  $p$ , chociaż występują pewne rozbieżności. Powrócimy wkrótce do tego zagadnienia.

W rezultacie przenikania i ekranowania energie podpowłok w atomie wieloelektronowym układają się na ogół w następującej kolejności:

$$s < p < d < f$$

Poszczególne orbitale w danej podpowłoce są dalej zdegenerowane, ponieważ wszystkie mają te same charakterystyki radialne i działają na nie taki sam efektywny ładunek jądra.

Możemy teraz dokończyć opisu atomu Li. Ponieważ powłoka o  $n = 2$  składa się z dwóch niezdegenerowanych podpowłok, z orbitalu  $2s$  o niższej energii niż trzy orbitale  $2p$ , trzeci elektron zajmie orbital  $2s$ . To obsadzenie orbitali daje konfigurację stanu podstawowego  $1s^2 2s^1$ , z centralnym jądrem otoczonym podobną do atomu helu pełną powłoką dwóch elektronów  $1s$ , a wokół niej bardziej rozmytym w przestrzeni elektronem  $2s$ . Elektrony na najbardziej zewnętrznej powłoce atomu w jego stanie podstawowym noszą nazwę **elektronów walencyjnych**, ponieważ głównie one są odpowie-



13.22 Elektron na orbitalu  $s$  (tutaj  $3s$ ) można łatwiej znaleźć w pobliżu jądra niż elektron na orbitalu  $p$  tej samej powłoki. Zatem elektron  $s$  doznaje słabszego ekranowania i jest silniej wiązany niż elektron  $p$



Tabela 13.3\* Stałe ekranowania dla atomów

Pierwiastek	Z	Orbital	$\sigma$
He	2	1s	0,3125
C	6	1s	0,3273
		2s	2,7834
		2p	2,8642

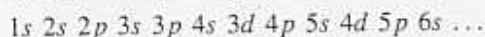
\* Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

działne za wiązania chemiczne, jakie tworzą atomy. Tak więc w atomie Li elektronem walencyjnym jest elektron 2s, a dwa pozostałe elektrony należą do rdzenia atomu.

#### d) Zasada rozbudowy powłok elektronowych

Rozszerzenie postępowania zastosowanego dla H, He i Li nosi nazwę **zasady rozbudowy powłok elektronowych** (ang. *building-up principle* lub *Aufbau principle* od niemieckiego słowa oznaczającego rozbudowę). Zasada rozbudowy powłok elektronowych proponuje kolejność zajmowania orbitali wodoropodobnych zgodną z doświadczalnie wyznaczonymi konfiguracjami obojętnych atomów.<sup>3</sup>

Rozważamy jądro o liczbie atomowej Z i umieszczamy kolejno na orbitalach Z elektronów. Porządek zajmowania orbitali jest następujący:



i każdy orbital może przyjąć do dwóch elektronów. Ta kolejność zajmowania orbitali pokrywa się w przybliżeniu z kolejnością energetyczną poszczególnych orbitali, ponieważ na ogół im niższa jest energia orbitalu, tym mniejsza jest całkowita energia atomu po zajęciu tego orbitalu. Występują jednak czynniki komplikujące, pochodzące od odpychania między elektronami. Są one istotne, gdy orbitale mają bardzo zbliżone energie (np. orbitale 4s i 3d dla Ca i Sc) i wtedy musimy zachować szczególną ostrożność.

Umieszczamy kolejno Z elektronów na orbitalach zgodnie z wymogiem zakazu Pauliego, że nie więcej niż dwa elektrony mogą zajmować pojedynczy orbital. Ponieważ podpowłoka s zawiera tylko jeden orbital, co najwyżej dwa elektrony mogą się na niej znajdować. Podpowłoka p, mając trzy orbitale, może przyjąć do sześciu elektronów; podpowłoka d ma pięć orbitali i może przyjąć do dziesięciu elektronów.

Jako przykład rozważmy atom węgla, w którym Z = 6, i rozmieszczamy 6 elektronów. Dwa elektrony zapełniają orbital 1s, dwa elektrony zapełniają orbital 2s i pozostają dwa elektrony do umieszczenia na orbitalach podpowłoki 2p. Tak więc konfiguracją stanu podstawowego C jest  $1s^2 2s^2 2p^2$  lub, w postaci bardziej zwartej,  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ , z symbolem [He] oznaczającym podobny do atomu helu rdzeń  $1s^2$ . Możemy rozważyć sytuację bardziej szczegółowo: możemy spodziewać się, że ostatnie dwa elektrony zajmą różne orbitale 2p. Będąc średnio bardziej odległe od siebie, będą się słabiej odpychać, niż gdyby zajmowały ten sam orbital. Możemy sobie wyobrazić, że jeden zajmuje orbital  $2p_x$ , a drugi orbital  $2p_y$  (przypisania x, y, z są tutaj dowolne, moglibyśmy równie dobrze używać zespolonych orbitali) i konfiguracja atomu o najniższej energii jest  $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ . Ta sama reguła obowiązuje zawsze, gdy zajmowane są zdegenerowane orbitale podpowłoki. Kolejną regułą zasady rozbudowy powłok elektronowych jest więc:

**Elektrony zajmują różne orbitale danej podpowłoki, zanim obsadzą podwójnie jeden z tych orbitali.**

Zatem azot (Z = 7) ma konfigurację  $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , natomiast w przypadku tlenu (Z = 8) z podwójnie obsadzonym orbitalem 2p mamy  $[\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ .

Gdy elektrony zajmują orbitale pojedynczo, pojawia się dodatkowy problem, ponieważ ich spiny nie muszą być sparowane. Musimy jednak wiedzieć, czy energia jest najniższa, gdy spiny elektronów są takie same (na przykład oba  $\alpha$  oznaczane jako  $\uparrow\uparrow$ , w przypadku dwóch elektronów, jak dla C), czy gdy spiny elektronów są sparowane ( $\uparrow\downarrow$ ). Ten problem rozwiązuje obserwacja empiryczna znana pod nazwą **reguły Hunda**:

<sup>3</sup>Konfiguracje elektronowe są wyznaczone albo spektroskopowo, albo przez pomiar właściwości magnetycznych.

**Atom w swoim stanie podstawowym przyjmuje konfigurację o największej liczbie niesparowanych elektronów.**

Wyjaśnienie reguły Hunda jest subtelne w swej istocie, dotyczy właściwości kwantowomechanicznej **korelacji spinowej**. Jak pokazano w uzasadnieniu 13.8, elektrony ze spinami równoległymi wykazują tendencję do przebywania daleko od siebie i dlatego słabiej się odpychają.<sup>4</sup> Możemy teraz podsumować, że w atomie węgla w stanie podstawowym dwa elektrony  $2p$  mają taki sam spin, w atomie azotu trzy elektrony  $2p$  mają identyczne spiny, natomiast w atomie tlenu dwa elektrony  $2p$  na różnych orbitalach mają identyczne spiny (dwa elektrony na orbitalu  $2p_x$  są, zgodnie z zakazem Pauliego, sparowane).

### Uzasadnienie 13.8

Niech elektron 1 będzie opisany funkcją falową  $\psi_a(r_1)$ , a elektron 2 funkcją falową  $\psi_b(r_2)$ . W przybliżeniu orbitalnym pełna funkcja falowa elektronów jest iloczynem  $\Psi = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)$ . Jednakże funkcja ta nie jest dopuszczalną funkcją falową, ponieważ sugeruje możliwość przypisania danego elektronu do danego orbitalu, podczas gdy w rzeczywistości nie możemy śledzić elektronów. Według zasad mechaniki kwantowej poprawny opis daje jedna z dwóch funkcji falowych

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{2^{1/2}} \{ \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2) \}$$

Ponieważ funkcja  $\Psi_+$  jest symetryczna względem wymiany cząstek, aby spełniona była zasada Pauliego, musi być pomnożona przez antysymetryczną funkcję spinową (oznaczoną jako  $\sigma_-$  w uzasadnieniu 13.7). Kombinacja ta odpowiada stanowi o sparowanych spinach. Odwrotnie, funkcja  $\Psi_+$  jest antysymetryczna i musi być pomnożona przez jeden z trzech symetrycznych stanów spinowych. Te trzy stany symetryczne dotyczą elektronów o spinach równoległych.<sup>5</sup>

Następnie rozważmy wartości obu kombinacji, gdy elektrony zbliżają się do siebie i  $r_1 = r_2$ .  $\Psi_-$  znika, co oznacza zerowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronów o równoległych spinach w tym samym punkcie przestrzeni. Druga kombinacja nie znika, gdy dwa elektrony są w tym samym punkcie w przestrzeni. Ponieważ dwa elektrony mają różne względne rozkłady przestrzenne zależnie od orientacji wzajemnej spinów, różne będzie ich oddziaływanie kulombowskie, a stąd dwa stany mają różne energie.

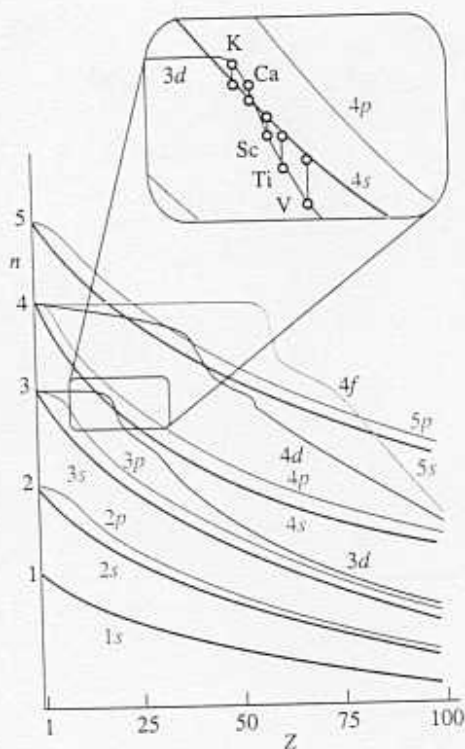
Neon o  $Z = 10$  ma konfigurację  $[\text{He}]2s^22p^6$  z zapełnioną powłoką  $L$ . Tę zamkniętopowłokową konfigurację oznacza się  $[\text{Ne}]$ ; działa ona jako rdzeń dla następnych pierwiastków. Następny elektron musi wejść na orbital  $3s$ , rozpoczynający następną powłokę, tak więc atom sodu  $\text{Na}$  o  $Z = 11$  ma konfigurację  $[\text{Ne}]3s^1$ . Podobnie jak lit z konfiguracją  $[\text{He}]2s^1$  sód ma pojedynczy elektron  $s$  na zewnątrz pełnego rdzenia.

Analiza ta doprowadziła nas do istoty okresowości właściwości chemicznych. Powłokę  $L$  zapełnia 8 elektronów, pierwiastek o  $Z = 3$  ( $\text{Li}$ ) powinien mieć podobne właściwości do pierwiastka o  $Z = 11$  ( $\text{Na}$ ). Tak samo  $\text{Be}$  ( $Z = 4$ ) powinien być podobny do  $Z = 12$  ( $\text{Mg}$ ) i tak dalej, aż do gazów szlachetnych  $\text{He}$  ( $Z = 2$ ),  $\text{Ne}$  ( $Z = 10$ ) i  $\text{Ar}$  ( $Z = 18$ ).

Argon ma zapełnione podpowłoki  $3s$  i  $3p$ , a ponieważ orbitale  $3d$  mają wyższą energię, zachowuje się jak z konfiguracją zamkniętopowłokową. Istotnie, orbitale  $3d$

<sup>4</sup>Efekt korelacji spinowej jest możliwość niewielkiego zmniejszenia się atomu, tak że oddziaływanie jądro-elektron jest silniejsze, kiedy spiny są równoległe.

<sup>5</sup>Wyjaśnienie dotyczące tego punktu zawarte jest w p. 13.7.



