

Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 9. – odpowiedzi

Zadanie 1. Wyznaczyć termy atomowe odpowiadające konfiguracji atomu tytanu w stanie podstawowym (Ti: $[\text{Ar}]3d^24s^2$). Wskazać term podstawowy.

Rozwiązanie 1. W przypadku atomu Ti wystarczy rozpatrzyć otwartą podpowłokę d obsadzoną dwoma elektronami. Pojemność podpowłoki d wynosi $4l + 2 = 10$ ($l = 2$), a więc możemy utworzyć $\binom{10}{2} = 45$ wyznaczników Slatera. Rozpisujemy wszystkie możliwe konfiguracje w tabeli 1.

Tabela 1: Możliwe przyporządkowania elektronów spinorbitalom dla konfiguracji d^2

d_2	$\uparrow\downarrow$					\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	
d_1		$\uparrow\downarrow$				\uparrow				\downarrow				\uparrow				\downarrow				
d_0			$\uparrow\downarrow$				\uparrow				\downarrow				\uparrow				\downarrow			
d_{-1}				$\uparrow\downarrow$				\uparrow				\downarrow				\uparrow				\downarrow		
d_{-2}					$\uparrow\downarrow$				\uparrow				\downarrow				\uparrow				\downarrow	
M_L	4	2	0	-2	-4	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	
M_S	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	
	\clubsuit	\clubsuit	\clubsuit	\clubsuit	\clubsuit	\diamond	\diamond	\diamond	\diamond	\clubsuit	\diamond	\clubsuit	\diamond	\diamond	\heartsuit	\diamond	\heartsuit	\diamond	\diamond	\diamond	\diamond	
d_2	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow		\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
d_1	\uparrow			\downarrow			\uparrow			\downarrow									\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
d_0		\uparrow			\downarrow			\uparrow			\downarrow			\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
d_{-1}			\uparrow			\downarrow			\uparrow			\downarrow			\downarrow				\uparrow		\downarrow	\downarrow
d_{-2}				\uparrow			\downarrow			\uparrow			\downarrow			\uparrow			\downarrow		\uparrow	\downarrow
M_L	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	-1	-2	-1	-2	-1	-2	-1	-2	-1	-2
M_S	1	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1
	\spadesuit	\spadesuit	\diamond	\heartsuit	\spadesuit	\clubsuit	\spadesuit	\circ	\diamond	\spadesuit	\spadesuit	\diamond	\spadesuit	\diamond	\spadesuit	\diamond	\heartsuit	\heartsuit	\spadesuit	\diamond	\diamond	
d_2																						
d_1																						
d_0																						
d_{-1}	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow																		
d_{-2}	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow																		
M_L	-3	-3	-3	-3																		
M_S	1	0	0	-1																		
	\diamond	\clubsuit	\diamond	\diamond																		

Stosując znany algorytm skreślamy z tabeli kolejne wyznaczniki:

- $M_L = 4, M_S = 0 \implies L = 4, S = 0, J = 4$ czyli ${}^1G_4, d_{40} = 9$ (\clubsuit),
- $M_L = 3, M_S = 1 \implies L = 3, S = 1, J \in \{2; 3; 4\}$ czyli ${}^3F_{2,3,4}, d_{31} = 21$ (\diamond),
- $M_L = 2, M_S = 0 \implies L = 2, S = 0, J = 2$ czyli ${}^1D_2, d_{20} = 5$ (\heartsuit),
- $M_L = 1, M_S = 1 \implies L = 1, S = 1, J \in \{0; 1; 2\}$ czyli ${}^3P_{0,1,2}, d_{11} = 9$ (\spadesuit),
- $M_L = 0, M_S = 0 \implies L = 0, S = 0, J = 0$ czyli ${}^1S_0, d_{00} = 1$ (\circ).

A zatem z 45 konfiguracji uzyskujemy 9 termów: 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 i 1S_0 . Termem podstawowym jest 3F_2 .

Zadanie 2. Wyznaczyć termy odpowiadające wzbudzonemu stanowi kationu Ti^+ : $[\text{Ar}]3d^24f^1$.

Wskazówka: Skorzystać z termów wyznaczonych w zadaniu 1.

