

# Termy atomowe

Opracowanie: Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach

## 1 Wstęp

**Termy atomowe** (poziomy energetyczne atomu) określamy przez podanie zespołu liczb kwantowych określających dany term (poziom) i odpowiadają one rzeczywistym, obserwowanym w eksperymentach spektroskopowych energiom. Aby wyznaczyć termy poza operatorami  $\hat{l}$  ( $\hat{L}$ ) i  $\hat{s}$  ( $\hat{S}$ ) wprowadza się tzw. operator całkowitego (wewnętrzny) momentu pędu  $\hat{j}$  ( $\hat{J}$ ):

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$$

a dla układu  $N$  elektronów:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

Wyznaczenie termów dla konkretnej konfiguracji elektronowej atomu sprowadza się do określenia wartości własnych operatorów:

- kwadratu wypadkowego orbitalnego momentu pędu
- kwadratu wypadkowego spinowego momentu pędu
- kwadratu wypadkowego wewnętrznego momentu pędu

czyli praktycznie do określenia wypadkowych liczb kwantowych **L, S i J**.

$$\hat{L}^2\Psi = L(L+1)\hbar^2\Psi$$

$$\hat{S}^2\Psi = S(S+1)\hbar^2\Psi$$

$$\hat{J}^2\Psi = J(J+1)\hbar^2\Psi$$

gdzie  $\hat{L}$ ,  $\hat{S}$  i  $\hat{J}$  są operatorami odnoszącymi się do układu  $N$  elektronów.

**Symbol termu:**

$$(\text{konfiguracja elektronowa})^{2S+1}L_J$$

gdzie liczbę  $2S+1$  nazywamy **multipletowością** lub krotnością termu. Stosowana jest następująca terminologia:

S	2S+1	nazwa termu (stanu elektronowego)
0	1	singletowy (singlet)
1/2	2	dubletowy (dublet)
1	3	trypletowy (tryplet)
3/2	4	kwartetowy (kwartet)
2	5	kwintetowy (kwintet)
5/2	6	seksyetowy (seksyet)
3	7	septetowy (septet)

Dla wypadkowej liczby  $L$  stosujemy zapis literowy:

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7
Typ termu	S	P	D	F	G	H	I	K

Efekt energetyczny sprzężenia wypadkowego orbitalnego momentu pędu i wypadkowego spinu, prowadzącego do powstania wypadkowego wewnętrznego momentu pędu  $J$ , jest zwykle niewielki. Termy różniące się wyłącznie liczbą  $J$  mają zbliżone wartości energii i stanowią tzw. **multiplety**:

$$\text{(konfiguracja elektronowa)} \ 2^{S+1}L$$

Udział elektronów podpowłok zamkniętych (zapełnionych) w wypadkowym momencie pędu wynosi zawsze zero. W rezultacie różne od zera wartości liczb  $L$ ,  $S$  i  $J$  są możliwe tylko dla układów zawierających otwarte powłoki. Ponadto konfiguracjom:

- $p^N$  i  $p^{6-N}$
- $d^N$  i  $d^{10-N}$
- $f^N$  i  $f^{14-N}$

odpowiadają parami te same zbiory termów. Np. termy dla konfiguracji  $p^4$  są takie same jak dla konfiguracji  $p^2$ , ale uporządkowanie poziomów atomowych jest nieco inne, ze względu na trzecią regułę Hunda.

### Dodawanie wektorów momentu pędu

Dane: dwa wektory składowe o liczbach  $l_1$  i  $l_2$ :

$$\begin{aligned} \hat{m}_1^2 \psi &= l_1(l_1 + 1)\hbar^2 \psi \\ \hat{m}_{z_1} \psi &= m_1 \hbar \psi & m_1 &= l_1, l_1 - 1, \dots - l_1 \\ \hat{m}_2^2 \psi &= l_2(l_2 + 1)\hbar^2 \psi \\ \hat{m}_{z_2} \psi &= m_2 \hbar \psi & m_2 &= l_2, l_2 - 1, \dots - l_2 \end{aligned}$$

Szukane: wektor wypadkowy o liczbie  $L$

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 \Psi &= L(L + 1)\hbar^2 \Psi \\ \hat{M}_z \Psi &= M \hbar \Psi & M &= L, L - 1, \dots - L \end{aligned}$$

Można pokazać, że  $L$  przybiera wartości:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

Te same zasady stosujemy w przypadku konstruowania wektorów  $S$  i  $J$ :

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2| \\ J &= L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \end{aligned}$$

Liczba możliwych wartości wektora wypadkowego  $L$  ( $S, J$ ) wynosi  $2l_{min} + 1$  gdzie  $l_{min} = l_1$  jeżeli  $l_1 < l_2$  lub  $l_{min} = l_2$  jeżeli  $l_2 < l_1$ .