13.23 Energie orbitali poszczególnych pierwiastków. Zwróćmy uwagę na względne energie orbitali 3*d* i 4*s* w pobliżu potasu (wstawka)

mają tak wysoką energię, że następny elektron (dla potasu, K) zajmuje orbital 4*s* i konfiguracja atomu K jest analogiczna do konfiguracji atomu Na. Tak samo jest dla atomu Ca o konfiguracji [Ar]4*s*<sup>2</sup>. Jednakże odtąd orbitale 3*d* mają energię porównywalną z orbitalami 4*s* (rys. 13.23) i zaczynają być zapełniane.

Pięć orbitali 3*d* może pomieścić dziesięć elektronów, co daje konfiguracje elektronowe od skandiu do cynku. Jednakże zasada budowy atomu nie daje tak jednoznacznych przewidywań odnośnie do konfiguracji stanu podstawowego tych pierwiastków, ponieważ energie odpychania elektronów między sobą są porównywalne z różnicą energii pomiędzy orbitalami 4*s* i 3*d* i prosta analiza zawodzi. Dla galu energia orbitali 3*d* jest na tyle poniżej orbitali 4*s* i 4*p*, że orbitale 3*d* można pominąć i stosować zasadę rozbudowy powłok elektronowych w taki sam sposób jak w poprzednich okresach. Teraz powłoki 4*s* i 4*p* dają powłokę walencyjną, a okres kończy się atomem kryptonu. Ponieważ przybyło 18 elektronów w porównaniu z argonem, ten okres jest pierwszym „długim okresem” w układzie okresowym pierwiastków. Występowanie pierwiastków bloku *d* („metali przejściowych”) odzwierciedla stopniowe zajmowanie orbitali 3*d*, a nieznaczne wahania różnic energii wzdłuż okresu dają bogatą różnorodność chemii nieorganicznej metali *d*. Podobnie pojawienie się orbitali *f* w okresach 6 i 7 daje blok *f* w układzie okresowym (lantanowce i aktynowce).

### e) Konfiguracje jonów

Konfiguracje kationów pierwiastków bloków *s*, *p* i *d* układu okresowego otrzymujemy, usuwając w określony sposób elektrony z konfiguracji stanu podstawowego obojętnego atomu. Najpierw usuwamy walencyjne elektrony *p*, kolejno *s*, a następnie tyle elektronów *d*, ile potrzeba do osiągnięcia określonego ładunku. Na przykład, ponieważ konfiguracja Fe jest [Ar]3*d*<sup>6</sup>4*s*<sup>2</sup>, więc kation Fe<sup>3+</sup> ma konfigurację [Ar]3*d*<sup>5</sup>.

Konfiguracje anionów otrzymamy, kontynuując procedurę rozbudowy powłok elektronowych i dodając elektrony do obojętnego atomu aż do osiągnięcia konfiguracji następnego pierwiastka gazu szlachetnego. Tak więc konfigurację jonu O<sup>2-</sup> otrzymamy, dodając dwa elektrony do [He]2*s*<sup>2</sup>2*p*<sup>4</sup>, co daje konfigurację [He]2*s*<sup>2</sup>2*p*<sup>6</sup>, taką samą jak konfiguracja neonu.

### f) Energie jonizacji i powinowactwo elektronowe

Minimalna energia potencjalna potrzebna do usunięcia elektronu z atomu wieloelektronowego wyznacza **pierwszą energię jonizacji**, *I*<sub>1</sub>, tego pierwiastka.<sup>6</sup> **Druga energia jonizacji** jest minimalną energią potrzebną do usunięcia drugiego elektronu (z pojedynczo naładowanego kationu). Zmiany energii pierwszej jonizacji w układzie okresowym pokazano na rys. 13.24, a wybrane wartości liczbowe podano w tabeli 13.4. W rozważaniach termodynamicznych często potrzebujemy **standardowych entalpii jonizacji**, Δ<sub>jon</sub>H<sup>o</sup>. Jak pokazano w uzasadnieniu 13.9, te dwie wielkości są związane zależnością

$$\Delta_{\text{jon}}H^{\circ}(T) = I + \frac{5}{2}RT \quad (13.34)$$

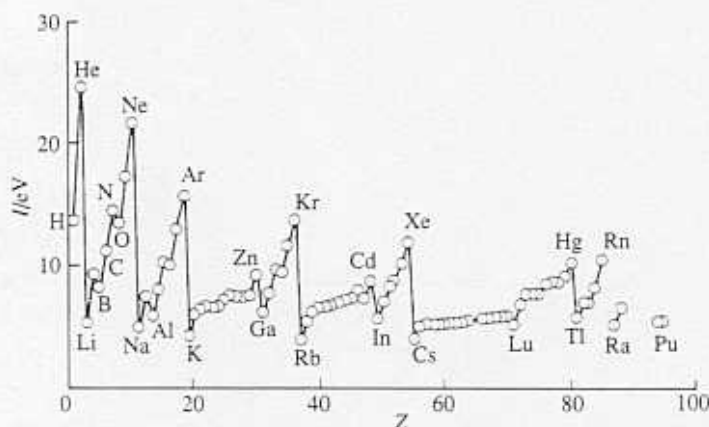
W temperaturze 298 K różnica pomiędzy entalpią jonizacji i odpowiadającą jej energią jonizacji wynosi 6,20 kJ · mol<sup>-1</sup>.

Tabela 13.4\* Pierwsza i druga energia jonizacji, *I*<sub>1</sub>/(kJ · mol<sup>-1</sup>) oraz *I*<sub>2</sub>/(kJ · mol<sup>-1</sup>)

H	1312	
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4562

\* Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

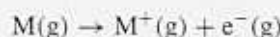
<sup>6</sup>Symbolem zalecanym przez IUPAC dla energii jonizacji jest *E*<sub>i</sub>; ale to oznaczenie może wprowadzać niejasności.



13.24 Pierwsza energia jonizacji pierwiastków ułożona według liczby atomowej

### Uzasadnienie 13.9

Z prawa Kirchhoffa (p. 2.9 i równ. (2.45)) wynika, że entalpie reakcji



w temperaturach  $T$  i  $T = 0$  są związane zależnością

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^\ominus dT$$

Molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem dla każdego indywiduum chemicznego wynosi  $\frac{5}{2}R$ , tak więc  $\Delta_r C_p^\ominus = +\frac{5}{2}R$ . Całka w powyższym wzorze daje  $+\frac{5}{2}RT$ . Entalpia reakcji dla  $T = 0$  jest równa (molowej) energii jonizacji  $I$ . Stąd wynika równanie (13.34). Ten sam wzór stosuje się do każdej kolejnej jonizacji, tak więc całkowita entalpia jonizacji  $M^{2+}$  wynosi

$$\Delta_r H^\ominus(T) = I_1 + I_2 + 5RT$$

Tabela 13.5\* Powinowactwa elektronowe  $E_{p.e.}$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Cl	349		
F	322		
H	73		
O	141	$\text{O}^{-1}$	-844

\* Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

**Powinowactwo elektronowe**,  $E_{p.e.}$ , jest energią, jaka się uwalnia, gdy elektron łączy się z atomem w fazie gazowej (tab. 13.5). Według zwyczajowej, logicznej, aczkolwiek nie uniwersalnej konwencji, powinowactwo elektronowe jest dodatnie, jeśli energia jest uwalniana podczas przyłączenia elektronu do atomu (tzn.  $E_{p.e.} > 0$  oznacza, że przyłączenie elektronu jest procesem egzotermicznym). Na podstawie podobnej argumentacji jak ta przedstawiona w uzasadnieniu 13.9, **standardowa entalpia przyłączenia elektronu** ( $\Delta_{p.e.} H^\ominus$ ) w temperaturze  $T$  jest powiązana z powinowactwem elektronowym relacją

$$\Delta_{p.e.} H^\ominus(T) = -E_{p.e.} - \frac{5}{2}RT \quad (13.35)$$

Zauważmy zmianę znaku. W typowych cyklach termodynamicznych czynnik  $\frac{5}{2}RT$ , który występuje w równaniu (13.35), skraca się z takim samym czynnikiem w równaniu (13.34), tak że możemy wprost używać energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Ponadto entalpia przyłączenia elektronu do substancji  $X$  jest równa ujemnej wartości entalpii jonizacji ujemnego jonu

$$\Delta_{p.e.} H^\ominus(X) = -\Delta_{\text{jon}} H^\ominus(X^-) \quad (13.36)$$

Ponieważ często łatwiej zmierzyć energię jonizacji, zależność ta może być wykorzystywana do wyznaczenia wartości powinowactwa.



Energie jonizacji i powinowactwa elektronowe wykazują okresowość. Ponieważ energie jonizacji są bardziej regularne, na nich skupimy uwagę. Lit ma małą pierwszą energię jonizacji; jego zewnętrzny elektron jest silnie ekranowany od jądra przez elektrony rdzenia ( $Z_{ef} = 1,3$  w porównaniu z  $Z = 3$ ) i można łatwo go usunąć. Beryl ma większy ładunek jądra niż lit i jego zewnętrzny elektron (jeden z dwóch elektronów  $s$ ) trudniej jest usunąć; jego energia jonizacji jest większa. Energia jonizacji maleje przy przejściu od berylu do boru, ponieważ w borze zewnętrzny elektron zajmuje orbital  $2p$  i jest słabiej wiązany niż elektrony  $2s$ . Energia jonizacji wzrasta w przypadku węgla, zewnętrzny elektron jest również elektronem  $2p$ , lecz wzrasta ładunek jądra. Azot ma jeszcze wyższą energię jonizacji ze względu na dalszy wzrost ładunku jądrowego.

Następnie mamy uskok na krzywej, zmniejszający energię jonizacji tlenu poniżej wartości oczekiwanej z prostej ekstrapolacji. Wynika to stąd, że dla tlenu orbital  $2p$  musi być zajęty przez dwa elektrony, a odpychania między elektronami zwiększają się bardziej, niż tego można oczekiwać na podstawie prostej ekstrapolacji. W dodatku strata elektronu  $2p$  daje konfigurację o wypełnionej w połowie powłocy (tak jak w N), o małej energii, energia  $O^+ + e^-$  jest więc niższa, niż można by się spodziewać, i niska jest odpowiednia energia jonizacji. (To załamanie jest mniej widoczne w następnym okresie układu okresowego, pomiędzy fosforem a siarką, ponieważ ich orbitale są bardziej rozmyte.) Wartości dla tlenu, fluoru i neonu układają się na jednej linii, wzrost ich energii jonizacji odzwierciedla rosnące przyciąganie zewnętrznych elektronów przez jądra o coraz większym ładunku.

Zewnętrznym elektronem w atomie sodu jest elektron  $3s$ . Przebywa daleko od jądra, którego ładunek jest ekranowany przez zwarty, wypełniony rdzeń podobny do neonu. Dlatego energia jonizacji sodu jest znacznie mniejsza od energii jonizacji neonu. Rozpoczyna się cykl w rzędzie układu okresowego, a zmiany energii jonizacji można wyjaśnić na podstawie podobnego jak wyżej rozumowania.

Powinowactwo elektronowe jest największe dla fluoru, ponieważ dodawany elektron, zajmując wakancję w powłocy walencyjnej, może silnie oddziaływać z jądrem. Dołączenie elektronu do anionu (jak przy tworzeniu  $O^{2-}$  z  $O^-$ ) jest zawsze procesem endotermicznym, tzn.  $E_{p,e}$  jest ujemne. Dodawany elektron jest odpychany przez już istniejący ładunek. Powinowactwa elektronowe są również małe, a mogą być ujemne, gdy elektron zajmuje orbital odległy od jądra (jak w przypadku cięższych atomów metali alkalicznych) lub gdy zmuszany jest przez zakaz Pauliego do zajęcia nowej powłoki (jak w przypadku gazów szlachetnych).

