

III.1

Atom helu i zakaz Pauliego. Atomy wieloelektronowe. Układ okresowy

1. Atom helu: struktura poziomów, reguły wyboru,
2. Zakaz Pauliego,
3. Moment pędu w atomach wieloelektronowych: sprzężenie LS i jj,
4. Układ okresowy: powłoki, widma rentgenowskie, konfiguracje elektronowe gazów szlachetnych, reguły Hunda.

Atom helu

Atom helu jest najprostszym atomem wieloelektronowym.

- Stan podstawowy: oba elektrony na poziomie $n=1$: $1s^2$,
- Pierwszy stan wzbudzony: jeden elektron na $n=1$, drugi na $n=2$: $1s, 2s$ lub $1s, 2p$, ...
- itd. dla następnych stanów wzbudzonych.

Ustalony doświadczalnie układ poziomów helu

Układ poziomów helu składa się z dwóch rodzin: poziomów singletowych i trypletowych. Przejścia optyczne zachodzą tylko między stanami singletowymi lub trypletowymi; **nie występują przejścia mieszane.**

- **Parahel:** stany singletowe, spiny elektronów ustawione antyrównolegle dają $S=0$: 1^1S , 2^1S , 2^1P ,

Brak struktury subtelnej bo $S=0$.

- **Ortohel:** stany trypletowe, spiny elektronów ustawione równolegle dają $S=1$: 2^3S , $2^3P_{0,1,2}$, **Brak stanu 1^3S !**

/

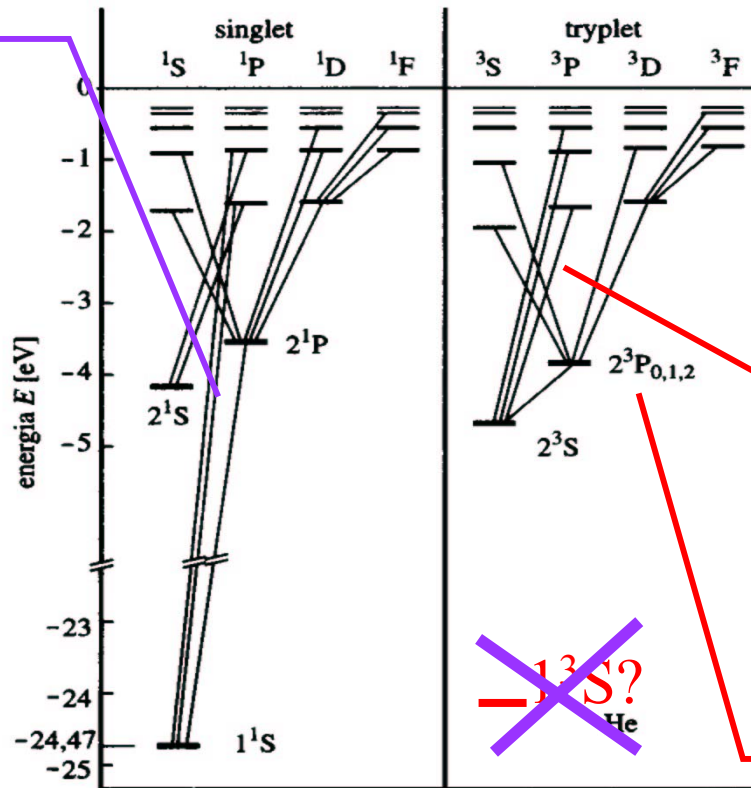
Widoczne rozszczepienie subtelne dla stanów o $J=0$.

Ustalony doświadczalnie układ poziomów helu

parahel ortohel

Przejścia w UV

Brak przejść
singlet- tryplet z
 $\Delta S \neq 0$



Przejścia
widzialne i IR

Rozszczepienie
subtelne

Ustalony doświadczalnie układ poziomów helu

Dygresja: dwa najniższe stany wzbudzone: singletowy 2^1S i trypletowy 2^3S są metastabilne. Ich czas życia jest znacznie dłuższy niż typowe czasy życia stanów wzbudzonych: 10^{-8} s. Znajduje to zastosowanie w laserach.

Zakaz Pauliego

Brak stanu ortohelu 1^3S ($1s^2$ ze spinami elektronów ustawionymi równolegle) doprowadziły Wolfganga Pauliego (1925) do sformułowania zasady noszącej jego nazwisko:

Stany elektronowe w atomie mogą być obsadzone wyłącznie w taki sposób, że żadne dwa elektrony nie mają takich samych liczb kwantowych n, l, m, m_s, j, m_j .

