

Notatki do wykładu VI

**Konfiguracja elektronowa nie określa stanu atomu wieloelektronowego.**

Co należy uwzględnić, żeby określić stan atomu?

- Rozkład gęstości elektronowej (a zatem także energia ) zależy od wypadkowego spinu elektronów.

Moment magnetyczny związany ze spinem elektronu.

Moment magnetyczny związany 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

Ustawienie równoległe orbitalnego momentu pędu i spinu elektronu - niekorzystne (duża energia)

Ustawienie antyrównoległe orbitalnego momentu pędu i spinu elektronu - korzystne (mała energia)

Ważna względna orientacja orbitalnego momentu pędu i spinu - można posłużyć się całkowitym momentem pędu elektronu (wektorowa suma orbitalnego momentu pędu i spinu)- liczby kwantowe:  $j$ ,  $m_j$

## Konfiguracja elektronowa a stan atomu wieloelektronowego

- każdy elektron w atomie wieloelektronowym opisany przez spinorbital  $(n, l, m, m_s)$
- rozkład gęstości elektronowej zależy od wypadkowego spinu (od stanu kwantowego), ruchy elektronów są skorelowane, a elektrony nierozróżnialne - liczby kwantowe  $l$  i  $s$  opisujące orbitalny moment pędu i spin pojedynczego elektronu muszą być zastąpione przez  $L$  i  $S$ , które opisują całkowity orbitalny moment pędu i całkowity spin
- sprzężenie spinowo-orbitalne - zależność od całkowitego momentu pędu (sprzężenie  $L-S$ , Russella-Saundersa)

Zakładamy, że kolejne efekty coraz mniejsze (słuszne dla atomów, dla których liczba atomowa  $< 20$ ). Wielkość sprzężenia spinowo-orbitalnego rośnie z  $Z^4$ . Dla ciężkich atomów efekt trzeci (sprzężenie spinowo-orbitalne) większy niż drugi (zależność rozkładu gęstości elektronowej, a więc także energii, od wypadkowego spinu elektronów) - sprzężenie  $j-j$

Symbol termu:

$${}^{2S+1}L \quad (1)$$

$L$  - liczba kwantowa całkowitego orbitalnego momentu pędu

Duże litery S, P, D, F, itd. dla  $L=0, 1, 2, 3$ , itd.

$2S+1$  - multipletowość;  $S$  - liczba kwantowa całkowitego spinu

Przykład:  ${}^3P$  (tryplet P)

Poziomy energetyczne dla danego termu:

$${}^{2S+1}L_J \quad (2)$$

$J$  - liczba kwantowa całkowitego momentu pędu (sumy całkowitego orbitalnego momentu pędu i całkowitego spinu)

Przykład:

$${}^2P_{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

Dodawanie momentów pędu w mechanice kwantowej

**Jeśli moment pędu określony przez liczbę kwantową  $d$  został otrzymany w wyniku dodania dwóch momentów pędu, określonych przez liczby kwantowe  $d_1$  i  $d_2$ , to możliwymi wartościami  $d$  są:  $d_1 + d_2, d_1 + d_2 - 1, d_1 + d_2 - 2, \dots, |d_1 - d_2|$**

**(wzór Clebscha-Gordana)**

Na przykład:  $l_1=3, l_2=1$ , to  $L=4,3,2$

$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, S=1,0$

### Ustalanie termu dla danej konfiguracji:

Dla zamkniętej powłoki zawsze  $^1S$

stan podstawowy atomu H:  $1s^1$  ( $l=0, s=1/2, j=1/2$ )

term  $^2S$ , jeden poziom  $^2S_{\frac{1}{2}}$

sód:  $[\text{Ne}]3s^1$  ( $l=0, s=1/2, j=1/2$ )

term  $^2S$ , jeden poziom  $^2S_{\frac{1}{2}}$

$[\text{Ne}]3p^1$  ( $l=1, s=1/2, j=3/2, 1/2$ )

term  $^2P$ , dwa poziomy:  $^2P_{\frac{3}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$

