

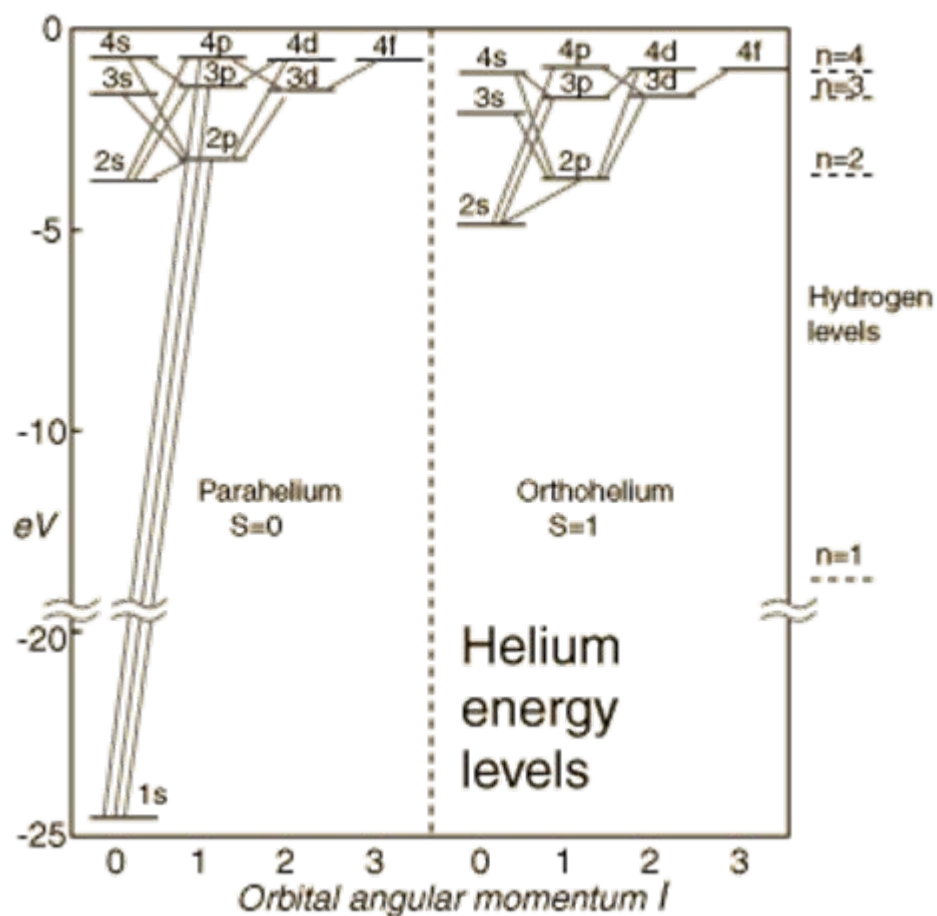
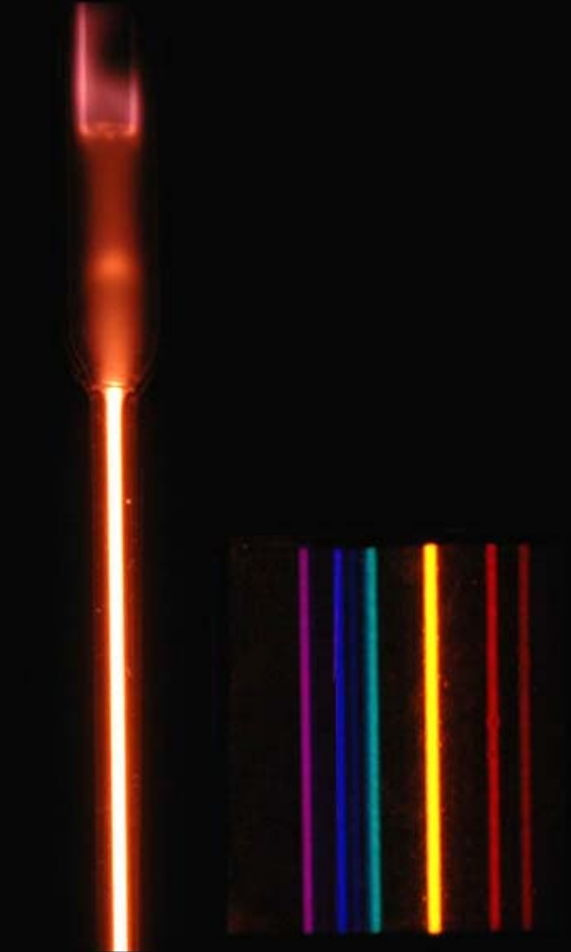
Atom helu i zakaz Pauliego. Atomy wieloelektronowe. Układ okresowy

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 $1s2p$, ...
- itd. dla następnych stanów wzbudzonych.