### 13.5 Orbitale pola samouzgodnionego

Podstawową trudnością w równaniu Schrödingera jest występowanie członów oddziaływania międzyelektronowego. Energia potencjalna elektronów jest równa

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (13.37)$$

Przy  $i = j$  w drugiej sumie oznacza, że  $i \neq j$ , a czynnik  $\frac{1}{2}$  zapobiega dwukrotnemu uwzględnieniu odpychania dwóch elektronów (oddziaływanie 1 z 2 jest takie samo jak 2 z 1). Pierwszy człon reprezentuje całkowite oddziaływanie przyciągające pomiędzy elektronami i jądrem. Człon drugi jest całkowitym oddziaływaniem odpychającym;  $r_{ij}$  jest odległością pomiędzy elektronami  $i$  oraz  $j$ . Trudno oczekiwać znalezienia rozwiązań analitycznych równania Schrödingera z tak złożonym członem energii potencjalnej. Są jednak dostępne techniki obliczeniowe umożliwiające bardzo szczegółowe i dokładne rozwiązania dla funkcji falowych i energii. Po raz pierwszy techniki te zostały zaproponowane przez D.R. Hartree (zanim jeszcze dostępne były komputery).



a zmodyfikowane później przez V. Focka tak, aby poprawnie uwzględnić zasadę Pauliego. W ogólnych zarysach procedura pola samouzgodnionego Hartree–Focka jest następująca.

Wyobraźmy sobie, że mamy ogólne pojęcie o strukturze atomu. Na przykład dla atomu Ne przybliżenie orbitalne sugeruje konfigurację  $1s^2 2s^2 2p^6$  z orbitalami aproksymowanymi przez orbitale atomu wodoropodobnego. Rozważmy teraz jeden z elektronów  $2p$ . Dla tego elektronu możemy zapisać równanie Schrödingera z energią potencjalną przyciągania przez jądro i odpychania przez pozostałe elektrony. Równanie to ma postać

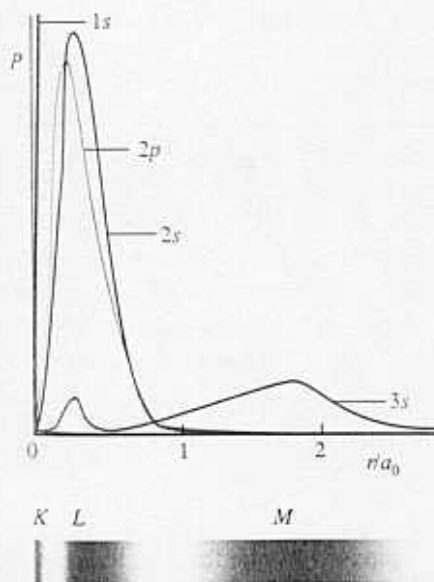
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \psi_{2p}(r_1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_{2p}(r_1) + 2 \sum_i \left\{ \int \frac{\psi_i^*(r_2) \psi_i(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_{2p}(r_1) - \sum_i \left\{ \int \frac{\psi_i^*(r_2) \psi_{2p}(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_i(r_1) = E_{2p} \psi_{2p}(r_1) \quad (13.38)$$

Orbitale oznaczono wskaźnikiem  $i$ , a sumowanie po lewej stronie równania przebiega po wszystkich zajętych orbitalach. Podobne równanie można zapisać dla orbitali  $1s$  i  $2s$  w atomie.

Równanie (13.38) jest odstraszające, lecz można podać jego interpretację, analizując kolejne człony. Pierwszy człon po stronie lewej jest przyczynkiem energii kinetycznej. Drugi człon jest energią potencjalną przyciągania interesującego nas elektronu przez jądro. Trzeci człon jest energią potencjalną elektronu w polu generowanym przez pozostałe elektrony na zajętych orbitalach o gęstości ładunku  $-e|\psi_i|^2$ . Czwarty człon uwzględnia dyskutowane wcześniej efekty korelacji spinowej. Chociaż równanie dotyczy orbitalu  $2p$  w neonie, to zależy ono od funkcji falowych wszystkich pozostałych obsadzonych orbitali w atomie.

Nie ma żadnej nadziei na analityczne rozwiązanie równania (13.38). Można je rozwiązać numerycznie, jeśli odgadniemy przybliżoną postać funkcji falowych wszystkich orbitali z wyjątkiem orbitalu  $2p$ . Procedurę powtarza się kolejno dla innych orbitali w atomie,  $1s$  i  $2s$ . Ten ciąg obliczeń daje postać orbitali  $2p$ ,  $2s$  i  $1s$  na ogół różniących się od zbioru orbitali przyjętych na początku obliczeń.<sup>7</sup> Zmodyfikowane orbitale mogą być użyte w następnym cyklu obliczeń, dając drugi poprawiony zbiór orbitali. Powtarzanie procedury kontynuujemy dotąd, aż orbitale i energie będą się różniły nieskończenie mało od orbitali i energii na początku aktualnego cyklu. Są to rozwiązania samouzgodnione, które przyjmuje się jako rozwiązanie problemu.

Wykresy niektórych radialnych funkcji rozkładu dla atomu sodu, otrzymanych metodą pola samouzgodnionego (SCF) Hartree–Focka, przedstawiono na rys. 13.25. Obrazują one grupowanie się gęstości elektronowej w powłoki, tak jak to odgadywali wcześnie chemicy, oraz dyskutowane poprzednio różnice w przenikaniu. Obliczenia SCF potwierdzają więc jakościową dyskusję, którą przedstawiliśmy wcześniej w celu wyjaśnienia okresowości chemicznej. Jednocześnie rozszerzają dyskusję, dostarczając dokładnych funkcji falowych i precyzyjnych energii.

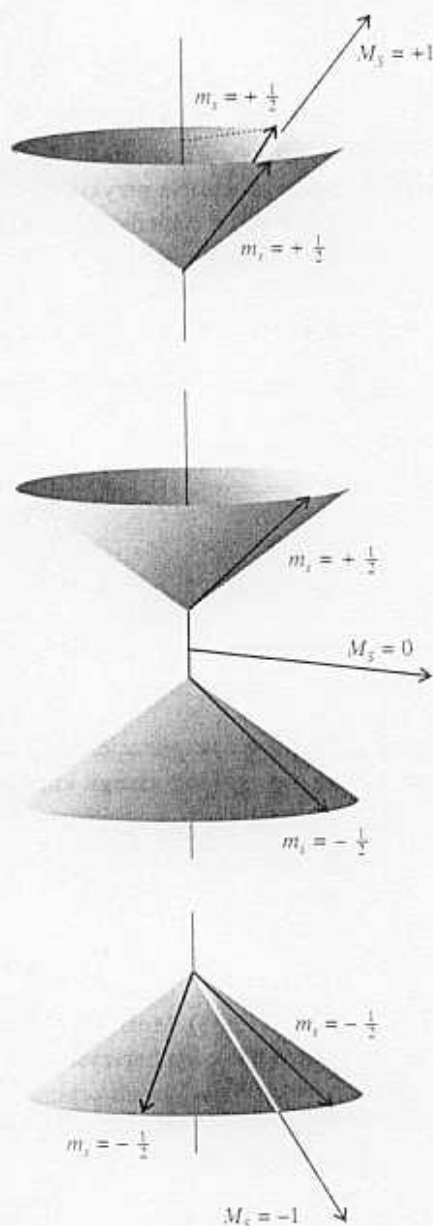


13.25 Funkcje rozkładu radialnego dla orbitali Na obliczone metodą SCF. Zauważmy strukturę podobną do powłoki, z orbitalem  $3s$  poza wewnętrznymi powłokami  $K$  i  $L$

## Widma złożonych atomów

Widma atomowe szybko się komplikują w miarę wzrostu liczby elektronów, zachowują jednak ważne i stosunkowo proste cechy. Ogólna zasada jest prosta: linie w widmie

<sup>7</sup>W praktyce używa się bardziej wydajnych procedur i równania dla funkcji falowych są rozwiązywane równocześnie.



13.26 Kiedy dwa elektrony mają równoległe spiny, mają niezerowy całkowity spinowy moment pędu. Są trzy sposoby osiągnięcia tego wyniku, które pokazano za pomocą reprezentacji wektorowych. Zauważmy, że co prawda nie możemy znać orientacji wektorów spinu na stożkach, jednakże kąt między wektorami jest taki sam we wszystkich trzech przypadkach; dla wszystkich trzech ułożeń mamy taki sam wypadkowy spinowy moment pędu (to znaczy wypadkowa obu wektorów ma w każdym przypadku taką samą długość, chociaż skierowana jest w różne strony). Porównajmy ten diagram z rys. 13.20, który pokazuje przypadek spinów antyrównoległych. Zauważmy, że podczas gdy dwa sparowane spiny są dokładnie antyrównoległe, dwa „równoległe” spiny nie są, ściślej rzecz biorąc, równoległe

(emisyjnym lub absorpcyjnym) występują wtedy, gdy atom, zmieniając stan, wymienia energię  $|\Delta E|$ , emitując lub absorbując foton o częstotliwości  $\nu = |\Delta E|/h$ , tj. o liczbie falowej  $\tilde{\nu} = |\Delta E|/hc$ . Możemy więc oczekiwać, że widmo daje informacje o energiach elektronów w atomie. Jednakże rzeczywiste poziomy energetyczne nie są zadane tylko przez energie orbitali, ponieważ elektrony, oddziałując pomiędzy sobą na różne sposoby, dają dodatkowe przyczynki do energii oprócz tych, które już rozważaliśmy wcześniej.

### 13.6 Defekty kwantowe i granice jonizacji

Jedno z zastosowań spektroskopii atomowej dotyczy wyznaczania energii jonizacji. Jednakże nie możemy bezkrytycznie korzystać z procedury przedstawionej w przykładzie 13.1, ponieważ poziomy energetyczne atomu wieloelektronowego nie zmieniają się na ogół jak  $1/n^2$ . Jeśli ograniczymy nasze rozważania do najbardziej zewnętrznych elektronów, to wiemy, że w wyniku przenikania i ekranowania działa na nie ładunek jądra nieco większy niż  $1e$ , ponieważ w obojętnym atomie pozostałe  $Z - 1$  elektronów kompensuje prawie do jedności ładunek jądrowy. Typowe wartości  $Z_{ef}$  są nieco większe od jedności, więc możemy oczekiwać, że energie wiązania elektronu będą dane wyrażeniem typu  $-hc\mathcal{R}/n^2$ , lecz o nieco mniejszych energiach, niż przewiduje ten wzór. Definiujemy więc **defekt kwantowy**  $\delta$ , podając energię za pomocą wzoru  $-hc\mathcal{R}/(n - \delta)^2$ . Defekt kwantowy najlepiej traktować jako wielkość czysto empiryczną.

Występują pewne stany rozmyte, dla których zależność  $1/n^2$  jest spełniona: stany te noszą nazwę **stanów rydbergowskich**. W takich przypadkach możemy napisać

$$\tilde{\nu} = \frac{I}{hc} - \frac{\mathcal{R}}{n^2} \quad (13.39)$$

i wykorzystać wykres liczb falowych względem  $1/n^2$  do otrzymania  $I$  w wyniku ekstrapolacji; w praktyce użyjemy dopasowania metodą regresji liniowej, korzystając z komputera. Jeśli niższy stan nie jest stanem podstawowym (uogólnienie pojęcia energii jonizacji), to energię jonizacji stanu podstawowego otrzymamy, dodając odpowiednią różnicę energii do energii jonizacji otrzymanej na podstawie granicy jonizacji.

### 13.7 Stany singletowe i trypletowe

Rozważmy poziomy energetyczne atomu He o dwóch elektronach. Wiemy, że konfiguracją stanu podstawowego jest  $1s^2$ , więc możemy spodziewać się, że konfiguracja wzbudzona będzie konfiguracją z jednym elektronem przeniesionym na orbital  $2s$ , dając  $1s^1 2s^1$ . Te dwa elektrony nie muszą być sparowane, ponieważ zajmują różne orbitale. Zgodnie z regułą Hunda stan atomu z równoległymi spinami ma mniejszą energię niż stan ze spinami sparowanymi. Oba stany są stanami dopuszczalnymi i mogą przejawiać się w widmie atomowym.