Rozwiązanie 2. W zadaniu 1 wyznaczyliśmy już termy wynikające z konfiguracji d^2 . Pomijając liczbę kwantową J są to: 1G , 3F , 3P i 1S . Wyznaczenie termów dla konfiguracji f^1 jest proste, jeśli zauważymy, że umieszczając każdorazowo elektron na jednym ze spinorbitali uzyskujemy po prostu inny rzut całkowitego orbitalnego i spinowego momentu pędu. Dla powłoki f maksymalna wartość rzutu orbitalnego momentu pędu opisana jest liczną kwantową $M_L = 3$, zaś spinowego — $M_S = \frac{1}{2}$. Tak więc konfiguracji f^1 , z pominięciem liczby kwantowej J , odpowiada term 2F . Wystarczy więc dodać termy wyznaczone dla konfiguracji d^2 do termu 2F :

- ${}^1G + {}^2F = {}^2P + {}^2D + {}^2F + {}^2G + {}^2H + {}^2I + {}^2K$,
- ${}^3F + {}^2F = {}^{2,4}S + {}^{2,4}P + {}^{2,4}D + {}^{2,4}F + {}^{2,4}G + {}^{2,4}H + {}^{2,4}I$,
- ${}^1D_2 + {}^2F = {}^2P + {}^2D + {}^2F + {}^2G + {}^2H$,
- ${}^3P + {}^2F = {}^{2,4}D + {}^{2,4}F + {}^{2,4}G$,
- ${}^1S + {}^2F = {}^2F$.

Wyznaczając dla każdego z uzyskanych termów możliwe liczby kwantowe J uzyskujemy wszystkie możliwe termy, jak w tabeli 2.

Tabela 2: Możliwe termy dla konfiguracji d^2f^1

Term bez uwzględnienia J	Krotność	L	S	J	Termy z uwzględnieniem J
2S	1	0	1/2	1/2	${}^2S_{1/2}$
2P	3	1	1/2	1/2, 3/2	${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$
2D	4	2	1/2	3/2, 5/2	${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$
2F	5	3	1/2	5/2, 7/2	${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$
2G	4	4	1/2	7/2, 9/2	${}^2G_{7/2}$, ${}^2G_{9/2}$
2H	3	5	1/2	9/2, 11/2	${}^2H_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$
2I	2	6	1/2	11/2, 13/2	${}^2I_{11/2}$, ${}^2I_{13/2}$
2K	1	7	1/2	13/2, 15/2	${}^2K_{13/2}$, ${}^2K_{15/2}$
4S	1	0	3/2	3/2	${}^4S_{3/2}$
4P	1	1	3/2	1/2, 3/2, 5/2	${}^4P_{1/2}$, ${}^4P_{3/2}$, ${}^4P_{5/2}$
4D	2	2	3/2	1/2, 3/2, 5/2, 7/2	${}^4D_{1/2}$, ${}^4D_{3/2}$, ${}^4D_{5/2}$, ${}^4D_{7/2}$
4F	2	3	3/2	3/2, 5/2, 7/2, 9/2	${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{9/2}$
4G	2	4	3/2	5/2, 7/2, 9/2, 11/2	${}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$
4H	1	5	3/2	7/2, 9/2, 11/2, 13/2	${}^4H_{7/2}$, ${}^4H_{9/2}$, ${}^4H_{11/2}$, ${}^4H_{13/2}$
4I	1	6	3/2	9/2, 11/2, 13/2, 15/2	${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$

A więc konfiguracji d^2f^1 odpowiada 81 termów (uwzględniając krotności).

Zadanie 3. Wyznaczyć **termy podstawowe** dla atomów kobaltu (Co: $[\text{Ar}]3d^74s^2$) i prazeodymu (Pr: $[\text{Xe}]4f^36s^2$).

Rozwiązanie 3. Ponieważ termowi podstawowemu odpowiada maksymalna multipletowość, a następnie maksymalna wartość rzutu orbitalnego momentu pędu, wystarczy obsadzać elektronami spinorbitale poczynając od orbitalu o maksymalnej liczbie kwantowej m nie umieszczając dwóch elektronów na tym

samym orbitalu tak długo, jak to możliwe. Obsadzenia spełniające te warunki dla konfiguracji Co podano w tabeli 3, dla konfiguracji Pr — w tabeli 4. Dla atomu Co mamy $M_L = 3$ i $M_S = 3/2$, co oznacza term 4F . Powłoka zajęta jest więcej niż w połowie, a więc termem podstawowym jest term o $J = L + S = 9/2$, czyli ${}^4F_{9/2}$. Dla Pr mamy $M_L = 6$ i $M_S = 3/2$, co oznacza term 4I . Powłoka zajęta jest mniej niż w połowie, a więc termem podstawowym jest term o $J = |L - S| = 9/2$, czyli ${}^4I_{9/2}$.

Tabela 3: Konfiguracja odpowiadająca stanowi podstawowemu dla obsadzenia d^7

d_2	$\uparrow\downarrow$
d_1	$\uparrow\downarrow$
d_0	\uparrow
d_{-1}	\uparrow
d_{-2}	\uparrow
M_L	3
M_S	3/2

Tabela 4: Konfiguracja odpowiadająca stanowi podstawowemu dla obsadzenia f^3

f_3	\uparrow
f_2	\uparrow
f_1	\uparrow
f_0	
f_{-1}	
f_{-2}	
f_{-3}	
M_L	6
M_S	3/2