$S=0$,
 Stany singletowe,
 parahelium
 nadfiolet

$S=1$,
 Stany tripletowe,
 orthohelium,
 widzialny, podczerwień

$\lambda(m)$	Color	Relative Intensity
7.06×10^{-7}	Red	70
6.68×10^{-7}	Red	100
5.88×10^{-7}	Yellow	1000
5.02×10^{-7}	Lt. Green	100
4.92×10^{-7}	Dk. Green	50
4.71×10^{-7}	Blue Green	40
4.47×10^{-7}	Blue Violet	100

Energia jonizacji, czyli energia na
 oderwanie jednego elektronu
 jest największa ze wszystkich
 pierwiastków i wynosi 24.6 eV

Ustalony doświadczalnie układ poziomów helu

Układ poziomów helu składa się z dwóch rodzin: poziomów singletowych i trypletowych. Przejścia optyczne zachodzą tylko między stanami sigletowymi 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 !**

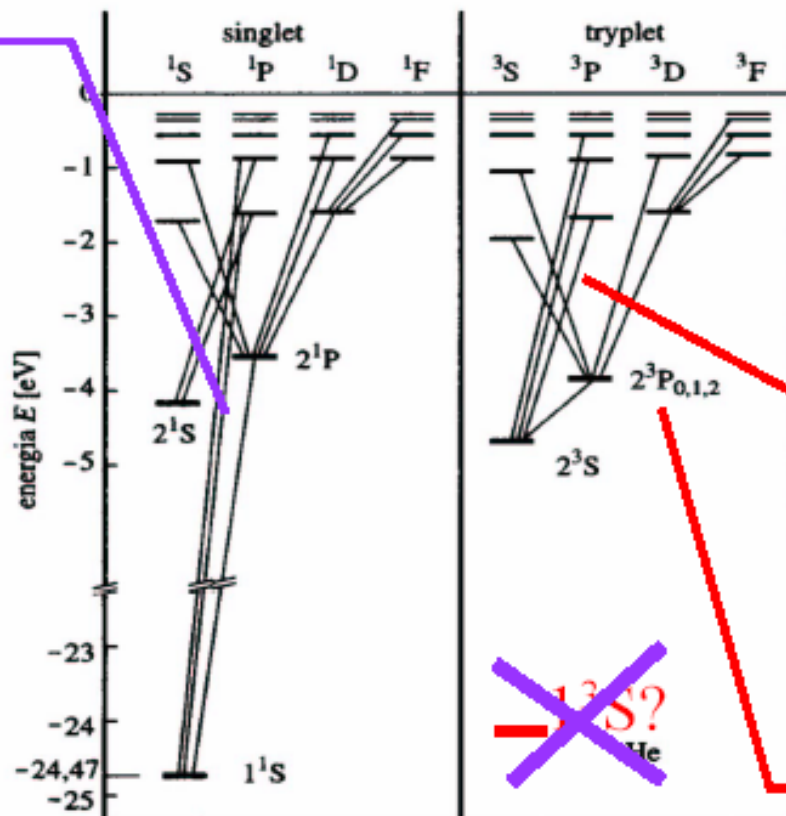
Widoczne rozszczepienie subtelne dla stanów o $J \neq 0$.

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).

Dla danego atomu występuje sprzężenie pomiędzy różnymi momentami pędów.

Całkowity moment pędu zapełnionej powłoki elektronowej jest równy zeru – wynika to z obserwacji, że stanem podstawowym wszystkich gazów szlachetnych jest 1S_0 .

Zatem obliczając całkowity moment pędu atomu musimy uwzględniać tylko momenty pędu elektronów walencyjnych.

W sprzężeniu momentów pędu wyróżniamy dwa przypadki graniczne:

- sprzężenie ***LS***, czyli sprzężenie Russella-Saundersa,
- sprzężenie ***jj***.

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*.

Całkowity moment pędu L dla atomu jest sumą elektronowych momentów pędu.

Np. dla helu:

$$L = l_1 + l_2$$

Wartość bezwzględna L jest $|L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$, gdzie L jest liczbą kwantową o następujących wartościach:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2, \text{ gdzie}$$

Liczba kwantowa L charakteryzuje term:

$L=0, 1, 2, 3 \dots$ oznacza termy S, P, D, F...

Dla przejść optycznych mamy następujące reguły wyboru:

$$\begin{array}{ll} \Delta l = \pm 1 & \text{dla pojedynczego elektronu,} \\ \Delta L = 0, \pm 1 & \text{dla całego układu} \end{array}$$

Dla całkowitego spinu otrzymujemy:

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2, \text{ przy } |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

W przypadku dwóch elektronów liczba kwantowa całkowitego spinu S może przybierać tylko dwie wartości:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \text{lub} \quad S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

Reguła wyboru dla przejść optycznych ma postać $\Delta S = 0$

Oddziaływanie między S i L prowadzi do sprzężenia, dając całkowity moment pędu \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

Liczba kwantowa J może przybierać następujące wartości:

dla $S = 0$ $J = L$ (stany singletowe),

dla $S = 1$ $J = L+1, L, L-1$ (stany trypletowe).