Zasada Pauliego jest bardziej ogólna: obowiązuje dla dowolnych układów identycznych fermionów (cząstek o spinie połówkowym).

Moment pędu w układach wieloelektronowych.

Sprzężenie LS i jj

Jeżeli oddziaływania ($s_i \bullet l_i$) są słabsze niż wzajemne oddziaływanie spinów i/lub momentów orbitalnych to:

- Orbitalne momenty pędu l_i dodają się wektorowo do całkowitego orbitalnego momentu pędu L ,
- spiny s_i dodają się wektorowo do całkowitego spinu S ,
- wektory L i S dodają się do całkowitego momentu pędu J .

Taką sytuację nazywamy **sprzężeniem LS (sprzężeniem Russella-Saundersa)**. Dominuje ona w lekkich atomach.

W przypadku sprzężenia LS nie występują przejścia pomiędzy stanami o różnej multipletowości ($2S+1$) tzw. *przejścia interkombinacyjne*.

Moment pędu w układach wieloelektronowych. Sprzężenie LS i jj cd.

Przeciwna sytuacja czyli tzw. **sprzężenie jj** występuje w (bardzo) ciężkich atomach. Ponieważ sprzężenie spin-orbita dla pojedynczego elektronu szybko wzrasta z liczbą atomową Z , dla odpowiednio ciężkich atomów oddziaływanie spin-orbita przeważa nad sprzężeniami $s_i s_j$ lub $l_i l_j$. W tym przypadku:

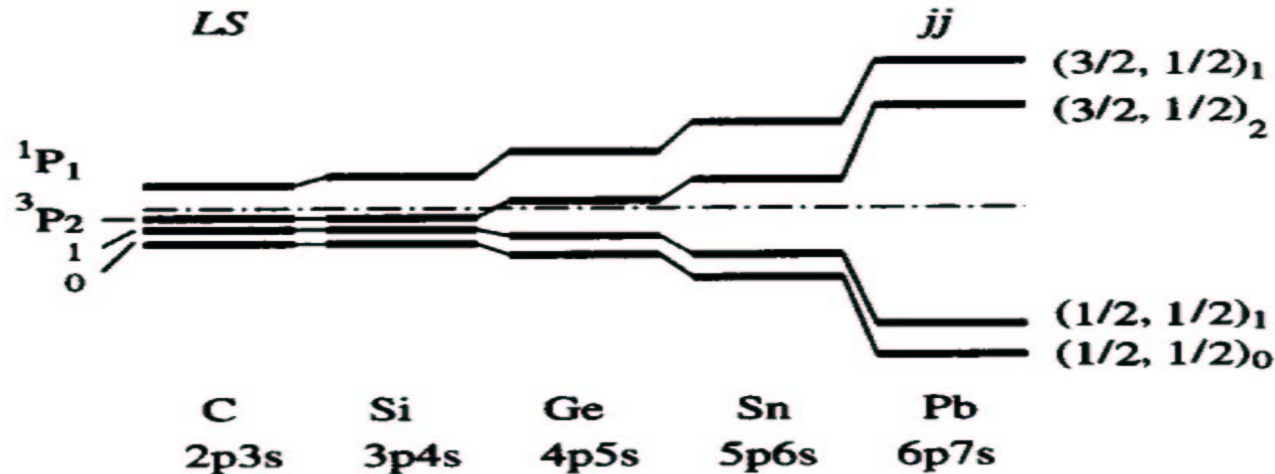
$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad i=1, \dots, N_{\text{elektronów}}$$

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i$$

Orbitalny moment pędu L i całkowity spin S nie są zdefiniowane.

Moment pędu w układach wieloelektronowych. Sprzężenie LS i jj cd.

Czyste sprzężenie jj występuje tylko w bardzo ciężkich atomach. Często mamy do czynienia z przypadkiem pośrednim, tzw. sprzężeniem mieszanym. W takich atomach występuje mieszanie stanów o różnych multipletowościach i przejścia interkombinacyjne nie są ściś