Spiny równoległe i antyrównoległe (sparowane) dają różny wypadkowy spinowy moment pędu. W przypadku sparowania dwa spinowe momenty pędu znoszą się wzajemnie, dając zerowy spin wypadkowy (jak to pokazano na rys. 13.20). Sparowanie spinów daje **stan singletowy (singlet)**. Jego stan spinowy opisuje funkcja, którą podczas dyskusji zasady Pauliego oznaczyliśmy jako  $\sigma_-$

$$\sigma_-(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \quad (13.40a)$$

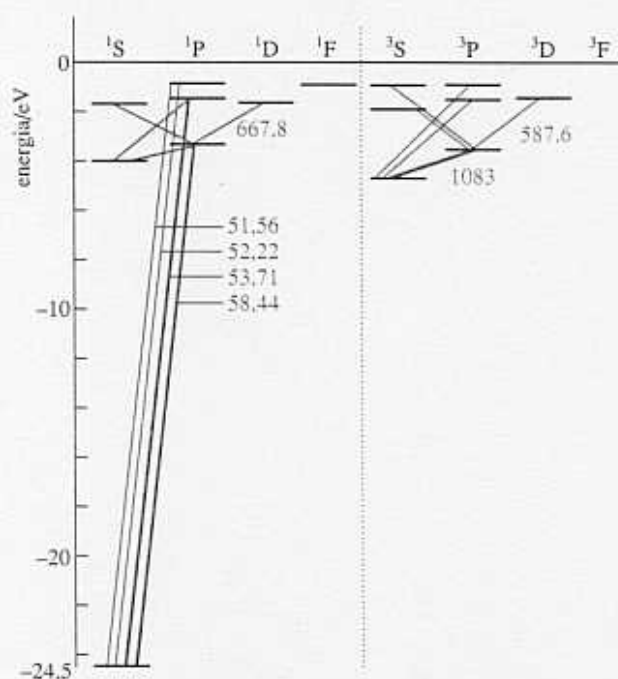
Dodane do siebie dwa równoległe momenty spinowe dają niezerowy spin całkowity, a powstający stan nazywamy **trypletowym**. Jak to zilustrowano na rys. 13.26, są

trzy sposoby otrzymania niezerowego spinu wypadkowego, a spin zerowy osiągamy tylko na jednej drodze. Trzy stany spinowe są opisane wprowadzonymi wcześniej kombinacjami symetrycznymi

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \sigma_+(1,2) = \frac{1}{2^{1/2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} \quad \beta(1)\beta(2) \quad (13.40b)$$

Fakt, że równoległa orientacja spinów dla konfiguracji  $1s^1 2s^1$  atomu He ma niższą energię niż orientacja antyrównoległa, wyrażamy mówiąc, że stan trypletowy konfiguracji  $1s^1 2s^1$  helu ma niższą energię niż stan singletowy. Jest to ogólny wniosek, który dotyczy atomów (i cząsteczek) — dla stanów pochodzących z tej samej konfiguracji stany trypletowe mają na ogół niższą energię niż stany singletowe. Przyczyna różnicy energii jest związana z wpływem korelacji spinowej na oddziaływanie kulombowskie między elektronami, jak o tym przekonaliśmy się, omawiając regułę Hunda dla konfiguracji stanu podstawowego. Ponieważ oddziaływanie kulombowskie między elektronami jest silne, różnice energii między stanami singletowymi i trypletowymi o tej samej konfiguracji mogą być duże. Na przykład dwa stany  $1s^1 2s^1$  He różnią się energią o  $6421 \text{ cm}^{-1}$  (co odpowiada  $0,7961 \text{ eV}$ ).

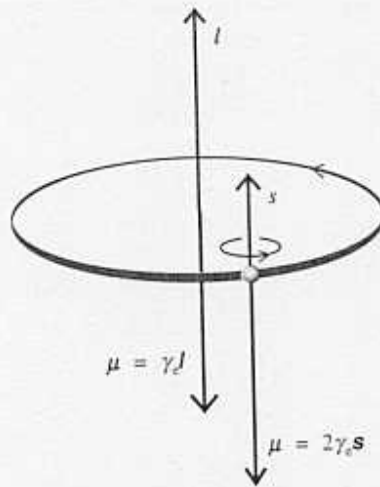
Widmo atomu helu jest bardziej złożone niż widmo atomu wodoru, jednakże ma ono dwie cechy upraszczające. Po pierwsze, rozważamy tylko konfiguracje wzbudzone o postaci  $1s^1 n l^1$ : tzn. wzbudzenia jednoelektronowe. Wzbudzenie dwóch elektronów wymaga energii większej niż energia jonizacji atomu, gdyż zamiast podwójnie wzbudzonego atomu powstaje jon  $\text{He}^+$ . Po drugie, nie ma przejść pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi, ponieważ podczas przejścia nie może zmieniać się względna orientacja spinów dwóch elektronów. W ten sposób widmo pochodzi od przejść pomiędzy stanami singletowymi (ze stanem podstawowym włącznie) i od przejść pomiędzy stanami trypletowymi, lecz nie od przejść między singletami a trypletami. Spektroskopowo hel zachowuje się jak dwa różne indywidua chemiczne. W rzeczywistości początkowo spektroskopiciści sądzili, że hel składa się z „parahelu” i „ortohelu”. Diagram Grotriana dla helu na rys. 13.27 przedstawia te dwa układy przejść.



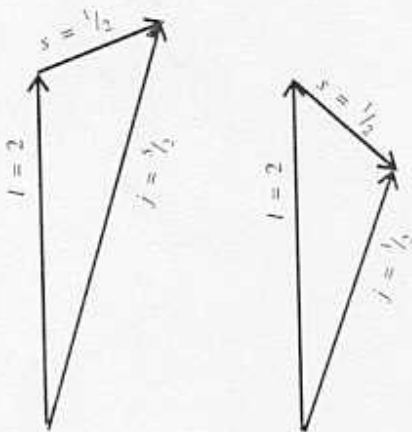
13.27 Część diagramu Grotriana dla atomu helu. Zauważmy, że nie ma przejść między poziomami singletowymi i trypletowymi. Długości fali odpowiadające przejściom podane są w nanometrach

### 13.8 Sprzężenie spinowo-orbitalne

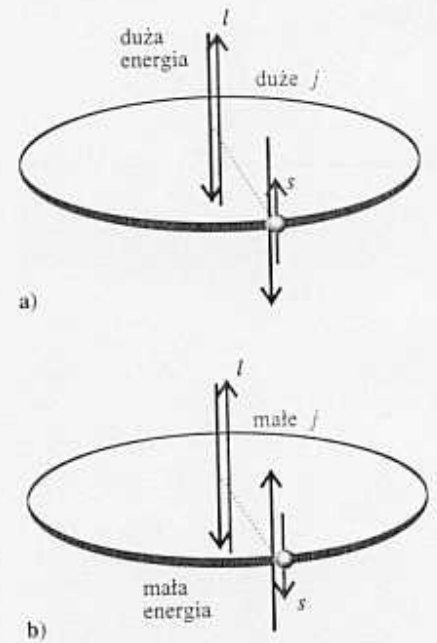
Spin elektronu wnosi dalsze przyczynki do energii atomów. Ponieważ elektron ma spinowy moment pędu, a poruszające się ładunki generują pole magnetyczne, elektron ma moment magnetyczny związany ze spinem (rys. 13.28). Ponadto elektron z orbitalnym momentem pędu (tzn. elektron na orbitalu o  $l > 0$ ) jest w istocie zamkniętym obwodem prądowym o momencie magnetycznym związanym z jego momentem orbitalnym. Oddziaływanie momentów magnetycznych, spinowego i orbitalnego, nosi nazwę **sprzężenia spinowo-orbitalnego**. Wielkość sprzężenia i jego wpływ na poziomy energetyczne atomu zależy od względnej orientacji momentów magnetycznych, spinowego i orbitalnego, a tym samym od względnych orientacji dwóch momentów pędu (rys. 13.29).



13.28 Z momentem pędu związany jest moment magnetyczny ( $\mu$ ). Dla elektronu moment magnetyczny jest antyrównoległy do orbitalnego momentu pędu, ale proporcjonalny do niego. Dla spinowego momentu pędu występuje czynnik 2, który zwiększa moment magnetyczny dwukrotnie (patrz p. 13.10)



13.30 Sprzężenie spinowego i orbitalnego momentu pędu elektronu  $d$  ( $l = 2$ ) daje dwie możliwe wartości  $j$ , zależne od względnej orientacji spinowego i orbitalnego momentu pędu elektronu



13.29 Sprzężenie spinowo-orbitalne jest oddziaływaniem magnetycznym pomiędzy spinowym i orbitalnym momentem magnetycznym. Kiedy momenty pędu są równoległe (a), momenty magnetyczne są ułożone niekorzystnie; kiedy są zorientowane przeciwnie (b), oddziaływanie jest korzystne. To magnetyczne sprzężenie jest powodem rozszczepienia konfiguracji na poziomy

#### a) Całkowity moment pędu

Jeden ze sposobów wyrażenia zależności oddziaływania spinowo-orbitalnego od wzajemnej orientacji momentów pędu, spinowego i orbitalnego, polega na stwierdzeniu, że zależy ono od **całkowitego momentu pędu** elektronu, wektorowej sumy momentów spinowego i orbitalnego. Gdy momenty spinowy i orbitalny są prawie równoległe, całkowity moment pędu jest duży; gdy dwa momenty pędu są przeciwnie skierowane, całkowity moment pędu jest mały.

Całkowity moment pędu elektronu opisują liczby kwantowe  $j$  i  $m_j$ , przy czym  $j = l + \frac{1}{2}$  (gdy dwa momenty pędu mają ten sam kierunek) lub  $j = l - \frac{1}{2}$  (gdy są one przeciwnie skierowane, rys. 13.30). Różne wartości  $j$ , jakie otrzymujemy dla



zadanej wartości  $l$ , wskaźnikują **poziomy** termu. Dla  $l = 0$  jest tylko jedna wartość dopuszczalna,  $j = \frac{1}{2}$  (całkowity moment pędu jest równy spinowemu momentowi pędu, nie ma innych źródeł momentu pędu w atomie). Gdy  $l = 1$ ,  $j$  może wynosić albo  $\frac{3}{2}$  (momenty spinowy i orbitalny są ze sobą zgodne), albo  $\frac{1}{2}$  (momenty spinowy i orbitalny są skierowane przeciwnie).

#### Przykład 13.4

Znajdowanie poziomów dla zadanej konfiguracji

Określ poziomy, jakie mogą powstać z konfiguracji a)  $d^1$ , b)  $s^1$ .

**Metoda** Określ dla każdego przypadku  $l$ , a następnie możliwe wartości  $j$ . Dla układów jednoelektronowych całkowity moment pędu jest sumą lub różnicą momentów orbitalnego i spinowego.

**Odpowiedź** a) Dla elektronu  $d$ ,  $l = 2$  i mamy dwa poziomy należące do konfiguracji, jeden z  $j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$  i drugi z  $j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ . b) Dla elektronu  $s$ ,  $l = 0$  i możliwy jest tylko jeden poziom  $j = \frac{1}{2}$ .