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:

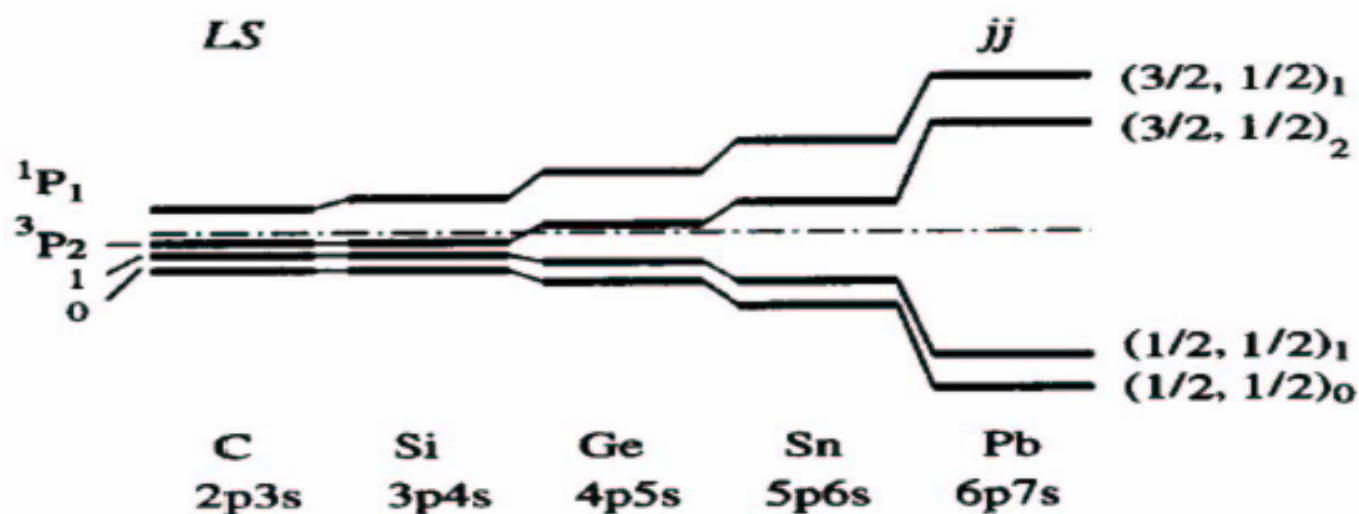
$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad i=1, \dots, N_{\text{elektronów}}$$

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

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 ściśle wzbronione.



