

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

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

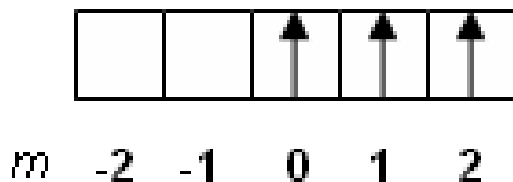
Reguły Hunda

- 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 μ_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⁻² · A⁻¹)

Energia momentu magnetycznego w polu magnetycznym o kierunku z

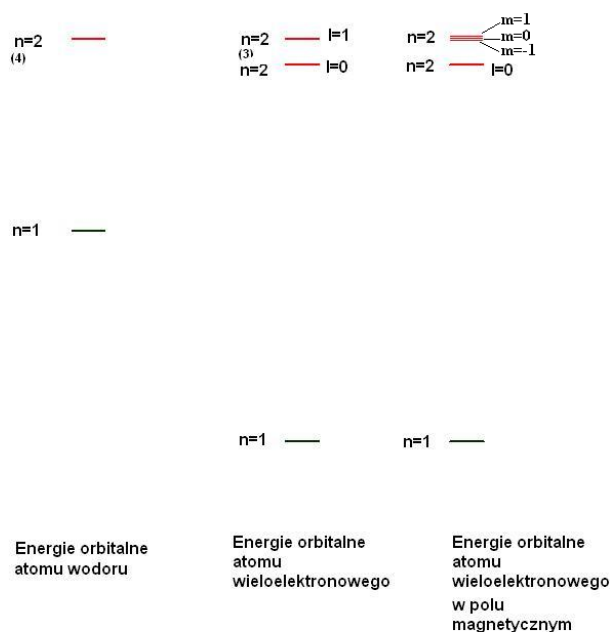
$$E = -\mu_z B \quad (5)$$

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 μ_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