**Zadanie 13.7** Określ poziomy konfiguracji a)  $p^1$  i b)  $f^1$ .

[a)  $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ ; b)  $\frac{7}{2}, \frac{5}{2}$ ]

Zależność oddziaływania spinowo-orbitalnego od wartości  $j$  wyrażamy za pomocą stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego  $A$  (zazwyczaj podawanej w liczbach falowych). Obliczenia kwantowomechaniczne przewidują następującą zależność energii poziomów od liczb kwantowych  $s, l$  i  $j$ :

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2}hcA\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \quad (13.41)$$

#### Uzasadnienie 13.10

Energia momentu magnetycznego  $\mu$  umieszczonego w polu magnetycznym  $B$  jest dana iloczynem skalarnym  $-\mu \cdot B$ . Pole magnetyczne związane z orbitalnym momentem pędu elektronu jest proporcjonalne do  $l$ ; moment magnetyczny  $\mu$  związany ze spinem elektronu jest proporcjonalny do  $s$ . Tak więc energia oddziaływania jest proporcjonalna do iloczynu skalarnego  $s \cdot l$

$$\text{energia oddziaływania} = -\mu \cdot B \propto s \cdot l$$

Zauważmy następnie, że całkowity moment pędu jest sumą wektorową momentów spinowego i orbitalnego;  $j = l + s$ . Aby obliczyć wartość wektora  $j$ , rozważmy

$$j \cdot j = (l + s) \cdot (l + s) = l \cdot l + s \cdot s + 2s \cdot l$$

To znaczy

$$s \cdot l = \frac{1}{2}\{j^2 - l^2 - s^2\}$$

Wyrażenie to jest wyrażeniem klasycznym. Aby otrzymać wyrażenie kwantowe, potraktujemy wszystkie wielkości jako operatory i zapiszemy w postaci

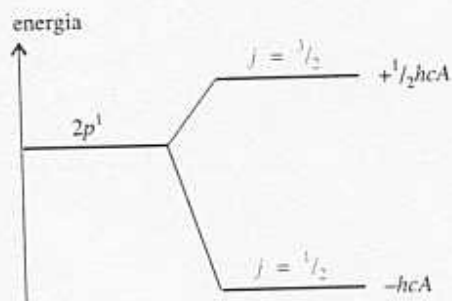
$$\hat{s} \cdot \hat{l} = \frac{1}{2}\{\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2\} \quad (13.42)$$

Dalej obliczymy wartości spodziewane

$$\begin{aligned} \langle j, l, s | \hat{s} \cdot \hat{l} | j, l, s \rangle &= \frac{1}{2} \langle j, l, s | \hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2 | j, l, s \rangle \\ &= \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \end{aligned} \quad (13.43)$$

Następnie, podstawiając otrzymane wyrażenie do wzoru na energię i oznaczając stałą proporcjonalności jako  $4cA/\hbar^2$ , otrzymujemy równanie (13.41). Obliczenie  $A$  jest znacznie bardziej złożone; patrz literatura uzupełniająca.

### Przykład objaśniający



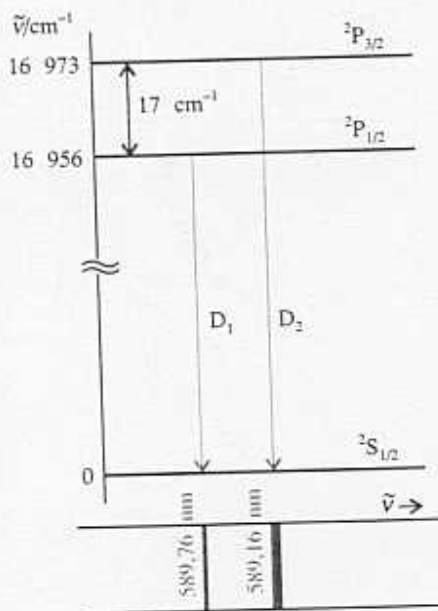
13.31 Poziomy termu  ${}^2P$  pochodzące od sprzężenia spinowo-orbitalnego. Zauważmy, że poziom o niższym  $j$  leży poniżej poziomu o wyższym  $j$

W stanie podstawowym atomu metalu alkalicznego niesparowany elektron ma  $l = 0$ , stąd  $j = \frac{1}{2}$ . Ponieważ orbitalny moment pędu jest w tym stanie zerowy, zerowa jest również energia sprzężenia spinowo-orbitalnego (możemy się o tym przekonać, podstawiając  $j = s$  i  $l = 0$  w równaniu (13.41)). Wzbudzenie elektronu na orbital o  $l = 1$  i niezerowym orbitalnym momencie pędu daje pole, które oddziałuje ze spinem. Dla tej konfiguracji elektron daje poziomy  $j = \frac{3}{2}$  lub  $j = \frac{1}{2}$  o energiach

$$E_{3/2} = \frac{1}{2} hcA \left\{ \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - 1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right\} = \frac{1}{2} hcA$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} hcA \left\{ \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 1 \cdot 2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \right\} = -hcA$$

Diagram energetyczny przedstawiono na rys. 13.31. Zauważmy, że „środek ciężkości” poziomów pozostaje nie zmieniony, ponieważ są cztery stany o energii  $\frac{1}{2} hcA$  i dwa stany o energii  $-hcA$ .



13.32 Diagram poziomów energetycznych odpowiedzialnych za linię D sodu. Odstęp pomiędzy liniami spektralnymi ( $17 \text{ cm}^{-1}$ ) jest związany z rozszczepieniem poziomów termu  ${}^2P$

Wartość sprzężenia spinowo-orbitalnego zależy od ładunku jądra. Aby zrozumieć, dlaczego tak jest, wyobraźmy sobie, że znajdujemy się na krążącym elektronie, obserwując pozorny ruch wokół nas obdarzonego ładunkiem jądra (analogiczny do wschodów i zachodów słońca). Znajdujemy się w środku kołowego obwodu prądowego. Im większy ładunek jądra, tym większy odpowiadający mu prąd, a stąd otrzymamy silniejsze pole magnetyczne. Ponieważ spinowy moment magnetyczny elektronu oddziałuje z orbitalnym polem magnetycznym, więc im większy ładunek jądra, tym silniejsze jest oddziaływanie spinowo-orbitalne. Sprzężenie szybko rośnie z liczbą atomową (dla atomu wodoropodobnego jak  $Z^4$ ). Jest ono małe dla wodoru (dając przesunięcia poziomów nie przekraczające  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ), natomiast w ciężkich atomach, takich jak Pb, sprzężenie jest bardzo duże (dając przesunięcia rzędu tysięcy odwrotnych centymetrów).

### b) Struktura subtelna

Obserwujemy dwie linie spektralne, gdy elektron  $p$  wzbudzonego elektronowo atomu metalu alkalicznego przechodzi na niższy orbital  $s$ . Jedna linia pochodzi od przejścia z poziomu  $j = \frac{3}{2}$ , a druga linia od przejścia z poziomu  $j = \frac{1}{2}$  tej samej konfiguracji. Te dwie linie są przykładem **struktury subtelnej**. Strukturę subtelną widać wyraźnie w widmie emisyjnym par sodu wzbudzanych wyładowaniem elektrycznym (na przykład w jednym z rodzajów oświetlenia ulicznego). Żółta linia  $589 \text{ nm}$  (około  $17 000 \text{ cm}^{-1}$ ) jest w rzeczywistości dubletem, złożonym z linii  $589,76 \text{ nm}$  ( $16 956,2 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $589,16 \text{ nm}$  ( $16 973,3 \text{ cm}^{-1}$ ); składowe tego dubletu nazywane są „liniami D” widma (rys. 13.32). Stąd dla atomu sodu sprzężenie spinowo-orbitalne daje rozszczenie energii poziomów o około  $17 \text{ cm}^{-1}$ .

### Przykład 13.5 Wyznaczanie stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego na podstawie analizy widma

Powstawanie linii D w widmie atomowego sodu przedstawiono na rys. 13.32. Oblicz stałą sprzężenia spinowo-orbitalnego dla wzbudzonej konfiguracji atomu sodu.

**Metoda** Rysunek 13.32 pokazuje, że rozszczepienie linii jest równe różnicy energii poziomów  $j = \frac{3}{2}$  i  $\frac{1}{2}$  konfiguracji wzbudzonej. Różnice energii możemy wyrazić za pomocą  $A$ , korzystając z równania (13.41). Podstawiamy więc obserwowane rozszczepienie do wzoru na różnicę energii, jaką otrzymamy na podstawie równania (13.41), i rozwiązujemy równania względem  $A$ .

**Odpowiedź** Rozszczepienie poziomów wynosi

$$\Delta\bar{\nu} = A \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \right] = \frac{3}{2} A$$

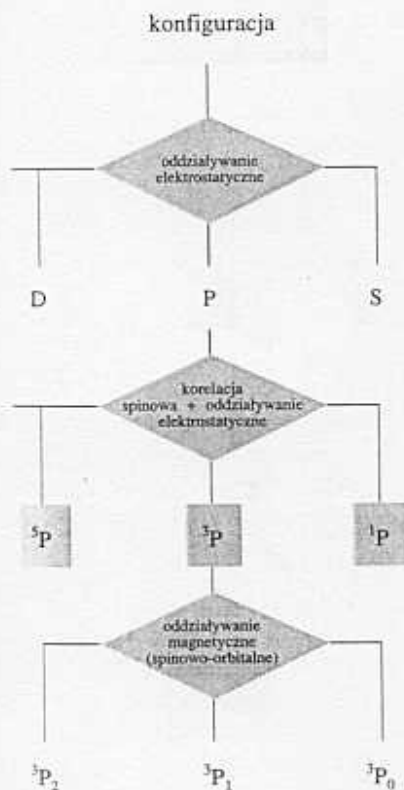
Wartość doświadczalna wynosi  $17,2 \text{ cm}^{-1}$ , stąd

$$A = \frac{2}{3} \cdot (17,2 \text{ cm}^{-1}) = 11,5 \text{ cm}^{-1}$$

**Komentarz** Takie samo obliczenie dla innych atomów metali alkalicznych daje: Li:  $0,23 \text{ cm}^{-1}$ ; K:  $38,5 \text{ cm}^{-1}$ ; Rb:  $158 \text{ cm}^{-1}$ ; Cs:  $370 \text{ cm}^{-1}$ . Zauważmy zwiększanie się  $A$  z liczbą atomową  $Z$  (dla tych wieloelektronowych atomów jest ono wolniejsze niż  $Z^4$ ).

**Zadanie 13.8** Konfiguracja  $\dots 4p^6 5d^1$  rubidu ma dwa poziomy  $25\,700,56 \text{ cm}^{-1}$  i  $25\,703,52 \text{ cm}^{-1}$  powyżej stanu podstawowego. Ile wynosi stała sprzężenia spinowo-orbitalnego w tym stanie wzbudzonym?

[ $1,18 \text{ cm}^{-1}$ ]



13.33 Zestawienie rodzajów oddziaływań, które są odpowiedzialne za różne rodzaje rozszczepienia poziomów energetycznych w atomach. Dla lekkich atomów oddziaływania magnetyczne są małe, ale w przypadku ciężkich atomów mogą one dominować nad oddziaływaniami elektrostatycznymi

## 13.9 Symbole termów i reguły wyboru

Korzystaliśmy powyżej z wyrażenia „poziom  $j = \frac{3}{2}$  konfiguracji”. Symbol termu, który jest symbolem typu  ${}^2P_{3/2}$  lub  ${}^3D_2$  podaje tę informację w sposób bardziej zwarty.

Konwencja dotycząca używania małych liter do oznaczania orbitali, a dużych liter do oznaczania stanów układu obowiązuje ogólnie w spektroskopii, nie tylko atomowej. Symbol termu daje trzy rodzaje informacji:

1. Duża litera (np. P lub D) oznacza liczbę kwantową całkowitego orbitalnego momentu pędu,  $L$ .
2. Lewy indeks górny w symbolu termu (na przykład 2 w  ${}^2P_{3/2}$ ) informuje o multipletowości termu.
3. Prawy indeks dolny w symbolu termu (na przykład 3/2 w  ${}^2P_{3/2}$ ) jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu,  $J$ .

Objaśnimy teraz, co oznacza każde z tych stwierdzeń; odpowiednie przyczynki do energii przedstawiono na rys. 13.33.