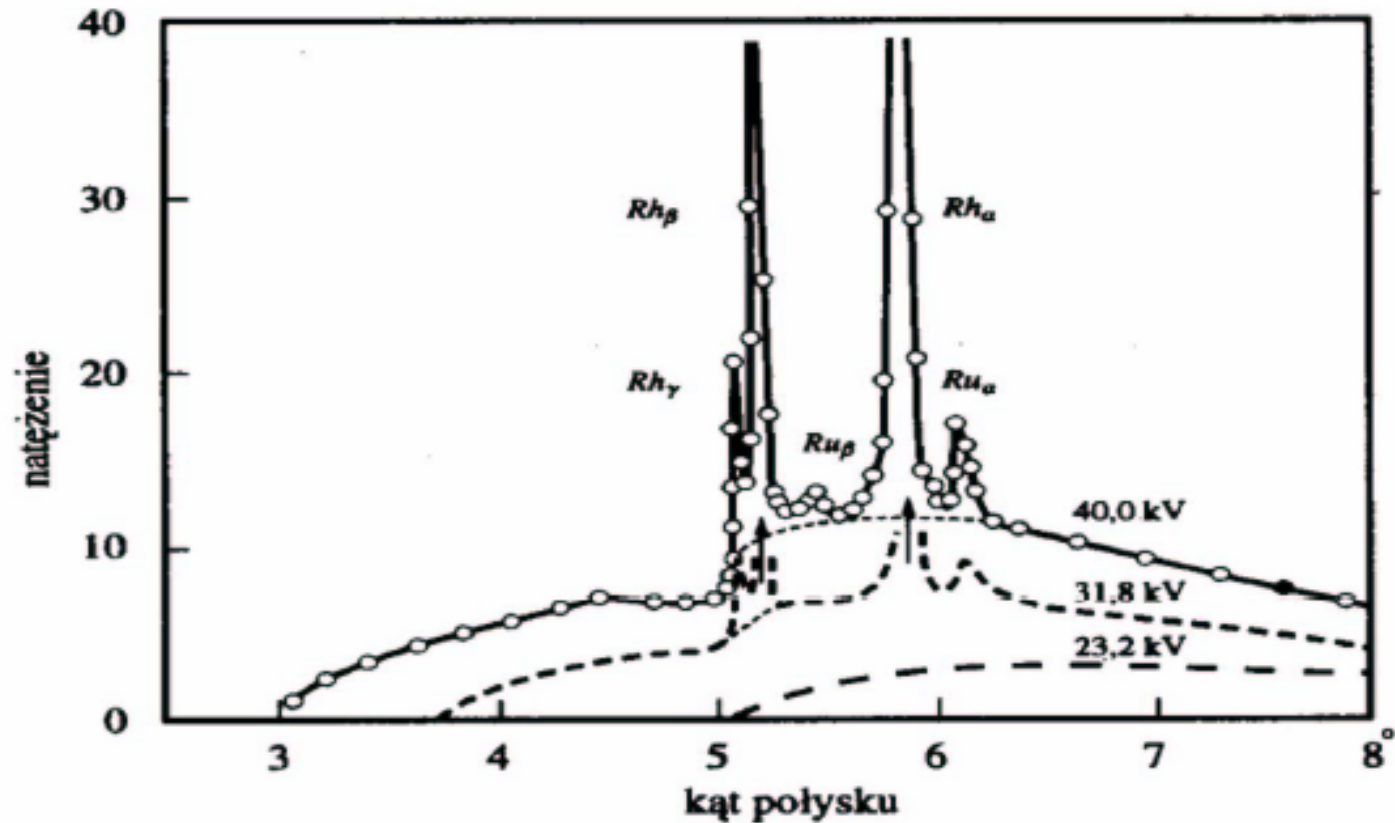
Układ okresowy i struktura powłokowa

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.

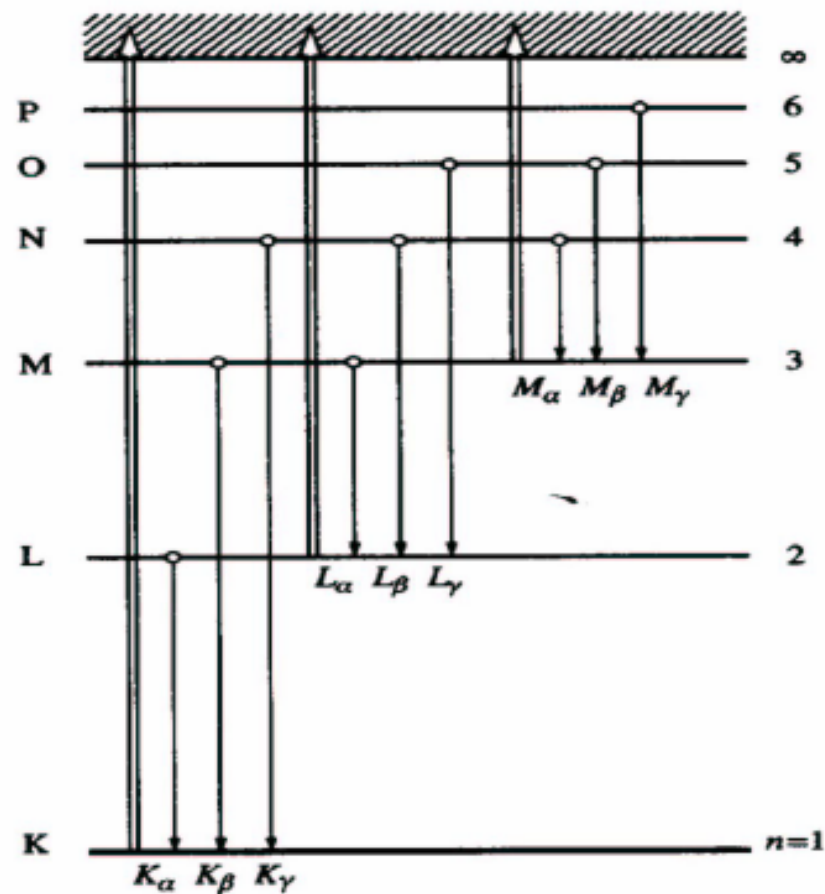
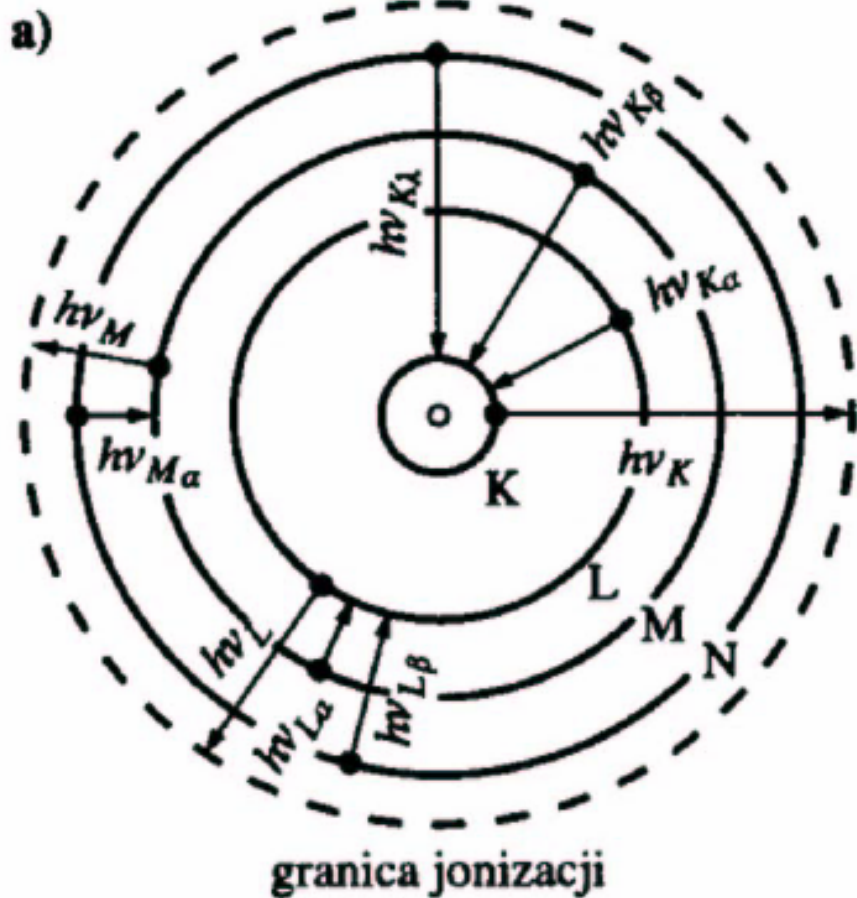
Poziomy elektronów wewnętrznych – widma rentgenowskie

