

- Przybliżenie jednoelektronowe pozwala opisać strukturę elektronową atomu za pomocą przyporządkowania elektronów spinorbitalom (zgodnie z zakazem Pauliego)
- Konfiguracja elektronowa atomu — podanie liczb elektronów przyporządkowanych poszczególnym podpowłokom elektronowym.
- Maksymalna liczba elektronów dla podpowłoki, którą tworzą spinorbitale o określonych wartościach liczb kwantowych n i l wynosi $2(2l + 1)$

Elektrony są nierozróżnialne — nie można określić, który z elektronów jest przypisany któremu spinorbitalowi

Konfiguracja atomu w stanie podstawowym

| Wzrost energii orbitalnych | | | | Konfiguracja elektronowa gazu szlachetnego |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|---|
| 1s | | | | ${}^2\text{He}: 1s^2$ |
| 2s | | 2p | | ${}_{10}\text{Ne}: [{}^2\text{He}]2s^22p^6$ |
| 3s | | 3p | | ${}_{18}\text{Ar}: [{}_{10}\text{Ne}]3s^23p^6$ |
| 4s | 3d | 4p | | ${}_{36}\text{Kr}: [{}_{18}\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ |
| 5s | 4d | 5p | | ${}_{54}\text{Xe}: [{}_{36}\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$ |
| 6s | 4f | 5d | 6p | ${}_{86}\text{Rn}: [{}_{54}\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ |
| 7s | 5f | 6d | 7p | ${}_{118}\text{Og}: [{}_{86}\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$ |

Reguła zabudowy powłok elektronowych atomu (Aufbauprinzip):
 podpowłoki wypełniane są elektronami w kolejności rosnącej energii
 (od lewej strony do prawej i od góry do dołu), aż do wyczerpania
 liczby elektronów dla danego atomu.

Konfiguracje standardowe atomów w stanach podstawowych:

- ${}_{23}\text{V}$: $[\text{}_{18}\text{Ar}]3\text{d}^34\text{s}^2$
- ${}_{26}\text{Fe}$: $[\text{}_{18}\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$

Konfiguracje niestandardowe atomów w stanach podstawowych, gdy podpowłoka $(n - 1)\text{d}$ jest bliska całkowitemu wypełnieniu albo wypełnieniu w połowie:

- ${}_{24}\text{Cr}$: $[\text{}_{18}\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^1$ zamiast $3\text{d}^44\text{s}^2$
- ${}_{29}\text{Cu}$: $[\text{}_{18}\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ zamiast $3\text{d}^94\text{s}^2$
- ${}_{46}\text{Pd}$: $[\text{}_{36}\text{Kr}]4\text{d}^{10}$ zamiast $4\text{d}^85\text{s}^2$

Konfiguracje atomów w stanach wzbudzonych:

- atom He w jednym ze stanów wzbudzonych: $1\text{s}^12\text{s}^1$

Stany atomu wieloelektronowego o określonej energii

- Znajomość konfiguracji elektronowej nie wystarcza do **jednoznacznego** określenia struktury elektronowej atomu
- Rozkład gęstości elektronowej i energia zależą od wypadkowego orbitalnego momentu pędu elektronów oraz od wypadkowego spinu
- **Jednoznaczne** określenie struktury elektronowej atomu wymaga podania konfiguracji elektronowej oraz liczb kwantowych L , S , M_L i M_S , wyznaczających odpowiednio
 - kwadrat całkowitego orbitalnego momentu pędu $(L(L + 1)\hbar^2)$
 - kwadrat całkowitego spinu $(S(S + 1)\hbar^2)$
 - rzut całkowitego orbitalnego momentu pędu $(M_L\hbar)$
 - rzut całkowitego spinu $(M_S\hbar)$

Term — zespół stanów atomu charakteryzujących się taką samą energią i wartościami liczb kwantowych L i S
(zakładamy, że występują tylko oddziaływania elektrostatyczne)

Symbol termu:

$$^{2S+1}L$$

- L — liczba kwantowa, określająca kwadrat całkowitego orbitalnego momentu pędu
Zamiast wartości liczbowej piszemy wielkie litery:
S, P, D, F, G, H, I itd. dla $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ itd.
- $2S+1$ — multipletowość
 S — liczba kwantowa, określająca kwadrat całkowitego spinu

| S | multipletowość | nazwa |
|---------------|----------------|--------------|
| 0 | $2S+1 = 1$ | singlet |
| $\frac{1}{2}$ | $2S+1 = 2$ | dublet |
| 1 | $2S+1 = 3$ | tryplet |
| $\frac{3}{2}$ | $2S+1 = 4$ | kwartet |
| 2 | $2S+1 = 5$ | kwintet itd. |

Stan singletowy, stan trypletowy itd.

np. 3P — tryplet P, 4S — kwartet S, 2D — dublet D, itp.