Dodawanie trzech i więcej wektorów momentu pędu:  $l_1, l_2, l_3$ :

$$L' = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$L = L' + l_3, L' + l_3 - 1, L' + l_3 - 2, \dots, |L' - l_3|$$

Podobne zasady stosujemy dla  $S$  i  $J$ . Opisany sposób znajdowania liczb wypadkowych  $L, S$  i  $J$  dotyczy przypadku, gdy żadna kombinacja liczb magnetycznych nie jest wykluczona przez zakaz Pauliego lub przez nieodróżnialność cząstek identycznych. Jest tak zawsze, gdy rozważane elektrony pochodzą z różnych podpowłok. Mówimy wtedy o **elektronach nierównoważnych**. W przypadku **elektronów równoważnych** (należących do tej samej podpowłoki, a więc o tych samych liczbach kwantowych  $n$  i  $l$ ) na dodawanie wektorów nakłada się **zakaz Pauliego**.

**Zakaz Pauliego** - żadne dwa elektrony nie mogą być opisane taką samą funkcją elektronową lub równoważnie żadne dwa elektrony nie mogą być opisane tymi samymi wartościami czterech liczb kwantowych:  $n, l, m_l, m_s$ .

Konieczność wypełnienia zakazu Pauliego komplikuje znalezienie wypadkowych liczb kwantowych. Sposób znajdowania tych liczb jest w zasadzie taki sam jak dla elektronów nierównoważnych z tym, że należy wówczas wypisać wyłącznie dopuszczalne kombinacje składowych, układając je np. w tabelkę. Sposób postępowania dla tego przypadku zostanie opisany na przykładzie w dalszej części.

Określonej konfiguracji elektronowej odpowiada szereg termów różniących się energią.

W sprzężeniu momentów pędu wyróżniamy dwa przypadki: sprzężenie LS oraz sprzężenie jj.

### Sprzężenie LS (Russella-Saundersa):

- wyznaczamy  $L$  dla wszystkich elektronów
- wyznaczamy  $S$  dla wszystkich elektronów
- wyznaczamy  $J=L+S$

### Sprzężenie jj:

- wyznaczamy  $j=l+s$  dla każdego elektronu
- wyznaczamy  $J = \sum j$  (suma po wszystkich elektronach)

W przypadku atomów lekkich stosujemy sprzężenie LS ( $Z < 40$ ), natomiast dla atomów ciężkich lepszym przybliżeniem jest mechanizm jj do składania momentów pędu. W przypadku sprzężenia LS oddziaływania między spinem i orbitalnym momentem pędu dla poszczególnych elektronów są słabsze niż wzajemne oddziaływania spinów lub momentów orbitalnych różnych elektronów. W przypadku sprzężenia LS momentami pędów w stanie podstawowym rządzą **reguły Hunda**.

#### Wyznaczanie termu podstawowego (o najniższej energii) reguły Hunda:

1. **Termem podstawowym jest term o najwyższej multipletowości.**
2. **Spośród termów o najwyższej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości  $L$ .**
3. **Jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie termem podstawowym jest term o najmniejszej wartości  $J$ , jeśli więcej niż w połowie - term o największej wartości  $J$ .**

Reguły te stosujemy również do porządkowania energetycznego termów. Żeby podać komplet termów, musimy wziąć pod uwagę wszystkie możliwe wariacje sprzężeń. Ponadto liczba  $N = (2L + 1)(2S + 1)$  jest liczbą różnych stanów kwantowomechanicznych atomu o momencie pędu  $L$  i całkowitym spinie  $S$ . W przypadku sprzężenia LS i przy  $S \leq L$  mamy:  $N = (2S +$

1)( $2L + 1$ ) =  $\sum(2J + 1)$ , czyli degeneracja termu o danych  $L$  i  $S$  wynosi  $2J + 1$ .