Promieniowanie rentgenowskie obejmuje przedział od 0.01 do 1nm (1-100 keV).



Widmo liniowe antykatody Rh z domieszką Ru. Linie są nałożone na widmo ciągłe promieniowania. Zawsze przy bombardowaniu antykatody mamy widmo ciągłe *promieniowania hamowania*, czasem też widmo liniowe, tzw. *promieniowanie charakterystyczne*.

Poziomy elektronów wewnętrznych – widma rentgenowskie cd.



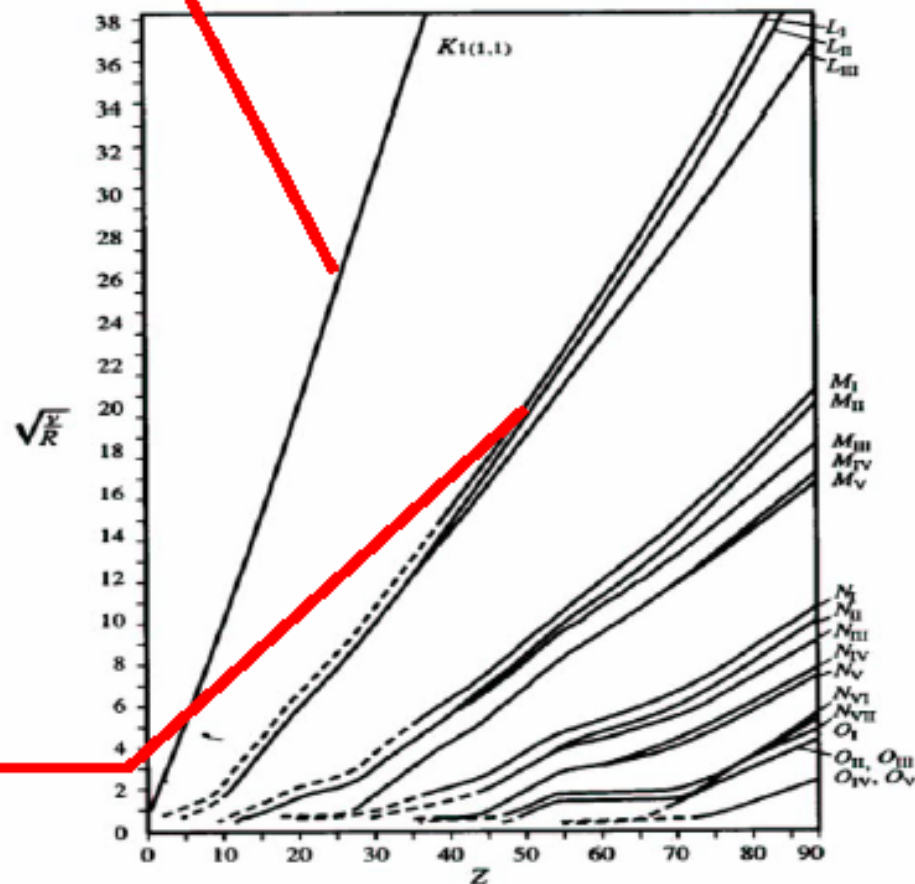
Wykres Moseley'a (1913)