Energia atomu, przy braku zewnętrznych pól, nie zależy od liczb kwantowych M_L ani od M_S

M_L — możliwe wartości: $-L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$

M_S — możliwe wartości: $-S, -S + 1, \dots, S - 1, S$

Stąd:

Krotność degeneracji termu: $(2S + 1)(2L + 1)$

Dwie metody znajdowania termów odpowiadających zadanej konfiguracji:

- 1 znalezienie wartości M_L i M_S dla wszystkich szczegółowych konfiguracji (różniących się liczbami m i m_s dla poszczególnych elektronów) i zidentyfikowanie, jakim wartościom L i S odpowiadają
- 2 dodawanie wektorów orbitalnych momentów pędu i spinów elektronów (TYLKO dla tzw. elektronów nierównoważnych, tzn. opisywanych przez różne orbitale)

Dodawanie momentów pędu w mechanice kwantowej

Jeśli moment pędu, którego kwadrat jest określony przez liczbę kwantową j , został otrzymany w wyniku dodania dwóch momentów pędu, których kwadraty są określone przez liczby kwantowe j_1 i j_2 , to

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2|$$

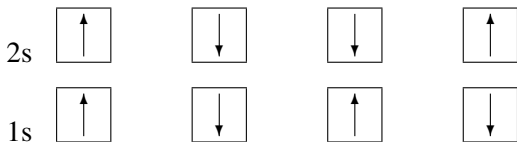
wzór Clebscha-Gordana

Na przykład:

- $l_1 = 3, l_2 = 1$ to $L = 4, 3, 2$ (składanie orbitalnego momentu pędu dwóch elektronów)
- $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$ to $S = 1, 0$ (składanie spinu dwóch elektronów)

Konfiguracja atomu helu: $1s^1 2s^1$

Metoda konfiguracji szczegółowych (wyznaczniki Slatera):



$$(0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}) \quad (0, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}) \quad (0, \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}) \quad (0, -\frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}) \quad (m_1, m_{s1}; m_2, m_{s2})$$

$$0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad M_L$$

$$1 \quad -1 \quad 0 \quad 0 \quad M_S$$

$$M_S: -1, 0, 1 \Rightarrow S = 1 \quad (2S+1 = 3) \quad M_L = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow {}^3S$$

$$M_S = 0 \Rightarrow S = 0 \quad (2S+1 = 1) \quad M_L = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow {}^1S$$

Konfiguracja atomu helu: $1s^1 2s^1$ (elektrony nierównoważne: ss)

Metoda dodawania momentów pędu:

$$l_1 = 0, \quad l_2 = 0, \quad s_1 = \frac{1}{2}, \quad s_2 = \frac{1}{2}$$

- $|0 - 0| \leq L \leq 0 + 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow \text{term S}$
- $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \quad \text{czyli } 0 \leq S \leq 1$

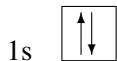
Możliwe mutlipletowości: $2 \cdot 0 + 1 = 1$ i $2 \cdot 1 + 1 = 3$

Termy: 1S - singlet S i 3S - tryplet S

Suma krotności degeneracji wszystkich termów odpowiadających danej konfiguracji równa jest liczbie konfiguracji szczegółowych

(tu: $1+3=4$).

Konfiguracja stanu podstawowego ${}^2\text{He}:1s^2$ (elek. równoważne: s^2)
Metoda konfiguracji szczegółowych (**TYLKO**):



$$M_L = 0 + 0 = 0; M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \implies L = 0, S = 0; 2S + 1 = 1$$

Term: 1S

Dla każdej zamkniętej podpowłoki: $M_L = 0$ i $M_S = 0$.

Na przykład, np^6 :

- $M_L = 2 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 1 = 0$
- $M_S = 3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot (-\frac{1}{2}) = 0$

Jeśli wszystkie podpowłoki dla danej konfiguracji są zamknięte, to odpowiada jej term 1S .