$1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$  ( $l_1=1, l_2=1, s_1=1/2, s_2=1/2$ ) (elektrony nierównoważne, np.  $n_1 p^1 n_2 p^1$ )

$L=2, 1, 0; S=1, 0$

Termy:  $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

Poziomy:

Dla  $^3D$   $J=3, 2, 1$ , stąd poziomy:  $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

Dla  $^1D$   $J=2$ , stąd poziomy:  $^1D_2$

Dla  $^3P$   $J=2, 1, 0$ , stąd poziomy:  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

Dla  $^1P$  poziom:  $^1P_1$ , dla  $^3S$  poziom:  $^3S_1$ , dla  $^1S$  poziom:  $^1S_0$

Poziom energetyczny  $^{2S+1}L_J$  jest  $(2J+1)$ -krotnie zdegenerowany, ponieważ wartość energii nie zależy od liczby  $M_J$ , określającej wartość składowej  $z$  całkowitego momentu pędu, tylko od liczby kwantowej  $J$ , określającej wartość kwadratu całkowitego momentu pędu, a danej liczbie  $J$  odpowiada  $2J+1$  możliwych wartości  $M_J$ .

Jest zatem  $2J+1$  stanów o tej samej energii (stanom tym odpowiadają różne wartości składowej  $z$  całkowitego momentu pędu)

Na przykład, poziomowi energetycznemu  $^3P_2$  odpowiada 5 różnych stanów (krotność degeneracji tego poziomu wynosi 5).

Dla elektronów równoważnych (z tej samej podpowłoki, np.  $2p^2$ ) - nie wszystkie termy są dozwolone ze względu na zakaz Pauliego

Termy dla konfiguracji  $np^2$  (np.  $2p^2$ ). W tabeli wszystkie możliwe (zgodne z zakazem Pauliego) sposoby przyporządkowania dwóch elektronów 6-ciu spinorbitalom (3 orbitale  $p$  i 2 funkcje spinowe).

$\binom{6}{2} = 15$  sposobów. W nawiasach podano wartości magnetycznej liczby kwantowej i magnetycznej spinowej liczby kwantowej dla każdego elektronu ( $m_1, m_{s1}; m_2, m_{s2}$ ).  $M_S$  - wartość liczby kwantowej rzutu całkowitego spinu na wyróżniony kierunek w przestrzeni;  $M_L$  - wartość liczby kwantowej rzutu całkowitego orbitalnego momentu pędu na wyróżniony kierunek w przestrzeni.

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

Identyfikujemy przyporządkowania elektronów odpowiadające  $L=2$  (bo jest  $M_L=2$ ), a więc  $L = 2$  i  $M_L=2, 1, 0, -1, -2$ ;  $M_S=0$  (usuwamy 5 możliwości pasujących do termu  $^1D$ ).

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

Identyfikujemy i usuwamy 9 możliwych przyporządkowań pasujących do termu  $^3P$  i pozostaje jedna możliwość odpowiadająca termowi  $^1S$

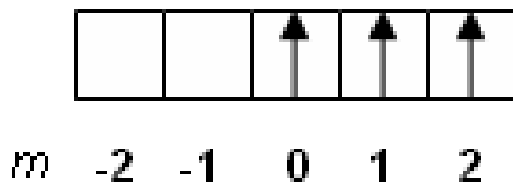
## Reguły Hunda

- Termem podstawowym jest term o największej multipletowości
- Spośród termów o największej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości liczby kwantowej całkowitego orbitalnego momentu pędu  $L$
- Dla podpowłoki zapełnionej mniej niż w połowie - poziomem podstawowym jest poziom o najmniejszej wartości liczby kwantowej całkowitego momentu pędu  $J$ ; dla podpowłoki zapełnionej więcej niż w połowie - poziomem podstawowym jest poziom o największej wartości liczby kwantowej całkowitego momentu pędu  $J$

Wyznaczenie tylko termu podstawowego dla elektronów równoważnych.