Dla K: $s \sim 1$

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

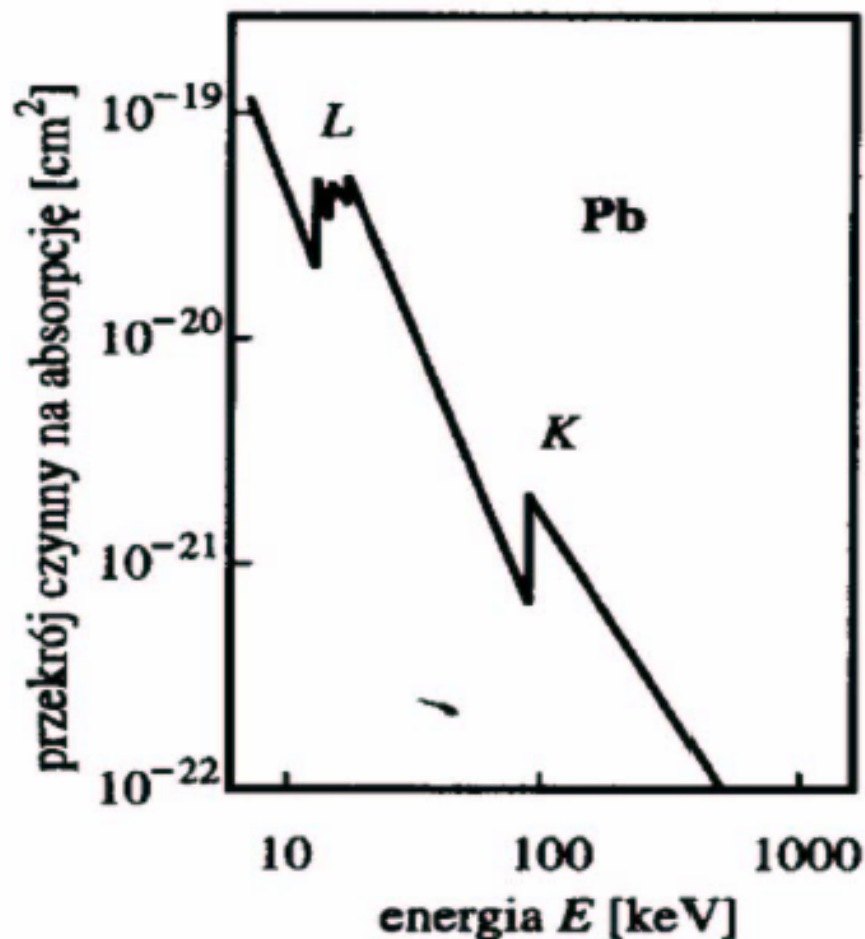
$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - s}{n}$$

Dla L: $s \sim 7.4$



Poziomy elektronów wewnętrznych – widma rentgenowskie cd.

Krawędzie absorpcji promieniowania X



Dygresja: zjawisko Augera

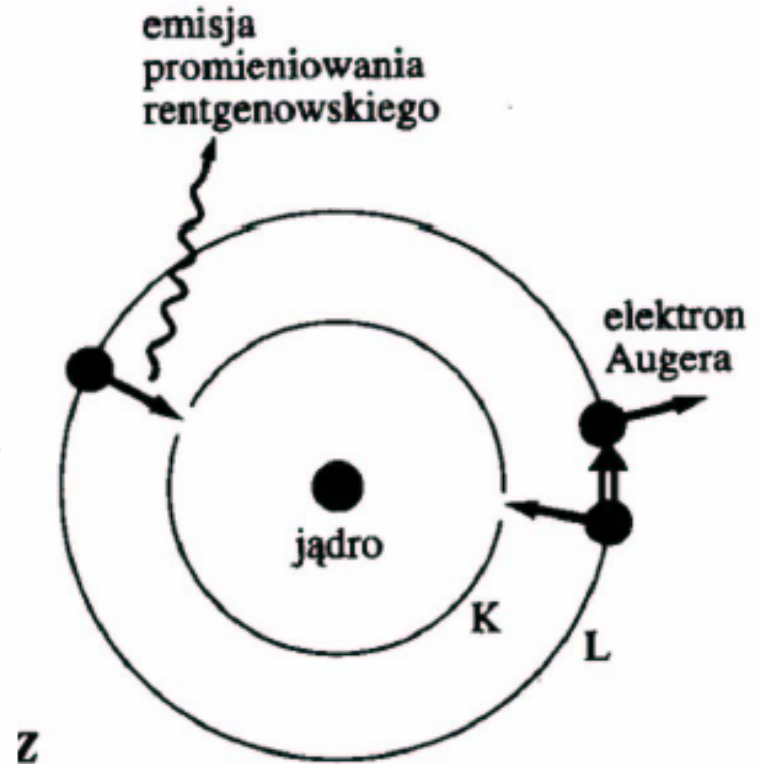
Bezpromienisty powrót do stanu podstawowego np.:

- 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

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS																	
1 IA																	18 VIIIA
1 H Hydrogen 1.00794	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	2 He Helium 4.002602
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											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	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	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	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 (208.987131)	86 Rn Radon (222.017570)
87 Fr Francium (223.019731)	88 Ra Radium (226.025402)	89-103 Actinides	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	111 (272)	112 (277)		114 (289)		116 (289)		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. 231.03688	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237.048164)	94 Pu Plutonium (244.064187)	95 Am Americ. (243.061372)	96 Cm Curium (247.070346)	97 Bk Berkelium (247.070298)	98 Cf Californ. (251.079579)	99 Es Einstein. (262.08297)	100 Fm Fermium (267.096096)	101 Md Mendelev. (268.096427)	102 No Nobelium (269.1011)	103 Lr Lawrenc. (262.1098)		

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	$2*1=2$	K
2	S, P	$2*(1+3)=8$	L
3	S, P, D	$2*(1+3+5)=18$	M
4	S, P, D, F	$2*(1+3+5+7)=32$	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
- stany podstawowe gazów szlachetnych to 1S_0 , skąd wynika kompensowanie się spinowych i orbitalnych momentów pędu zamkniętych powłok elektronowych do zera.