Konfiguracja s

np. stan podstawowy sodu ${}_{11}\text{Na}$: ${}_{10}\text{Ne}3s^1$

Metoda dodawania momentów pędu:

- $L = l_1 = 0$

- $S = s_1 = \frac{1}{2}; 2S+1 = 2$

\Rightarrow term: 2S

Metoda konfiguracji szczegółowych:

2 konfiguracje szczegółowe i krotność degeneracji termu 2

Konfiguracja sp

np. stan wzbudzonego atomu magnezu, ${}_{12}\text{Mg}:[{}_{10}\text{Ne}]3s^13p^1$.

Metoda dodawania momentów pędu:

- $l_1 = 0, l_2 = 1 \Rightarrow |1-0| \leq L \leq 1+0 \Rightarrow L = 1 \Rightarrow \text{term P}$
- $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S : 0, 1; 2S + 1 : 1, 3$
 $\Rightarrow \text{Termy: } {}^1\text{P} \text{ i } {}^3\text{P}$

${}^1\text{P}$ - krotność degeneracji: $(2 \cdot 0 + 1)(2 \cdot 1 + 1) = 1 \cdot 3 = 3$

${}^3\text{P}$ - krotność degeneracji: $(2 \cdot 1 + 1)(2 \cdot 1 + 1) = 3 \cdot 3 = 9$

$$3 + 9 = 12$$

Metoda konfiguracji szczegółowych:

Podpowłoka ns : 2 spinorbitale; podpowłoka np : 6 spinorbitali

$\Rightarrow 2 \cdot 6 = 12$ konfiguracji szczegółowych

Konfiguracja pp

np. stan wzbudzonego atomu węgla, ${}_6\text{C}:1s^22s^22p^13p^1$

Metoda dodawania momentów pędu:

- $l_1=1, l_2=1, |l_1-l_2| \leq L \leq l_1+l_2 \Rightarrow L: 0, 1, 2 \Rightarrow$ Termy: S, P, D
- $s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2}; |\frac{1}{2}-\frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2}+\frac{1}{2} \Rightarrow S: 0, 1; 2S+1: 1, 3$
 \Rightarrow Termy: ${}^3\text{D}, {}^1\text{D}, {}^3\text{P}, {}^1\text{P}, {}^3\text{S}, {}^1\text{S}$

Krotność degeneracji termów: $3 \cdot 5 + 1 \cdot 5 + 3 \cdot 3 + 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1$
 $= 15 + 5 + 9 + 3 + 3 + 1 = 36$

Metoda konfiguracji szczegółowych:

Podpowłoka np: 6 spinorbitali

$\Rightarrow 6 \cdot 6 = 36$ szczegółowych konfiguracji

Konfiguracja p^2

np. stan podstawowy atomu węgla ${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$

Metoda konfiguracji szczegółowych (**TYLKO**):

Nie wszystkie kombinacje L i S dozwolone ze względu na zakaz Pauliego (dwa elektrony nie mogą zajmować tego samego spinorbitala na powłoce $2p$)

$$\binom{6}{2} = 15$$

szczegółowych konfiguracji (sposobów przyporządkowania 2 elektronów 6-ciu spinorbitalom)

| | | M_S | | |
|-------|----|--|--|--|
| | | +1 | 0 | -1 |
| M_L | +2 | | $(+1 + \frac{1}{2}; +1 - \frac{1}{2})$ | |
| | +1 | $(+1 + \frac{1}{2}; 0 + \frac{1}{2})$ | $(+1 + \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ | $(+1 - \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ |
| | 0 | $(+1 + \frac{1}{2}; -1 + \frac{1}{2})$ | $(+1 + \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ | $(+1 - \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ |
| | -1 | $(-1 + \frac{1}{2}; 0 + \frac{1}{2})$ | $(-1 + \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ | $(-1 - \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ |
| | -2 | | $(-1 + \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ | |

| | | M_S | | |
|-------|----|--|--|--|
| | | +1 | 0 | -1 |
| M_L | +2 | | $(+1 + \frac{1}{2}; +1 - \frac{1}{2})$ | |
| | +1 | $(+1 + \frac{1}{2}; 0 + \frac{1}{2})$ | $(+1 + \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ | $(+1 - \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ |
| | 0 | $(+1 + \frac{1}{2}; -1 + \frac{1}{2})$ | $(+1 + \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ | $(+1 - \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ |
| | -1 | $(-1 + \frac{1}{2}; 0 + \frac{1}{2})$ | $(-1 + \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ | $(-1 - \frac{1}{2}; 0 - \frac{1}{2})$ |
| | -2 | | $(-1 + \frac{1}{2}; -1 - \frac{1}{2})$ | |