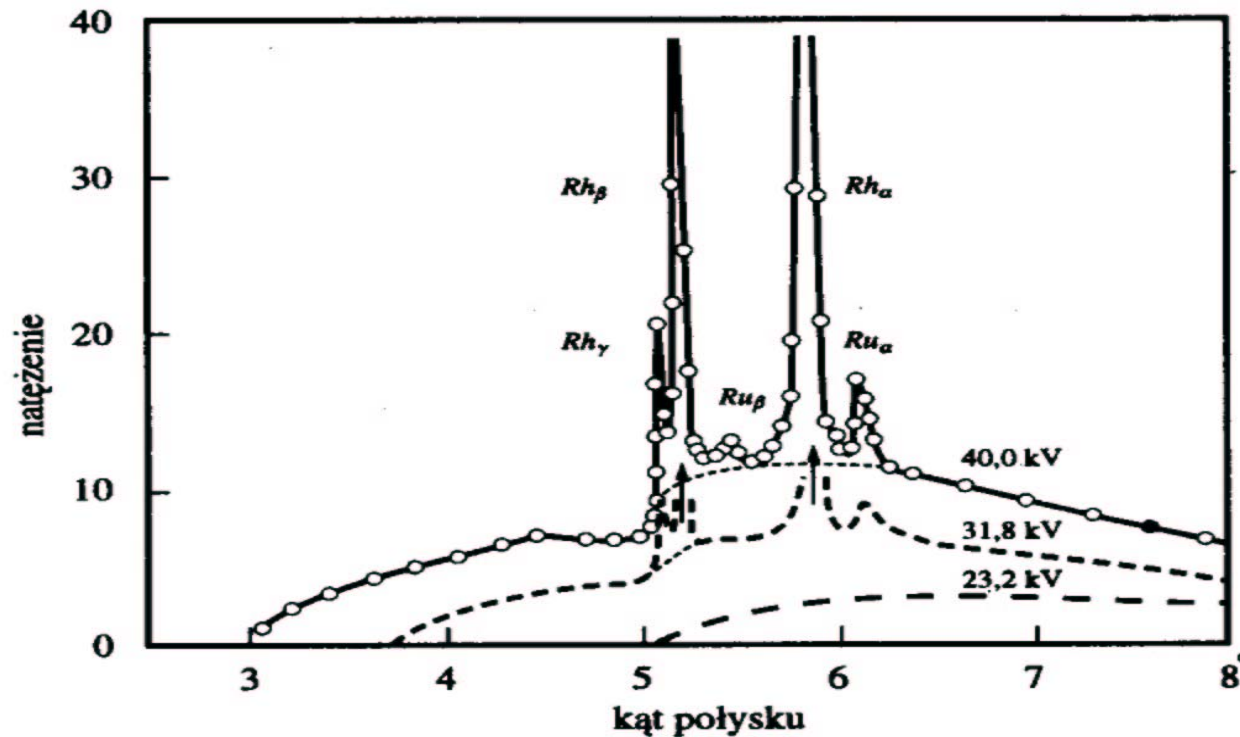


Układ okresowy i struktura powłokowa

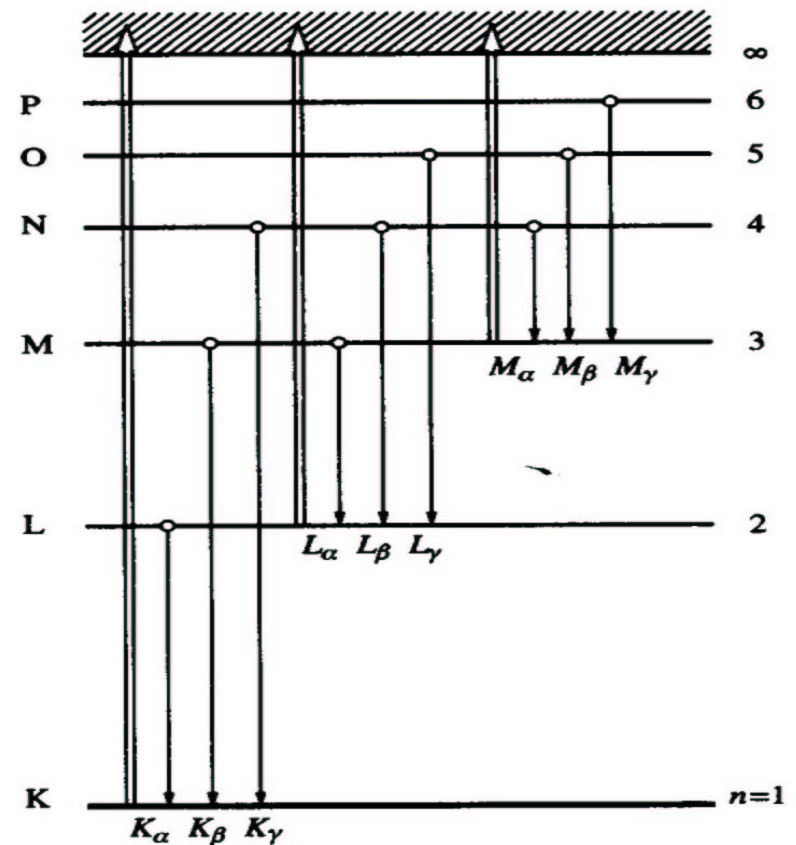
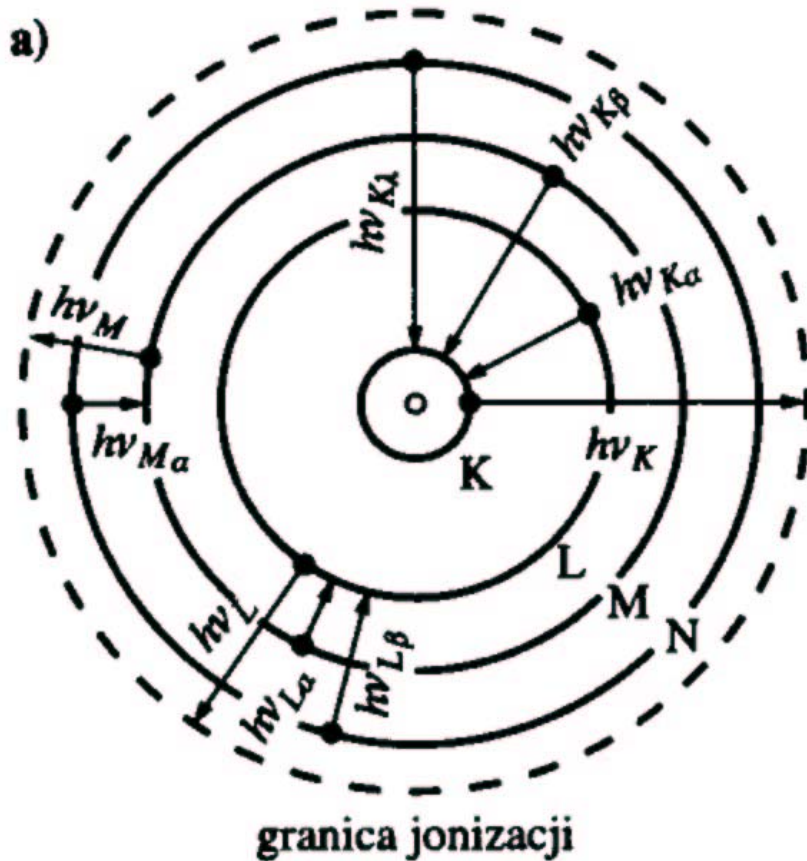
Układ okresowy pierwiastków to ich uszeregowanie w rodziny wykazujące powinowactwo chemiczne tj. podobieństwo tworzenia wiązań chemicznych. Wyjaśnienie i potwierdzenie poprawności uporządkowania w ramach układu okresowego wynika:

- Od strony doświadczalnej- z badania reakcji chemicznych, systematyki widm rentgenowskich i doświadczenia Franka- Hertza (wzbudzenia zderzeniowe),
- Od strony teoretycznej- z budowy elektronowej atomów tj. systematyki liczb kwantowych n, L, m_L, S, m_S uzupełnionych zakazem Pauliego.
-

Poziomy elektronów wewnętrznych - widma rentgenowskie



Poziomy elektronów wewnętrznych - widma rentgenowskie cd.