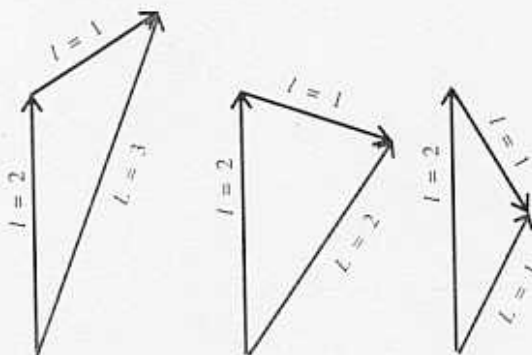
### a) Całkowity orbitalny moment pędu

Gdy obecnych jest kilka elektronów, trzeba rozstrzygnąć, jak dodają się lub jak znośzą wzajemnie ich orbitalne momenty pędu. Liczba kwantowa całkowitego orbitalnego momentu pędu,  $L$ , informuje nas o wartości momentu pędu danego wzorem

$\{L(L+1)\}^{1/2}\hbar$ . Ma on  $2L+1$  orientacji, oznaczonych liczbą kwantową  $M_L$ , która może przybierać wartości  $L, L-1, \dots, -L$ . Podobne uwagi odnoszą się do liczby kwantowej całkowitego spinu,  $S$ , liczby kwantowej  $M_S$ , liczby kwantowej całkowitego momentu pędu,  $J$ , i liczby kwantowej  $M_J$ .

Wartości  $L$  (liczba nieujemna) otrzymamy, sprzęgając poszczególne orbitalne momenty pędu za pomocą szeregu Clebscha–Gordana

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (13.44)$$



13.34 Całkowite orbitalne momenty pędu elektronu  $p$  i elektronu  $d$  są kwantowane liczbą kwantową  $L = 3, 2$  i  $1$ . Różnym wartościom odpowiadają różne względne orientacje obu momentów pędu

Znak modułu dodano do  $l_1 - l_2$ , ponieważ  $L$  jest liczbą dodatnią. Maksymalną wartość  $L = l_1 + l_2$  otrzymamy, gdy dwa orbitalne momenty pędu mają ten sam kierunek, najniższą wartość  $|l_1 - l_2|$  otrzymamy, gdy są one skierowane przeciwnie. Wartości pośrednie reprezentują możliwe pośrednie orientacje dwóch momentów (rys. 13.34). Dla dwóch elektronów  $p$  (dla których  $l_1 = l_2 = 1$ ),  $L = 2, 1, 0$ . Kod przypisania liter wartościom  $L$  jest taki sam, jak dla oznaczenia orbitali  $s, p, d, f, \dots$ , lecz korzystamy z dużych liter łacińskich

$L :$	0	1	2	3	4	5	6	...
	S	P	D	F	G	H	I	...

Tak więc konfiguracja  $p^2$  może dać termy D, P i S. Termy różnią się energią ze względu na różny przestrzenny rozkład elektronów i wynikające stąd różnice w odpychaniu pomiędzy nimi.

Zamknięta powłoka ma zerowy orbitalny moment pędu, ponieważ wszystkie orbitalne momenty pędu elektronów sumują się, dając zero. Dlatego, ustalając symbole termu, rozważamy jedynie elektrony z nie zapełnionych powłok. Dla przypadku pojedynczego elektronu na zewnątrz zamkniętej powłoki wartość  $L$  jest taka sama jak wartość  $l$ ; konfiguracja  $[\text{Ne}]3s^1$  ma tylko term S.

### Przykład 13.6 Otrzymywanie całkowitego momentu pędu konfiguracji

Znajdź termy wywodzące się z konfiguracji a)  $d^2$ , b)  $p^3$ .

**Metoda** Korzystamy z szeregu Clebscha–Gordana, zaczynając od znalezienia najmniejszej wartości  $L$  (w ten sposób ustalimy, gdzie ten szereg się kończy). Gdy sprzęgających się elektronów jest więcej niż dwa, stosujemy kolejno dwa szeregi: pierwszy daje sprzężenie dwóch elektronów, a następny ustala sprzężenie trzeciego elektronu z każdym z wypadkowych stanów itd.

**Odpowiedź** a) Minimalna wartość:  $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$ , stąd otrzymujemy wartości

$$L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \dots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$$



odpowiadające kolejno termom G, F, D, P, S. b) Pierwsze sprzężenie, minimalna wartość:  $|1 - 1| = 0$ , stąd

$$L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, \dots, 0 = 2, 1, 0$$

Teraz sprzęgamy  $l_3$  z  $L' = 2$ , otrzymując  $L = 3, 2, 1$ ; z  $L' = 1$ , otrzymując  $L = 2, 1, 0$ ; i z  $L' = 0$ , otrzymując  $L = 1$ . Ostateczny wynik jest następujący:

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

dając jeden term F, dwa D, trzy P i jeden term S.

**Zadanie 13.9** Powtórz przykład dla konfiguracji a)  $f^1 d^1$  i b)  $d^3$ .

[a) H, G, F, D, P; b) I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S]

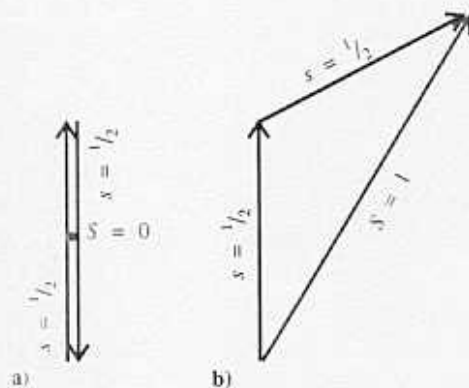
### b) Multipletowość

Gdy występuje kilka elektronów, musimy ustalić liczbę kwantową całkowitego spinowego momentu pędu,  $S$  (nieujemna liczba połówkowa lub całkowita).<sup>8</sup> Jeszcze raz skorzystamy z szeregu Clebscha–Gordana o postaci

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (13.45)$$

aby zdecydować o wartości  $S$ , pamiętając, że każdy elektron ma spin  $s = \frac{1}{2}$ , co daje w rezultacie  $S = 1, 0$  (rys. 13.35). Jeśli mamy trzy elektrony, to całkowity spinowy moment pędu otrzymamy, sprzęgając trzeci spin do każdej wartości  $S$  dla dwóch poprzednich spinów, co daje  $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$  i  $S = \frac{1}{2}$ .

**Multipletowość** termu ma wartość  $2S + 1$ . Gdy  $S = 0$  (np. dla zamkniętej powłoki), wszystkie elektrony są sparowane i nie ma wypadkowego spinu: takie uporządkowanie daje term singletowy, np.  $^1S$ . Pojedynczy elektron ma  $S = s = \frac{1}{2}$ , tak więc konfiguracja  $[\text{Ne}]3s^1$  może dać term dubletowy,  $^2S$ . Podobnie konfiguracja  $[\text{Ne}]3p^1$  jest dubletem,  $^2P$ . Gdy występują dwa niesparowane elektrony  $S = 1$ , a stąd  $2S + 1 = 3$  i otrzymujemy term trypletowy, np.  $^3D$ . Względne energie stanów singletowych i trypletowych dyskutowaliśmy w p. 13.7, gdzie stwierdziliśmy, że ich energie różnią się ze względu na różny udział korelacji spinowej.



13.35 Dla dwóch elektronów (dla których  $s = \frac{1}{2}$ ) są dozwolone tylko dwa stany, o całkowitym spinie  $S = 0$  lub  $S = 1$ . Stan o  $S = 0$  może mieć tylko jedną wartość  $M_S$  ( $M_S = 0$ ) i jest singletem. Stan o  $S = 1$  może mieć jedną z trzech wartości  $M_S (+1, 0, -1)$  i jest trypletem. Wektorowe reprezentacje stanów singletowych i trypletowych pokazane są odpowiednio na rys. 13.20 i 13.26

### c) Całkowity moment pędu

Przekonał się wcześniej, że liczba kwantowa  $j$  niesie informacje o względnej orientacji spinowego i orbitalnego momentu pędu pojedynczego elektronu. Liczba kwantowa całkowitego momentu pędu,  $J$  (liczba nieujemna całkowita lub połówkowa) ma takie samo znaczenie dla kilku elektronów. Jeśli mamy pojedynczy elektron na zewnątrz zamkniętej powłoki, to  $J = j$  z  $j$  równym  $l + \frac{1}{2}$  lub  $|l - \frac{1}{2}|$ . Dla konfiguracji  $[\text{Ne}]3s^1$  mamy  $j = \frac{1}{2}$  (ponieważ  $l = 0$ , a  $s = \frac{1}{2}$ ), stąd też term  $^2S$  ma pojedynczy poziom, który oznaczamy  $^2S_{1/2}$ . Konfiguracja  $[\text{Ne}]3p^1$  ma  $l = 1$ , stąd  $j = \frac{1}{2}$  i  $\frac{3}{2}$ ; term  $^2P$  ma więc dwa poziomy  $^2P_{3/2}$  i  $^2P_{1/2}$ . Poziomy te mają różną energię ze względu na magnetyczne oddziaływania spinowo-orbitalne.

Jeśli występuje kilka elektronów na zewnątrz zamkniętej powłoki, musimy rozważyć sprzężenie wszystkich spinowych i wszystkich orbitalnych momentów pędu. Ten złożony problem można uprościć, gdy sprzężenie spinowo-orbitalne jest słabe

<sup>8</sup>Należy rozróżnić  $S$  (pisane kursywą), liczbę kwantową całkowitego spinu, od symbolu termu,  $S$ .

(dla atomów o małej liczbie atomowej), wtedy można zastosować schemat **sprzężenia Russella–Saundersa**. Schemat ten oparty jest na założeniu, że jeżeli sprzężenie spinowo-orbitalne jest słabe, to jest ono skuteczne tylko wtedy, gdy wszystkie momenty orbitalne działają kooperatywnie. Przyjmujemy więc, że sprzęgają się wszystkie momenty orbitalne elektronów, dając wypadkowe  $L$ , i podobnie wszystkie spiny sprzęgają się, dając wypadkowe  $S$ . Dopiero na tym etapie rozważamy sprzężenie się dwóch rodzajów momentów poprzez oddziaływanie spinowo-orbitalne, które daje wypadkowe  $J$ . Dozwolone wartości  $J$  są dane za pomocą szeregu Clebscha–Gordana

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (13.46)$$

Na przykład dla termu  ${}^3D$  konfiguracji  $[\text{Ne}]2p^13p^1$  dopuszczalnymi wartościami  $J$  są 3, 2, 1 (ponieważ  ${}^3D$  ma  $L = 2$  i  $S = 1$ ), tak że term ma trzy poziomy  ${}^3D_3$ ,  ${}^3D_2$  i  ${}^3D_1$ .

Gdy  $L > S$ , multipletowość jest równa liczbie poziomów. Na przykład term  ${}^2P$  ma dwa poziomy  ${}^2P_{3/2}$  i  ${}^2P_{1/2}$ , natomiast  ${}^3D$  ma trzy poziomy  ${}^3D_3$ ,  ${}^3D_2$  i  ${}^3D_1$ . Jednakże sytuacja jest inna, gdy  $L < S$ : term  ${}^2S$  ma tylko jeden poziom  ${}^2S_{1/2}$ .

### Przykład 13.7 Wyprowadzanie symboli termów

Zapisz symbole termów powstających z konfiguracji stanu podstawowego a) Na, b) F i c) ze wzbudzonej konfiguracji węgla  $1s^22s^22p^13p^1$ .

**Metoda** Zaczynamy, zapisując konfigurację z pominięciem wewnętrznych zamkniętych powłok. Następnie sprzęgamy momenty orbitalne, aby wyznaczyć  $L$ , i spiny, aby otrzymać  $S$ . Z kolei sprzęgamy  $L$  i  $S$ , otrzymując  $J$ . Na koniec wyrażamy term jako  ${}^{2S+1}\{L\}_J$ , gdzie  $\{L\}$  oznacza odpowiednią literę. Dla atomu F o konfiguracji walencyjnej  $2p^5$  potraktuj pojedynczą lukę w konfiguracji zamkniętopowłokowej  $2p^6$  jako pojedynczą cząstkę.