\implies Term: $^1D, ^3P, ^1S$

Konfiguracja dd

np. stan wzbudzony atomu tytanu ${}_{22}\text{Ti}:[{}_{18}\text{Ar}]3d^14s^24d^1$

Metoda dodawania momentów pędu:

- $l_1=2, l_2=2 \Rightarrow 0 \leq L \leq 4 \Rightarrow L: 0, 1, 2, 3, 4 \Rightarrow S, P, D, F, G$

- $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow 0 \leq S \leq 1 \Rightarrow S: 0, 1 \Rightarrow 2S+1: 1, 3$

\Rightarrow Termy: ${}^3G, {}^1G, {}^3F, {}^1F, {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$

Krotność degeneracji:

$$3 \cdot 9 + 1 \cdot 9 + 3 \cdot 7 + 1 \cdot 7 + 3 \cdot 5 + 1 \cdot 5 + 3 \cdot 3 + 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1 + 1 \cdot 1$$

$$= 27 + 9 + 21 + 7 + 15 + 5 + 9 + 3 + 3 + 1 = 100$$

Metoda konfiguracji szczegółowych:

Podpowłoka nd : 10 spinorbitali

$\Rightarrow 10 \cdot 10 = 100$ konfiguracji szczegółowych

Konfiguracja d^2

np. stan podstawowy atomu tytanu ${}_{22}\text{Ti}: [{}_{18}\text{Ar}]3d^24s^2$

Przez analogię do $pp \leftrightarrow p^2 \implies$ Termy: ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$

$$1 \cdot 9 + 3 \cdot 7 + 1 \cdot 5 + 3 \cdot 3 + 1 \cdot 1 = 9 + 21 + 5 + 9 + 1 = 45$$

$$\binom{10}{2} = 45 \text{ szczegółowych konfiguracji}$$

ff — $^3I, ^1I, ^3H, ^1H, ^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

f^2 — $^1I, ^3H, ^1G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$

Konfiguracje elektronów równoważnych

$$p^3: \binom{6}{3} = \frac{6!}{3!3!} = 20 \text{ konfiguracji szczegółowych}$$

Termy: 2D , 2P , 4S ($2 \cdot 5 + 2 \cdot 3 + 4 \cdot 1 = 20$)

$$d^4: \binom{10}{4} = \frac{10!}{4!6!} = 210 \text{ konfiguracji szczegółowych}$$

$$f^7: \binom{14}{7} = \frac{14!}{7!7!} = 3432 \text{ konfiguracje szczegółowe}$$

Można wykazać, że:

- dla konfiguracji p^{6-n} otrzymuje się takie same termy jak dla p^n (np. dla p^4 jak dla p^2)
- dla d^{10-n} takie same termy jak dla d^n
- dla f^{14-n} takie same termy jak dla f^n
- itd.

W rzeczywistości oprócz oddziaływań elektrostatycznych występują również oddziaływania magnetyczne momentów magnetycznych związanych ze spinem elektronu i z orbitalnym momentem pędu elektronu.

Oddziaływanie momentów magnetycznych: spinowego i orbitalnego
— sprzężenie spinowo-orbitalne.

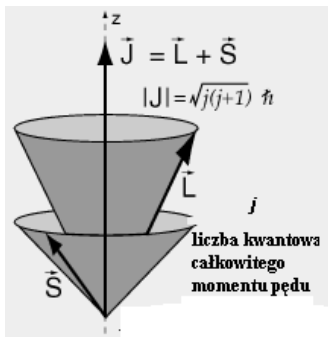
Wielkość sprzężenia spinowo-orbitalnego zależy od względnej orientacji momentów magnetycznych spinowego i orbitalnego, czyli od względnej orientacji tych dwóch momentów pędu:

- równoległe — niekorzystne (podwyższenie energii)
- antyrównoległe — korzystne (obniżenie energii)

Dla lżejszych atomów różnice energii wynikające z oddziaływania momentów magnetycznych są znacznie mniejsze niż różnice energii wynikające z różnic w rozkładzie gęstości elektronowej.