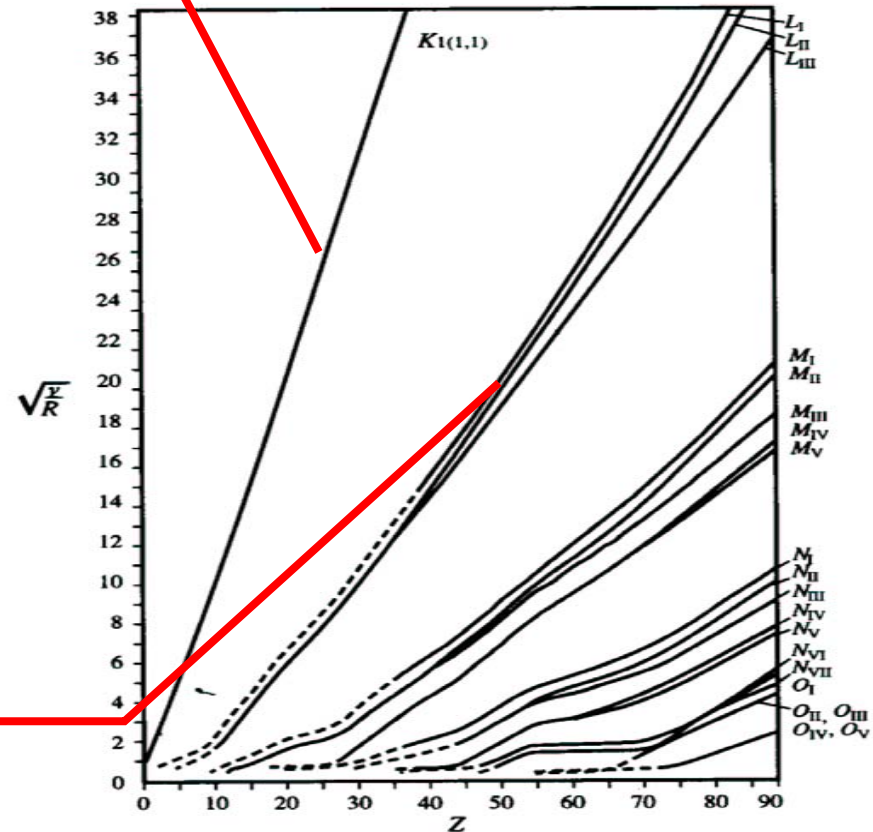
Wykres Moseley'a (1913)

Dla K: $s \sim 1$

$$\frac{\nu}{R} = (Z - s)^2 \frac{1}{n^2}$$

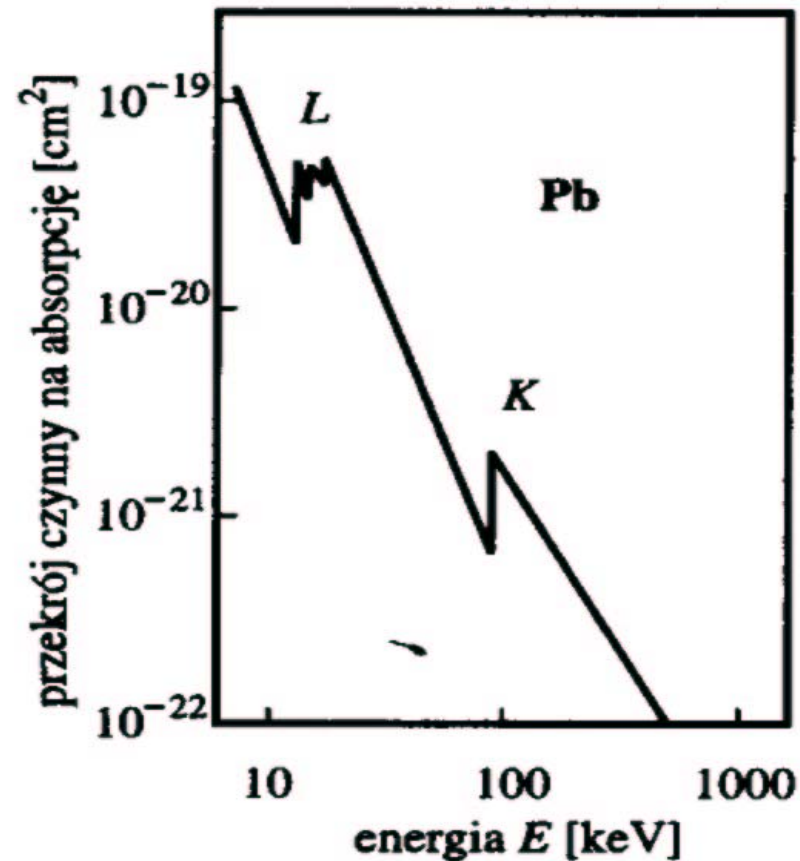
$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - s}{n}$$

Dla L: $s \sim 7.4$



Poziomy elektronów wewnętrznych - widma rentgenowskie cd.