**Odpowiedź** a) Dla atomu Na konfiguracją podstawową jest  $[\text{Ne}]3s^1$ , rozważymy więc pojedynczy elektron  $3s$ . Ponieważ  $L = l = 0$ , a  $S = s = \frac{1}{2}$ , jedyna możliwa wartość  $J = j = s = \frac{1}{2}$ , stąd symbolem termu jest  ${}^2S_{1/2}$ .

b) Dla atomu F mamy konfigurację  $[\text{Ne}]2s^22p^5$ , którą możemy potraktować jako  $[\text{Ne}]2p^{-1}$  (gdzie zapis  $2p^{-1}$  oznacza brak elektronu  $2p$ ). Stąd  $L = 1$  i  $S = s = \frac{1}{2}$ . Dozwolone są dwie wartości  $J = j$ :  $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ . Stąd też symbole termów dla dwóch poziomów są następujące:  ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$ .

c) Dla atomu C konfiguracja sprowadza się do  $2p^13p^1$ . Jest to problem dwuelektronowy,  $l_1 = l_2 = 1$ ,  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ . Stąd otrzymujemy  $L = 2, 1, 0$  oraz  $S = 1, 0$ . Termami są więc  ${}^3D$  i  ${}^1D$ ,  ${}^3P$  i  ${}^1P$  oraz  ${}^3S$  i  ${}^1S$ . Dla  ${}^3D$ ,  $L = 2$  i  $S = 1$ , stąd  $J = 3, 2, 1$ , co daje poziomy  ${}^3D_3, {}^3D_2$  i  ${}^3D_1$ . Dla  ${}^1D$ ,  $L = 2$  i  $S = 0$ , mamy więc pojedynczy poziom  ${}^1D_2$ . Tryplet poziomów  ${}^3P$  ma zapis  ${}^3P_2, {}^3P_1$  i  ${}^3P_0$ , a singletem jest  ${}^1P_1$ . Dla termu  ${}^3S$  jest tylko jeden poziom  ${}^3S_1$  (ponieważ  $J = 1$ ), a termem singletowym jest  ${}^1S_0$ .

**Komentarz** Powodem, dla którego rozważaliśmy wzbudzoną konfigurację węgla, jest fakt, że w konfiguracji podstawowej  $2p^2$  zasada Pauliego zabrania występowania niektórych termów, a rozstrzygnięcie, które pozostaje (w efekcie  ${}^1D, {}^3P, {}^1S$ ) jest dość skomplikowane. Ważne jest rozróżnienie pomiędzy „równoważnymi elektronami” zajmującymi ten sam orbital i „nierównoważnymi elektronami” okupującymi różne orbitale.

**Zadanie 13.10** Zapisz termy powstające z konfiguracji a)  $2s^1 2p^1$ , b)  $2p^1 3d^1$ .

$$\begin{aligned} & \text{[a] } ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1; \\ & \text{b) } ^3F_4, ^3F_3, ^3F_2, ^1F_3, ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1 \end{aligned}$$

Sprzężenie Russella–Saundersa zawodzi, gdy sprzężenie spinowo-orbitalne jest duże (w ciężkich atomach). W tym przypadku momenty spinowe i orbitalne poszczególnych elektronów sprzęgają się, dając wartości  $j$ , z kolei te tworzą wypadkowe  $J$ . Schemat ten nazywamy **sprzężeniem  $jj$** . Na przykład w konfiguracji  $p^2$  wartościami  $j$  dla każdego elektronu są  $\frac{3}{2}$  i  $\frac{1}{2}$ . W przypadku silnego sprzężenia pomiędzy spinowym i orbitalnym momentem pędu najlepiej traktować elektron jako cząstkę o momencie pędu  $j = \frac{3}{2}$  lub  $\frac{1}{2}$ . Te poszczególne całkowite momenty pędu sprzęgają się w następujący sposób:

$$\begin{array}{ll} j_1 = 3/2 \text{ z } j_2 = 3/2 & J = 3, 2, 1, 0 \\ j_1 = 3/2 \text{ z } j_2 = 1/2 & J = 2, 1 \\ j_1 = 1/2 \text{ z } j_2 = 3/2 & J = 2, 1 \\ j_1 = 1/2 \text{ z } j_2 = 1/2 & J = 1, 0 \end{array}$$

Dla ciężkich atomów, w których obowiązuje sprzężenie  $jj$ , podczas dyskusji ich energii najlepiej używać powyższych liczb kwantowych.

Chociaż powinno się używać sprzężenia  $jj$  do obliczania energii ciężkich atomów, to można w dalszym ciągu używać symboli termów otrzymanych na drodze sprzężenia Russella–Saundersa. Aby przekonać się, dlaczego takie postępowanie jest słuszne, musimy prześledzić, jak zmieniają się energie stanów atomu ze wzrostem energii sprzężenia spinowo-orbitalnego. Odpowiedni **diagram korelacyjny** przedstawiono na rys. 13.36. Pokazuje on, że istnieje związek pomiędzy schematami słabego sprzężenia spinowo-orbitalnego (sprzężenia Russella–Saundersa) i silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego (sprzężenia  $jj$ ), stąd też oznaczeń otrzymanych przy użyciu schematu Russella–Saundersa można używać do oznaczania stanów schematu sprzężenia  $jj$ .

#### d) Reguły wyboru

Używając symboli termów, możemy określić dowolny stan atomu i dowolne przejście spektralne. Na przykład przejściami dającymi żółty dublet sodu (przejścia te pokazano na rys. 13.32) są



Używamy konwencji, że w zapisie term wyższy poprzedza term niższy. Odpowiednie przejścia absorpcyjne oznaczamy

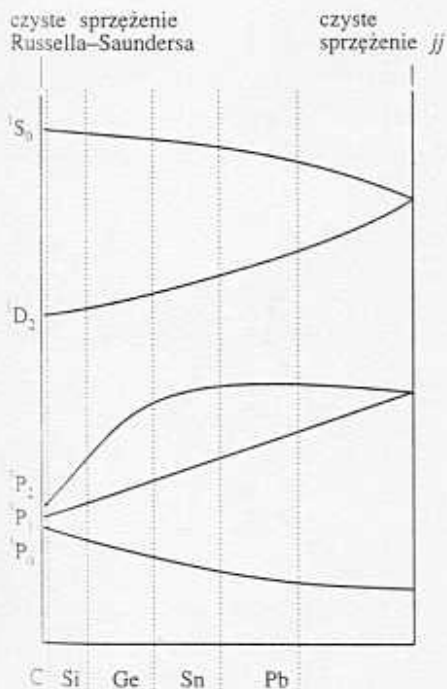


(Pominięto zapis konfiguracji.)

Jak wiemy, reguły wyboru wynikają z zachowania momentu pędu w czasie przejścia, przy czym foton ma spin równy 1. Można je wyrazić za pomocą symboli termów, ponieważ zawierają one informacje o momencie pędu. Szczegółowa analiza prowadzi do następujących reguł:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 & \Delta L &= 0, \pm 1 & \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \text{ z wyjątkiem } J = 0 \leftrightarrow J = 0 \end{aligned} \quad (13.47)$$

Reguła wyboru dotycząca  $\Delta S$  (brak zmian wypadkowego spinu) wynika stąd, że światło nie działa bezpośrednio na spin. Reguły dotyczące  $\Delta L$  i  $\Delta l$  stwierdzają, że



13.36 Diagram korelacyjny dla niektórych stanów układu dwuelektronowego. Atomom odpowiada sytuacja pośrednia pomiędzy dwoma ekstremami, ale im cięższy atom, tym bardziej zbliża się do sytuacji odpowiadającej czystemu sprzężeniu  $jj$

musi się zmieniać moment pędu elektronu (tak, że  $\Delta l = \pm 1$ ), lecz to, czy pociąga to za sobą całkowitą zmianę momentu orbitalnego, zależy od sprzężenia.

Podane wyżej reguły wyboru odnoszą się do przypadków, gdy obowiązuje sprzężenie Russella–Saundersa (w lekkich atomach). Jeśli będziemy używać oznaczeń termów atomowych za pomocą symboli takich jak  $^3D$ , to przekonamy się, że w miarę wzrostu liczby atomowej reguły te będą zawodzić, ponieważ w miarę jak zacznie łączyć się sprzężenie  $jj$ , liczby kwantowe  $S$  i  $L$  będą liczbami źle zdefiniowanymi. Wyjaśnialiśmy już wcześniej, że symbole termów Russella–Saundersa dają jedynie wygodny sposób oznaczania termów ciężkich atomów, nie mają one żadnego bezpośredniego związku z rzeczywistymi momentami pędu elektronów w ciężkim atomie. Z tego powodu przejścia pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi (dla których  $\Delta S = \pm 1$ ) zabronione w atomach lekkich stają się dozwolone w ciężkich atomach.

### 13.10 Wpływ pól magnetycznych

Z orbitalnym i spinowym momentem pędu związane są momenty magnetyczne (doświadczenie Sterna–Gerlacha, p. 12.8, pokazuje to dla spinu elektronu). Można oczekiwać, że zastosowanie pola magnetycznego będzie modyfikować widmo atomowe. Określmy najpierw zależność energii atomu od natężenia zewnętrznego pola i jego wpływ na widmo.

#### a) Moment magnetyczny elektronu

Orbitalny moment pędu elektronu wokół osi  $z$  (przyjmujemy ją tutaj jako zgodną z kierunkiem przyłożonego pola) wynosi  $m_l \hbar$ . Ponieważ składowa momentu magnetycznego w kierunku  $z$ ,  $\mu_z$ , jest proporcjonalna do momentu pędu wokół tej osi, mamy

$$\mu_z = \gamma_e m_l \hbar \quad (13.48)$$

gdzie  $\gamma_e$  jest stałą, nazywaną **stosunkiem magnetogirycznym** elektronu. Jeśli przyjmujemy, że moment magnetyczny pochodzi od krążącego elektronu o ładunku  $-e$ , klasyczna elektrodynamika daje następujący wynik:

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \quad (13.49)$$

Znak ujemny (pochodzący od znaku ładunku elektronu) oznacza, że orbitalny moment magnetyczny elektronu jest antyrównoległy do orbitalnego momentu pędu (jak pokazano na rys. 13.28). Możliwymi wartościami  $\mu_z$  są więc

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} \cdot m_l \hbar = -\mu_B m_l \quad (13.50)$$

gdzie **magneton Bohra**  $\mu_B$  jest równy

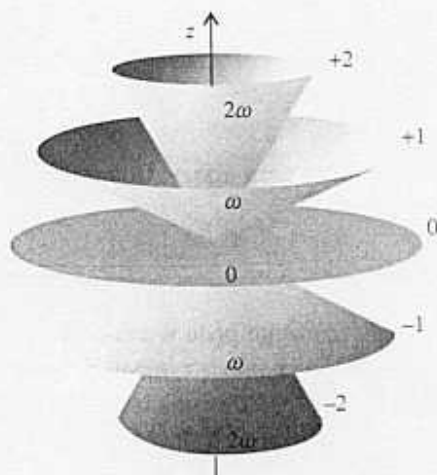
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (13.51)$$

Wartość liczbową magnetonu Bohra wynosi  $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ . Magneton Bohra traktowany jest często jako podstawowy kwant momentu magnetycznego.

Energia momentu magnetycznego w polu magnetycznym o wartości  $B$  i kierunku  $z$  wynosi<sup>9</sup>

$$E = -\mu_z B \quad (13.52)$$

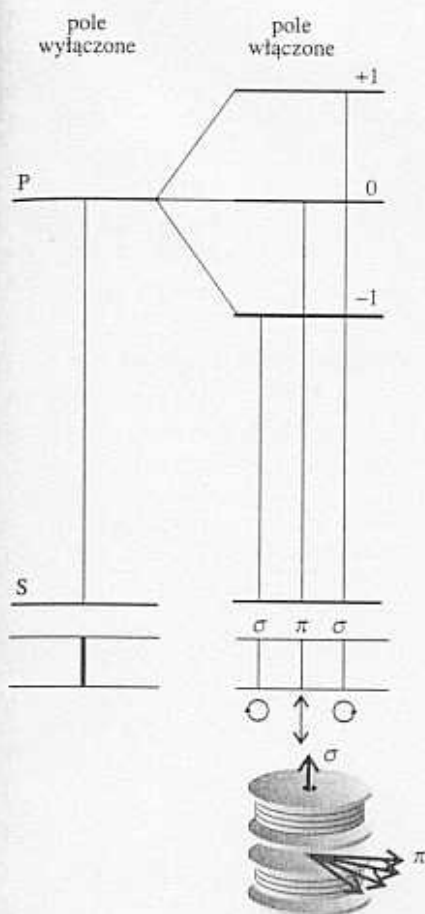
Dlatego w obecności pola magnetycznego elektron w stanie o liczbie kwantowej  $m_l$



13.37 Różne energie stanów  $m_l$  w polu magnetycznym są scharakteryzowane przez różne prędkości precesji wektorów reprezentujących moment pędu

<sup>9</sup>Jest to wynik standardowej teorii magnetycznej.  $B$  jest indukcją pola magnetycznego mierzoną w teslach, T;  $1 \text{ T} = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$ . Niekiedy stosowana jest jednostka gaus, G;  $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ .





13.38 Normalny efekt Zeemana. Po lewej, kiedy pole jest wyłączone, obserwujemy pojedynczą linię spektralną. Kiedy pole jest włączone, linia rozszczepia się na trzy składowe, różniące się polaryzacją. Linie spolaryzowane kołowo są nazywane liniami  $\sigma$ ; linie spolaryzowane w płaszczyźnie są nazywane liniami  $\pi$ . Od położenia obserwatora zależy, która linia jest obserwowana

ma dodatkowy przyczynek energetyczny dany wzorem

$$E_{m_l} = \mu_B m_l B \quad (13.53)$$

Takie samo wyrażenie z  $M_L$  zamiast  $m_l$  stosuje się, gdy orbitalny moment magnetyczny pochodzi od kilku elektronów.

Elektron  $p$  ma  $l = 1$  i  $m_l = 0, \pm 1$ . Bez pola magnetycznego te trzy stany są zdegenerowane. Po przyłożeniu pola degeneracja zostaje zniesiona: stan z  $m_l = +1$  zwiększa energię o  $\mu_B B$ , stan z  $m_l = 0$  pozostaje nie zmieniony, a energia stanu  $m_l = -1$  obniża się o  $\mu_B B$ :

$$E_{+1} = +\mu_B B \quad E_0 = 0 \quad E_{-1} = -\mu_B B$$

Różne energie wynikające z oddziaływania z polem zewnętrznym czasem przedstawia się na modelu wektorowym jako **precesję**, czyli przemieszczanie wokół ich stożków z szybkością precesji proporcjonalną do energii stanu (rys. 13.37). Spinowy moment magnetyczny elektronu jest również proporcjonalny do jego momentu pędu. Jednakże nie jest on równy  $\gamma_e m_s \hbar$ , lecz jest w przybliżeniu dwukrotnie większy

$$\mu_z = g_e \gamma_e m_s \hbar \quad g_e = 2,002\,319 \dots \quad (13.54)$$

Dodatkowy czynnik  $g_e$  nosi nazwę **wartości  $g$**  elektronu. Czynnik 2 (który należy odróżnić od 2,0023) wyprowadza się z równania Diraca; dodatkowe 0,0023 pochodzi od oddziaływań elektronu z fluktuacjami elektromagnetycznymi próżni otaczającej elektron. Energia elektronu w stanie  $m_s$  w polu magnetycznym o wartości  $B$  i kierunku  $z$  wynosi

$$E_{m_s} = -g_e \gamma_e m_s \hbar B = g_e \mu_B m_s B \quad (13.55)$$

Takie samo wyrażenie z  $M_S$  zamiast  $m_s$  odnosi się do całkowitego momentu magnetycznego, pochodzącego od spinów kilku elektronów.

## b) Efekt Zeemana

**Efekt Zeemana** polega na modyfikacji widma atomowego po przyłożeniu silnego pola magnetycznego. W szczególności **normalny efekt Zeemana** polega na pojawieniu się trzech linii w widmie, podczas gdy bez pola mamy jedną linię (rys. 13.38). W rzeczywistości rozszczepienie jest bardzo małe: aby uzyskać rozszczepienie ok.  $1 \text{ cm}^{-1}$ , potrzebne jest pole 2 T (20 kG), małe w porównaniu z typowymi liczbami falowymi przejścia optycznego  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$  lub więcej.

Częściej niż normalny efekt Zeemana występuje **anomalny efekt Zeemana**, w którym linia rozszczepia się na więcej niż trzy składowe. Przyczyną tej złożoności jest anomalny moment magnetyczny spinu elektronu, powodujący bardziej skomplikowany schemat rozszczepienia.

## Lista pojęć kluczowych

- struktura elektronowa
- atom wodoropodobny
- atom wieloelektronowy
- spektroskopia
- widmo

### Struktura i widma atomów wodoropodobnych

- seria Balmera
- seria Lymana

- seria Paschena
- zasada kombinacji Ritza
- warunek częstości Bohra (13.4)

### 13.1 Struktura atomów wodoropodobnych

- masa zredukowana (13.7)
- radialne równanie falowe (13.11)
- promień Bohra (13.15)

- stowarzyszone wielomiany Laguerre'a (13.16)

### 13.2 Orbitale atomowe i ich energie

- orbital atomowy
- główna liczba kwantowa
- stany związane
- stany niezwiązane

- kontinuum stanów
- stan podstawowy
- powłoka
- podpowłoka
- powierzchnia graniczna
- radialna funkcja rozkładu
- promień najbardziej prawdopodobny
- płaszczyzna węzłowa

**13.3 Przejścia spektralne i reguły wyboru**

- przejście
- przejście dozwolone
- przejście zabronione
- reguła wyboru (13.27)
- dipolowy moment przejścia (13.28)
- diagram Grotriana

**Struktura atomów wieloelektronowych****13.4 Przybliżenie orbitalne**

- przybliżenie orbitalne
- konfiguracja
- zakaz Pauliego
- zasada Pauliego
- zapełniona powłoka
- zamknięta powłoka
- efektywny ładunek jądra
- stała ekranowania (13.33)
- przenikanie

- elektrony walencyjne
- zasada rozbudowy powłok elektronowych
- reguła Hunda
- korelacja spinowa
- pierwsza energia jonizacji
- druga energia jonizacji
- standardowa entalpia jonizacji (13.34)
- powinowactwo elektronowe
- standardowa entalpia przyłączenia elektronu (13.35)

**13.5 Orbitale pola samouzgodnionego**

- metoda pola samouzgodnionego (SCF) Hartree–Focka
- samouzgodnienie

**Widma złożonych atomów****13.6 Defekty kwantowe i granice jonizacji**

- defekt kwantowy
- stan rydbergowski

**13.7 Stany singletowe i trypletowe**

- stan singletowy
- stan trypletowy

**13.8 Sprzężenie spinowo-orbitalne**

- sprzężenie spinowo-orbitalne
- całkowity moment pędu
- poziom
- stała sprzężenia spinowo-orbitalnego
- struktura subtelna

**13.9 Symbole termów i reguły wyboru**

- symbol termu
- liczba kwantowa

**całkowitego orbitalnego momentu pędu**

- liczba kwantowa całkowitego spinu
- liczba kwantowa całkowitego momentu pędu
- szereg Clebscha–Gordana (13.44)
- multipletowość
- sprzężenie Russell–Saundersa
- sprzężenie  $jj$
- diagram korelacyjny

**13.10 Wpływ pól magnetycznych**

- stosunek magnetogiryczny (13.49)
- magneton Bohra (13.51)
- precesja
- wartość  $g$
- efekt Zeemana
- normalny efekt Zeemana
- anomalny efekt Zeemana

**Literatura uzupełniająca****Bibliografia ogólna**

- R.D. Allendoerfer, Teaching the shapes of the hydrogenlike and hybrid atomic orbitals, *J. Chem. Educ.*, **67**, 37 (1990).
- G.L. Breneman, Order out of chaos: shapes of hydrogen orbitals, *J. Chem. Educ.*, **65**, 31 (1988).
- J. Mason, Periodic contractions among the elements: or, on being the right size, *J. Chem. Educ.*, **65**, 17 (1988).
- N. Agmon, Ionization potentials for isoelectronic series, *J. Chem. Educ.*, **65**, 42 (1988).
- E.M.R. Kiremire, A numerical algorithm technique for deriving Russell–Saunders (R–S) terms, *J. Chem. Educ.*, **64**, 951 (1987).
- L. Guofan, M.L. Elizey Jr, Finding the terms of configurations of equivalent electrons by partitioning total spins, *J. Chem. Educ.*, **64**, 771 (1987).
- E.R. Scerri, Transition metal configurations and limitations of the orbital approximation, *J. Chem. Educ.*, **66**, 481 (1989).
- R.T. Myers, The periodicity of electron affinity, *J. Chem. Educ.*, **67**, 307 (1990).
- N. Shenkuan, The physical basis of Hund's rule: orbital contraction effects, *J. Chem. Educ.*, **69**, 800 (1992).
- K.D. Sen, M. Slamet, V. Sahni, Atomic shell structure in Hartree–Fock theory, *Chem. Phys. Letts*, 205, 313 (1993).
- N.C. Pyper, M. Berry, Ionization energies revisited, *Educ. in Chem.*, **27**, 135 (1990).
- P.O. Nelson, Relative energies of 3d and 4s orbitals, *Educ. in Chem.*, **29**, 84 (1992).
- K.D. Sen, Electronegativity, w: *Structure and bonding*, Vol.6, Springer, New York 1987.
- T.L. Meek, Electronegativities of the noble gases, *J. Chem. Educ.*, **72**, 17 (1995).

N.E. Robertson, S.O. Boggioni, F.E. Henriquez, A simple mathematical approach to experimental ionization energies of atoms: a new method for estimating the extent of shielding, *J. Chem. Educ.*, **71**, 101 (1994).

L. Lessinger, Birge-Sponer extrapolation, and the electronic absorption spectrum of I<sub>2</sub>, *J. Chem. Educ.*, **71**, 388 (1994).

J.C. Wheeler, Electron affinities of the alkaline earth metals and the sign convention for electron affinity, *J. Chem. Educ.*, **74**, 123 (1997).

D.F. Fitts, Ladder operator treatment of the radial equation for the hydrogenlike atom, *J. Chem. Educ.*, **72**, 1066 (1995).

H. Kleindienst, A. Lüchow, R. Benois, Pauli principle and permutation symmetry, *J. Chem. Educ.*, **72**, 1019 (1995).

C.W. Haigh, The theory of atomic spectroscopy: *jj* coupling, intermediate coupling, and configuration interaction, *J. Chem. Educ.*, **72**, 206 (1995).

J.C.A. Boeyens, Understanding electron spin, *J. Chem. Educ.*, **72**, 412 (1995).

M. Melrose, E.R. Scerri, Why the 4*s* orbital is occupied before the 3*d*, *J. Chem. Educ.*, **74**, 498 (1996).

LG. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, Transition metals and the *Aufbau* principle, *J. Chem. Educ.*, **71**, 469 (1994).

S.J. Gauerke, M.L. Campbell, A simple, systematic method for determining *J* levels for *jj* coupling, *J. Chem. Educ.*, **71**, 457 (1994).

K. Bonin, W. Happer, Atomic spectroscopy, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **2**, 245, VCH, New York 1991.

B. Bederson, Atoms, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **2**, 285, VCH, New York 1991.

J.C. Morrison, A.W. Weiss, K. Kirby, D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **6**, 45, VCH, New York 1993.

#### Bibliografia szczegółowa i źródła danych

P.W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*, Oxford University Press 1991.

P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press 1997.

T.P. Softley, *Atomic spectra*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1994.

P.R. Scott, W.G. Richards, *Energy levels in atoms and molecules*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1994.

P.A. Cox, *Introduction to quantum theory and atomic structure*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press 1996.

C.F. Fischer, *The Hartree-Fock method for atoms*, Wiley, New York 1977.

E.U. Condon, H. Odabasi, *Atomic structure*, Cambridge University Press 1980.

S. Bashkin, J.O. Stonor, Jr, *Atomic energy levels and Grotrian diagrams*, North-Holland, Amsterdam 1975–1982.