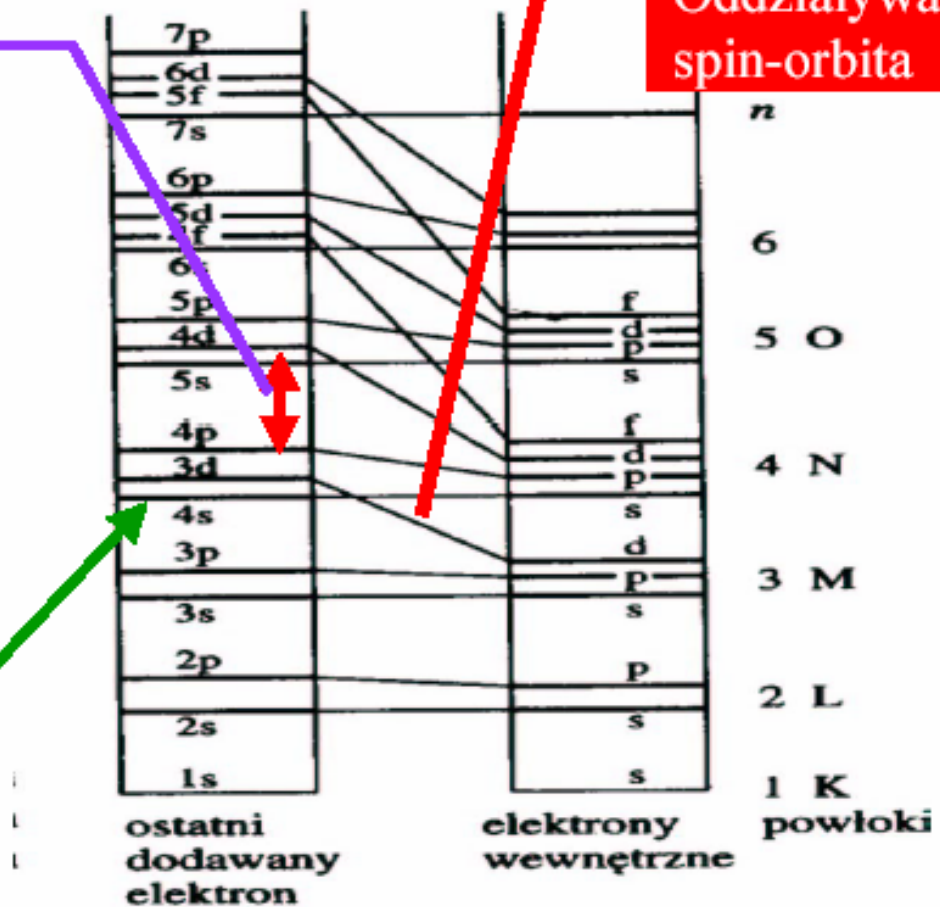
Konfiguracja elektronowa najwyższych zapełnionych powłok (podpowłok) gazów szlachetnych

Z	pierwias tek	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

Oddziaływanie spin-orbita

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



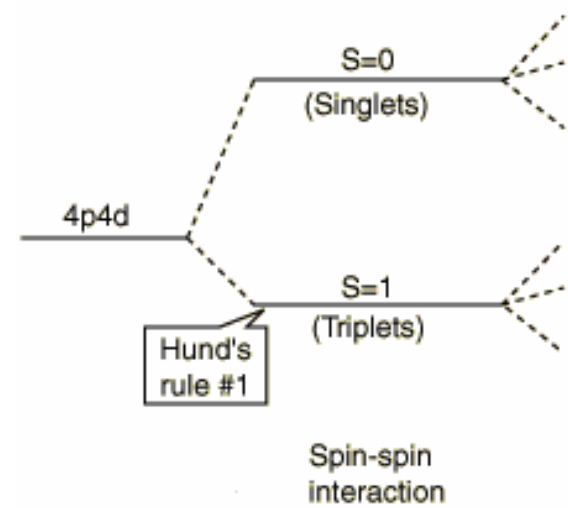
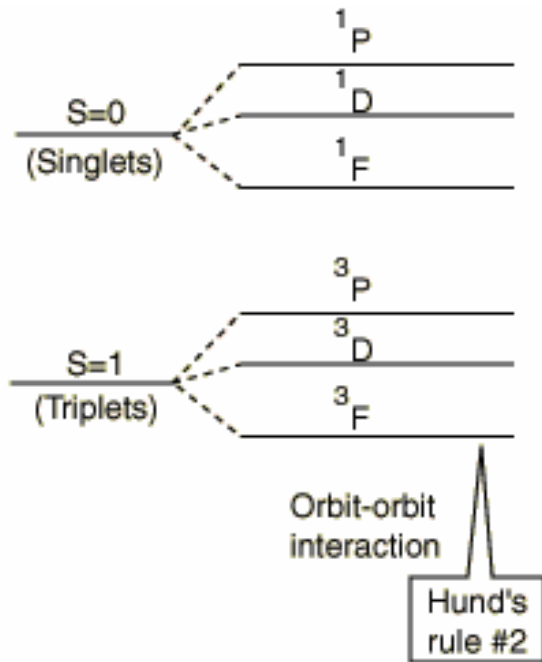
Dla potasu K bardziej korzystne jest wejście elektronu na powłokę 4s zamiast na 3d.