Krawędzie absorpcji promieniowania X



Dygresja: zjawisko Augera

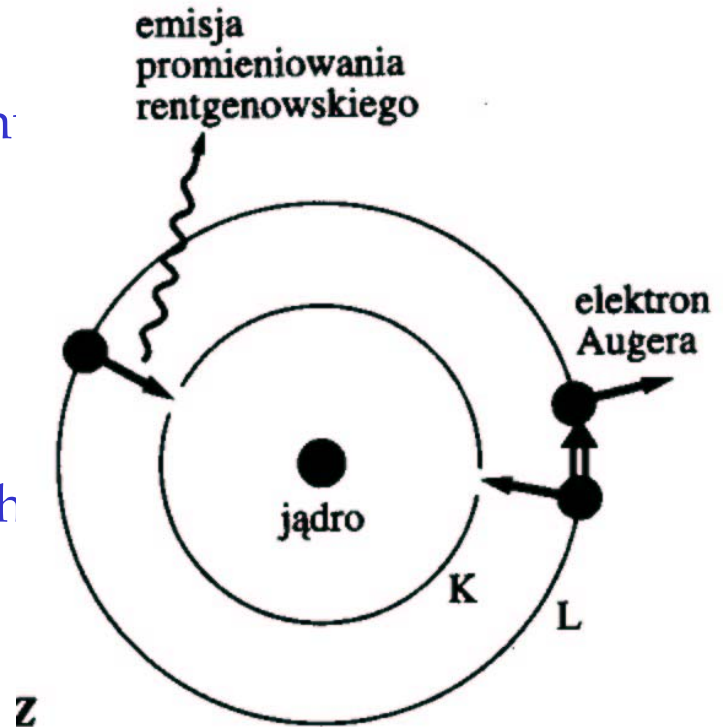
Bezpromienisty powrót do stanu podstawowego np.:

- Jonizacja z powłoki K,
- Elektron z powłoki L spada na K,
- Energia zostaje przekazana drugiemu elektronowi L, który ucieka z atomu.

Elektron Augera ma energię:

$$E_{\text{kin}} = h\nu_{K\alpha} - E_L = E_K - E_L - E_L = E_K - 2E_L$$

Zjawisko Augera dominuje dla lekkich Atomów ($Z < 30$)



Układ okresowy

1 IA																											18 VIIIA								
1 H Hydrogen 1.00794		2 He Helium 4.002602																																	
3 Li Lithium 6.941		4 Be Beryllium 9.012182		PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS														5 B Boron 10.811		6 C Carbon 12.0107		7 N Nitrogen 14.00674		8 O Oxygen 15.9994		9 F Fluorine 18.9984032		10 Ne Neon 20.1797							
11 Na Sodium 22.989770		12 Mg Magnesium 24.3050		13 Al Aluminum 26.981538		14 Si Silicon 28.0855		15 P Phosph. 30.973761		16 S Sulfur 32.066		17 Cl Chlorine 35.4527		18 Ar Argon 39.948																					
19 K Potassium 39.0983		20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.955910		22 Ti Titanium 47.867		23 V Vanadium 50.9415		24 Cr Chromium 51.9961		25 Mn Manganese 54.938049		26 Fe Iron 55.845		27 Co Cobalt 58.933200		28 Ni Nickel 58.6934		29 Cu Copper 63.546		30 Zn Zinc 65.39		31 Ga Gallium 69.723		32 Ge German. 72.61		33 As Arsenic 74.92160		34 Se Selenium 78.96		35 Br Bromine 79.904		36 Kr Krypton 83.80	
37 Rb Rubidium 85.4678		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.90585		40 Zr Zirconium 91.224		41 Nb Niobium 92.90638		42 Mo Molybd. 95.94		43 Tc Technet. 97.907215		44 Ru Ruthen. 101.07		45 Rh Rhodium 102.90550		46 Pd Palladium 106.42		47 Ag Silver 107.8682		48 Cd Cadmium 112.411		49 In Indium 114.818		50 Sn Tin 118.710		51 Sb Antimony 121.760		52 Te Tellurium 127.60		53 I Iodine 126.90447		54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.90545		56 Ba Barium 137.327		57-71 Lanthanides (226.026402)		72 Hf Hafnium 178.49		73 Ta Tantalum 180.9479		74 W Tungsten 183.84		75 Re Rhenium 186.207		76 Os Osmium 190.23		77 Ir Iridium 192.217		78 Pt Platinum 195.078		79 Au Gold 196.96655		80 Hg Mercury 200.59		81 Tl Thallium 204.3833		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 208.98038		84 Po Polonium (209.982415)		85 At Astatine (209.987131)		86 Rn Radon (222.017570)	
87 Fr Francium (223.019731)		88 Ra Radium (226.025402)		89-103 Actinides (226.025402)		104 Rf Rutherford. (261.1089)		105 Db Dubnium (262.1144)		106 Sg Seaborg. (263.1186)		107 Bh Bohrium (262.1231)		108 Hs Hassium (265.1306)		109 Mt Meitner. (266.1378)		110 (269, 273)		111 (272)		112 (277)		113 (280)		114 (289)		115 (289)		116 (293)		117 (293)		118 (293)	
Lanthanide series		57 La Lanthan. 138.9055		58 Ce Cerium 140.116		59 Pr Praseodym. 140.90765		60 Nd Neodym. 144.24		61 Pm Prometh. (144.912745)		62 Sm Samarium 150.36		63 Eu Europium 151.964		64 Gd Gadolin. 157.25		65 Tb Terbium 158.92534		66 Dy Dyspros. 162.50		67 Ho Holmium 164.93032		68 Er Erbium 167.26		69 Tm Thulium 168.93421		70 Yb Ytterbium 173.04		71 Lu Lutetium 174.967					
Actinide series		89 Ac Actinium (227.027747)		90 Th Thorium 232.0381		91 Pa Protactin. 231.03588		92 U Uranium 238.0289		93 Np Neptunium (237.048166)		94 Pu Plutonium (244.064167)		95 Am Americ. (243.061372)		96 Cm Curium (247.070346)		97 Bk Berkelium (247.070298)		98 Cf Californ. (251.079579)		99 Es Einstein. (252.08297)		100 Fm Fermium (257.095096)		101 Md Mendelev. (258.103868)		102 No Nobelium (259.1011)		103 Lr Lawrenc. (262.10908)					