Przykład: konfiguracja  $d^3$

Rozmieszczenie elektronów tak, aby uzyskać największą możliwą wartość  $S$  i  $L$  (reguły Hunda)



$L = 2+1+0 = 3$ ,  $S = \frac{3}{2}$ ,  $2S+1=4 \rightarrow$  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 zapelniona mniej niż w polowie  $\rightarrow$  podstawowy poziom energetyczny:  ${}^4F_{\frac{3}{2}}$

Ilustracje: poziomy energetyczne dla helu:

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/imgqua/heliumlev.gif>)

struktura subtelna widma (linie D dla atomu sodu) :

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/quantum/sodium.html>)

## Atom w zewnętrznym polu magnetycznym

Moment magnetyczny  $\mu_z^l$  wygenerowany przez orbitalny moment pędu  
Oś  $z$  zgodna z kierunkiem pola magnetycznego  $B$ .

$$\mu_z^l = \frac{-e\hbar}{2m_e} m = \gamma_e m \hbar = -\mu_B m \quad (4)$$

$m$  - magnetyczna liczba kwantowa

$\gamma_e = \frac{-e}{2m_e}$  - stała magnetogiryczna elektronu

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,273 \cdot 10^{-24}$  J/T - magneton Bohra

(1T = 1kg · s<sup>-2</sup> · A<sup>-1</sup>)

Energia momentu magnetycznego w polu magnetycznym o kierunku  $z$

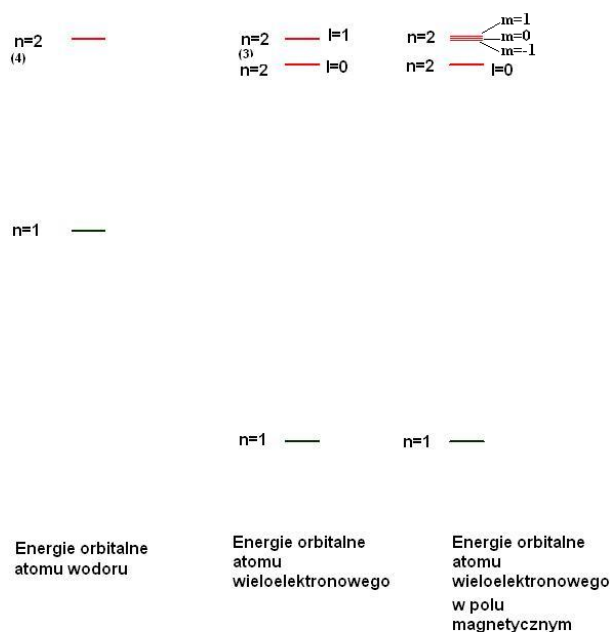
$$E = -\mu_z B \quad (5)$$

$B$  - indukcja magnetyczna

$$E_m = -\mu_z^l B = \mu_B m B \quad (6)$$

Np.  $l=1$ ,  $\Delta E_1 = +\mu_B B$ ,  $\Delta E_0 = 0$ ,  $\Delta E_{-1} = -\mu_B B$

Dla kilku elektronów - energia zależy od liczby kwantowej  $M_L$  ( $2L + 1$  wartości)



Moment magnetyczny  $\mu_z^s$  wygenerowany przez spin elektronu

$$\mu_z^s = -g_e \mu_B m_s = -2,0023 \mu_B m_s \quad (7)$$

$m_s$  - magnetyczna spinowa liczba kwantowa

$g_e$  - wartość  $g$  elektronu

W zewnętrznym polu magnetycznym

$$\Delta E = -(\mu_z^l + \mu_z^s)B = (m + g_e m_s) \mu_B B \quad (8)$$

Energia atomu w polu magnetycznym zależy od liczby kwantowej  $M_J$  (określającej rzut całkowitego momentu pędu elektronów na kierunek pola magnetycznego  $z$ )

$$\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} = 0,467 \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-1} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$$

$$1 \text{ eV} = 8065,47 \text{ cm}^{-1}$$

Przykłady: zjawisko Zeemana normalne (Atkins, Chemia fizyczna str.363), zjawisko Zeemana anomalne dla linii D sodu