Sprężenie spinowo-orbitalne powoduje, że energia staje się zależna od całkowitego momentu pędu:

- dla lżejszych atomów: sprzężenie L - S (Russella-Saundersa)



$$\langle \hat{J}^2 \rangle = J(J + 1) \hbar^2$$

Poziomy energetyczne termu:

$$^{2S+1}L_J$$

J — liczba kwantowa, określająca kwadrat całkowitego momentu pędu (sumy całkowitego orbitalnego momentu pędu i całkowitego spinu)

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Termowi odpowiada:

- jeśli $S < L \Rightarrow (2S+1)$ poziomów energetycznych
- jeśli $L < S \Rightarrow (2L+1)$ poziomów energetycznych

Przykłady:

Term: $^3D \Rightarrow |2-1| \leq J \leq 2+1 \Rightarrow$ Poziomy: $^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$

Term: $^2P \Rightarrow |1-\frac{1}{2}| \leq J \leq 1 + \frac{1}{2} \Rightarrow$ Poziomy: $^2P_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}}$

Energia atomu nie zależy od wartości M_J , tylko od wartości J

M_J — możliwe wartości: $-J, (-J + 1), \dots, (J - 1), J$

Krotność degeneracji poziomu $^{2S+1}L_J$ wynosi $(2J + 1)$

Suma krotności degeneracji poziomów odpowiadających danemu termowi równa jest krotności degeneracji tego termu.

Przykład:

Dla termu 3D o krotności degeneracji: $(2 \cdot 1 + 1)(2 \cdot 2 + 1) = 15$

Poziomy energetyczne: 3D_1 , krotność degeneracji: $2 \cdot 1 + 1 = 3$

3D_2 , krotność degeneracji: $2 \cdot 2 + 1 = 5$

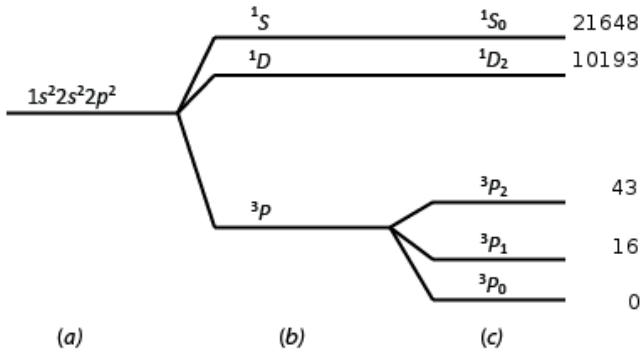
3D_3 , krotność degeneracji: $2 \cdot 3 + 1 = 7$

$$3 + 5 + 7 = 15$$

Reguły Hunda

- Termem podstawowym (o najniższej energii) dla danej konfiguracji jest term o **największej** multipletowości (liczbie S)
- Spośród termów o największej multipletowości dla danej konfiguracji, termem o najniższej energii jest term o **największej** wartości L
- Dla zadanych wartości S i L
 - dla podpowłoki zapełnionej **mniej** niż w połowie — poziomem o najniższej energii jest poziom o **najmniejszej** wartości J
 - dla podpowłoki zapełnionej **więcej** niż w połowie — poziomem o najniższej energii jest poziom o **największej** wartości J

Poziomy energetyczne atomu węgla (w cm^{-1})



Wyznaczenie tylko termu podstawowego dla elektronów równoważnych

Przykład: konfiguracja d^3

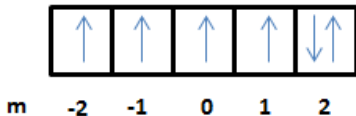
- rozmieszczenie elektronów tak, aby uzyskać największą możliwą wartość M_S (S) i M_L (L) (reguły Hunda)



- $M_L = 2+1+0 = 3 \Rightarrow L = 3$; $M_S = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \Rightarrow S = \frac{3}{2}; 2S+1=4$
 \Rightarrow term 4F
- możliwe wartości J : od $|3-\frac{3}{2}|$ do $3 + \frac{3}{2}$, czyli $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$
podpowłoka zapełniona mniej niż w połowie
 \Rightarrow podstawowy poziom energetyczny: ${}^4F_{\frac{3}{2}}$

Przykład: konfiguracja d^6

- rozmieszczenie elektronów



- $M_L = 2 \cdot 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) = 2 \Rightarrow L = 2$
 $M_S = 5 \cdot \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 2, \Rightarrow S = 2; 2S + 1 = 5$
 \Rightarrow term 5D
- możliwe wartości J : od $|2-2|$ do $2+2$, czyli 0, 1, 2, 3, 4
podpowłoka wypełniona więcej niż w połowie
 \Rightarrow podstawowy poziom energetyczny: 5D_4