4. Periodic table of the elements

Liczba elektronów na powłoce o określonym n

$$N_{\text{elektronow}}(n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2$$

n	L	Liczba elektronów	Powłoka
1	S	$2 \cdot 1 = 2$	K
2	S, P	$2 \cdot (1+3) = 8$	L
3	S, P, D	$2 \cdot (1+3+5) = 18$	M
4	S, P, D, F	$2 \cdot (1+3+5+7) = 32$	N
...			

Zapełniona powłoka elektronowa- konfiguracja gazów szlachetnych

Gazy szlachetne- hel, neon, argon, krypton, ksenon, radon mają konfiguracje elektronowe z zapełnionymi powłokami elektronowymi.

Takie konfiguracje elektronów są szczególnie stabilne:

- energie wiązania (jonizacji) elektronów są większe od energii wiązań sąsiadów, co sprawia, że gazy szlachetne nie tworzą związków chemicznych (**doświadczenie Franka-Hertza**),
- stany podstawowe gazów szlachetnych to 1S_0 , skąd wynika kompensowanie się spinowych i orbitalnych momentów pędu zamkniętych powłok elektronowych do zera.

Konfiguracja elektronowa najwyższych zapełnionych powłok (podpowłok) gazów szlachetnych

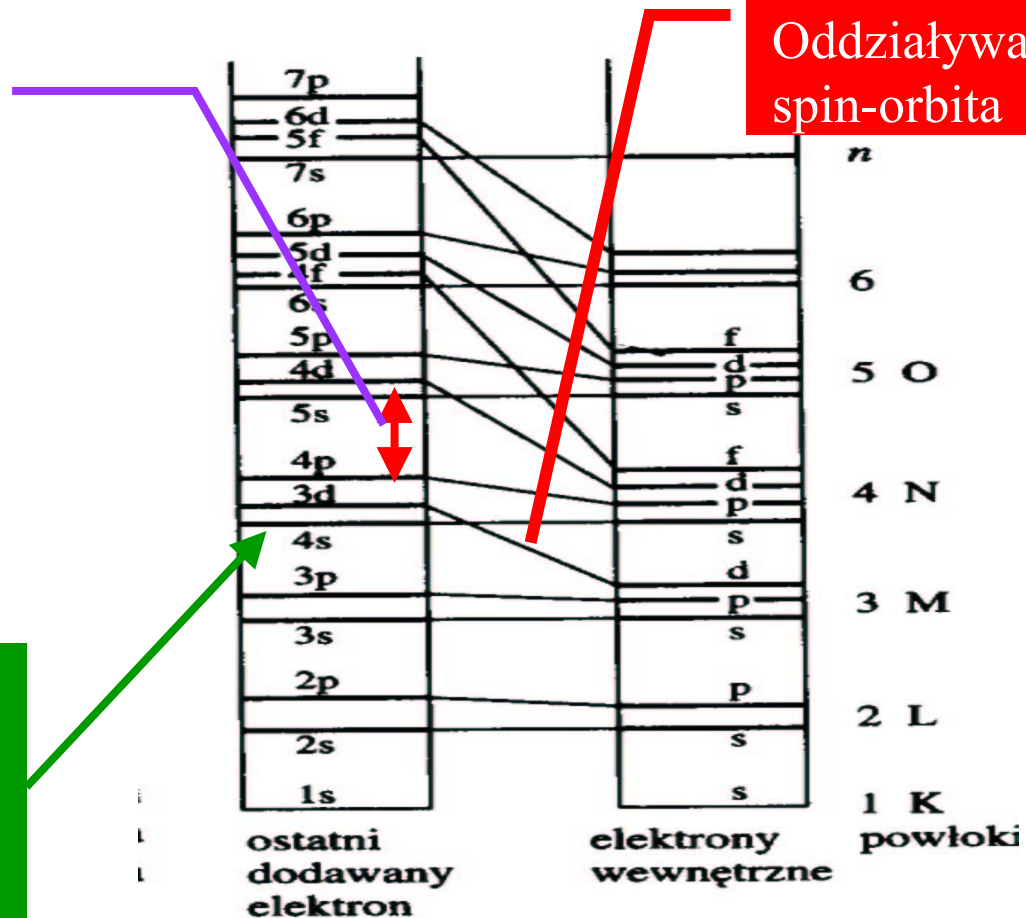
Z	pierwiaszek	Najwyższy zapełniony stan	Pierwszy potencjał jonizacji [eV]
2	He	$1s^2$	24.58
10	Ne	$2s^2 2p^6$	21.56
18	Ar	$3s^2 3p^6$	15.76
36	Kr	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	14.00
54	Xe	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	12.13
86	Rn	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	10.75