Kolejność wypełniania podpowłok: reguły Hunda

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

0. Zapełnione powłoki nie wnoszą wkładu do L i S .
1. 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.
2. Po osiągnięciu maksymalnej wartości S elektrony są rozmieszczane pomiędzy stany o ml w taki sposób, żeby zmaksymalizować $m_L = \sum m_l$
Dla danej $2S+1$, stany o niższej energii mają większe L .
3. 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).**

1. Przykład: dla konfiguracji p^2
 oczekujemy kolejności ${}^3P < ({}^1D, {}^1S)$



2. Przykład: dla konfiguracji p^2
 oczekujemy kolejności ${}^3P < {}^1D < {}^1S$

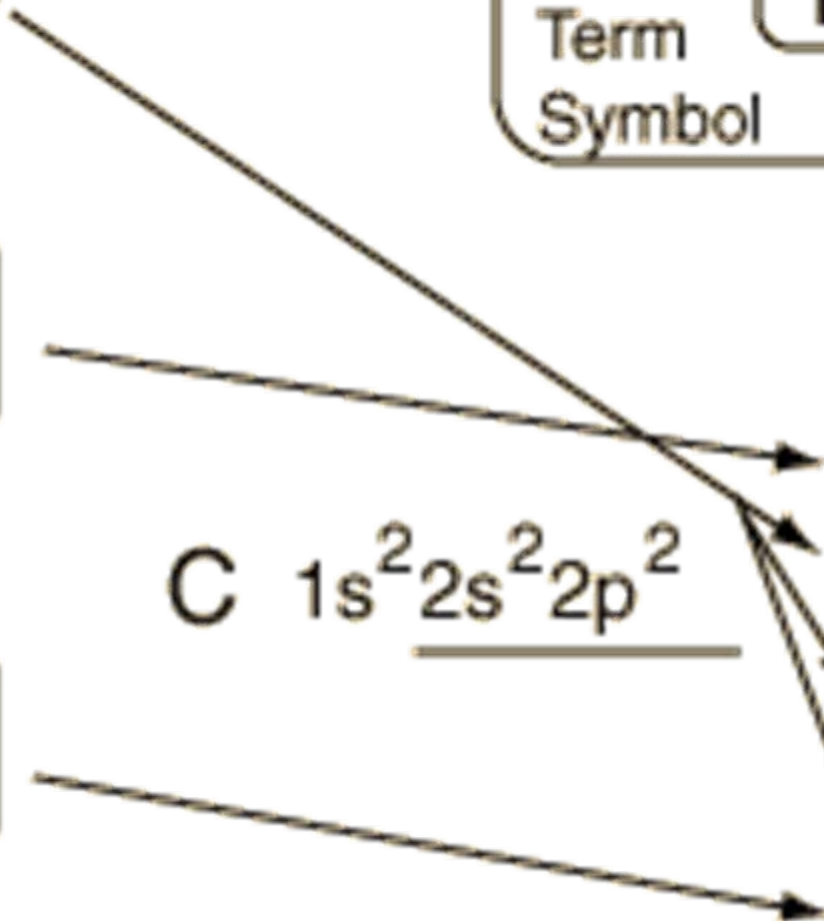
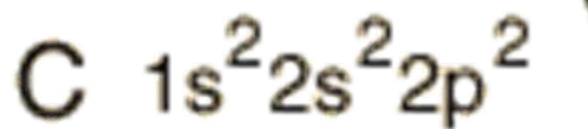
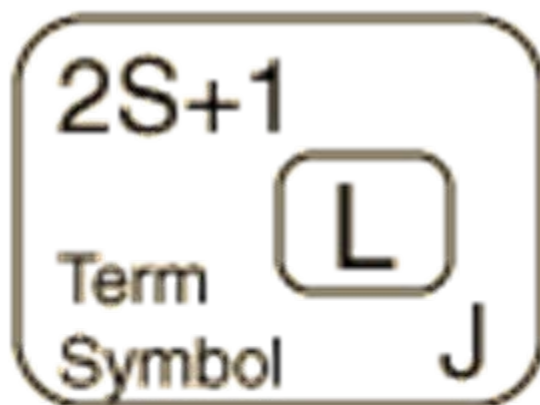
3. Ponieważ p^2 jest wypełniona mniej niż w połowie, zatem trzy poziomy
 powinny wystąpić w kolejności ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2$

3P

#1

#2

#3



Przykłady zastosowań reguł Hunda i zakazu Pauliego

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

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

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

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 H 1 najniższą energię ma kwartet 2^4S , następnie $2^2D_{3/2}$ a potem $2^2P_{1/2}$ (H 2).

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 (H 1, H 3).