Struktura powłokowa i porządek poziomów dla ostatniego dodanego elektronu

Szczególnie duża przerwa pomiędzy poziomem ns i poziomem $(n-1)p$

Oddziaływanie spin-orbita

Dla potasu K bardziej korzystne jest wejście elektronu na powłokę $4s$ zamiast na $3d$.



Bardziej dokładnie np. Hacken&Wolf, Tabela 19.3a

Kolejność wypełniania podpowłok: reguły Hunda

W przypadku sprzężenia LS momenty pędów atomów i kolejność stanów w stanie podstawowym są określane przez reguły Hunda:

1. Zapełnione powłoki nie wnoszą wkładu do L i S .
2. W stanie podstawowym elektrony o tej samej wartości l są rozmieszczane tak, żeby wypadkowy spin S był maksymalny. Stany o wyższej multipletowości mają więc niższe energie.
3. Po osiągnięciu maksymalnej wartości S elektrony są rozmieszczane pomiędzy stany o m_l w taki sposób, żeby zmaksymalizować $m_L = \sum m_l$. Dla danej $2S+1$, stany o niższej energii mają większe L .
4. Po uwzględnieniu energii LS najniższe energie mają:
 - Termy o najmniejszych wartościach J dla podpowłok zapełnionych mniej niż w połowie,
 - Termy o największych wartościach J dla podpowłok zapełnionych więcej niż w połowie (zmienia się znak pola magnetycznego działającego na elektron).

Przykłady zastosowań reguł Hunda i zakazu Pauliego

Węgiel: $1s^2 2s^2 2p^2$ ($|m_l|=0,1,2$)

dwa elektrony na zewnętrznej podpowłoce, czyli termy singletowe bądź trypletowe: stany 2^1S i 2^1D oraz 2^3P .

Stan 2^3P ma najniższą energię (H2), po uwzględnieniu J najniżej leży 2^3P_0 potem 2^3P_1 i wreszcie 2^3P_2 (H4). Następnie 2^1D a potem 2^1S (H3)

Azot: konfiguracja $1s^2 2s^2 2p^3$ ($|m_l|=0,1,2,3$)

3 elektrony walencyjne: $S=1/2$ (dublet) lub $S=3/2$ (kwartet).

Możliwe wartości L dla 3 elektronów walencyjnych dla $n=2$: $2^2P_{1/2}$, $2^2D_{3/2}$ i $2^4S_{3/2}$. Zgodnie z regułą H2 najniższą energię ma kwartet 2^4S , następnie $2^2D_{3/2}$ a potem $2^2P_{1/2}$ (H3).

Tlen: $1s^2 2s^2 2p^4$ ($|m_l|=0,1,2,3,4$)

Podobnie jak dla węgla, tylko, że teraz najniższą energię ma stan 2^3P_2 (H2,H4).