Pojemność podpowłok obliczamy w prosty sposób z relacji  $4l + 2$  a liczbę możliwych stanów dla danej konfiguracji z wzoru  $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ . W ogólności dla  $N$  równoważnych elektronów typu  $l$  istnieje  $\binom{4l+2}{N} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}$  stanów. Np. dla konfiguracji  $p^3$  otrzymuje się  $\binom{6}{3} = 20$  stanów.

### Definicje powinowactwa elektronowego i potencjału jonizacji

**Powinowactwo elektronowe** - różnica energii termów podstawowych dla obojętnego atomu i jonu ujemnego.

**Potencjał jonizacji** - różnica energii termów podstawowych dla dodatniego jonu i obojętnego atomu.

### Przykłady wyznaczania tylko termu podstawowego dla danej konfiguracji elektronowej

*Rozważmy przypadek wyznaczenia termu podstawowego dla atomu węgla ( $C : 1s^2 2s^2 2p^2$ ).*

Rozpatrujemy otwartą podpowłokę  $p$  obsadzoną dwoma elektronami. Ponieważ termowi podstawowemu odpowiada maksymalna multipletowość, a następnie maksymalna wartość rzutu orbitalnego momentu pędu, wystarczy obsadzić elektronami orbitale poczynając od orbitalu o maksymalnej liczbie kwantowej  $m_l$ . Obsadzenie spełniające powyższe warunki można schematycznie zapisać:

↑	↑	
1	0	-1

Z powyższego zapisu klatkowego obliczamy  $M_L$  i  $M_S$ , które wynoszą 1 i 1 ( $M_L = 1 + 0$ ;  $M_S = 1/2 + 1/2$ ). W związku z tym termem podstawowym dla

atomu C jest term  ${}^3P_0$  ( $J = L - S$ , czyli 1-1 jako, że powłoka zapełniona jest mniej niż w połowie).

*Rozważmy przypadek wyznaczenia termu podstawowego dla konfiguracji  $f^{10}$ .*

Postępujemy analogicznie jak w przykładzie poprzednim. Pamiętając, iż nie umieszczamy dwóch elektronów na tym samym poziomie tak długo, jak to możliwe (zgodnie z zasadą Hunda), otrzymujemy następujący zapis klatkowy dla tej konfiguracji:

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
3	2	1	0	-1	-2	-3

Z powyższego zapisu klatkowego obliczamy  $M_L$  i  $M_S$ , które wynoszą 6 i 2 ( $M_L = 3 + 3 + 2 + 2 + 1 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3$ ;  $M_S = 1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2$ ). W związku z tym termem podstawowym dla konfiguracji  $f^{10}$  jest term  ${}^5I_8$  ( $J = L + S$ , czyli 6+2 jako, że powłoka zapełniona jest więcej niż w połowie). Alternatywnie możemy wyznaczyć multiplet dla konfiguracji  $f^{14-10}$ , czyli dla  $f^4$ , pamiętając, że liczymy docelowo term podstawowy dla konfiguracji  $f^{10}$  przy wyznaczaniu liczby  $J$ .

### Przykłady generowania kompletu termów atomowych dla danej konfiguracji elektronowej

*Rozważmy przypadek jednego elektronu np. na orbitalu p.* Weźmy jako przykład atom boru o konfiguracji  $1s^2 2s^2 2p^1$  ( $\binom{6}{1} = 6$  wyznaczników Slaterra.)

W takich przypadkach kiedy mamy jeden niesparowany elektron  $l = L$  oraz  $s = S$ . Nasz elektron jest na orbitalu typu  $p$  tak więc  $l_1 = 1 = L$  a  $s_1 = 1/2 = S$ .

Możliwe stany dla  $L=1$  i  $S=1/2$ :  ${}^2P_{3/2}(4)$ ,  ${}^2P_{1/2}(2)$ .

Każdy wyraz zawiera  $2J+1$  stanów (degenerację liczy  $J$  podano w nawiasach) – jest to układ 6 stanów.

Term podstawowy:  ${}^2P_{1/2}$ .

*Rozważmy dwa nierównoważne p elektrony.* Np. wzbudzony stan atomu węgla o konfiguracji  $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$  odpowiada 36 wyznacznikom Slatera:  $\binom{6}{1} \times \binom{6}{1} = \frac{6!}{1!5!} \times \frac{6!}{1!5!} = 36$ , gdyż interesują nas tylko elektrony otwartych podpowłok, tj.  $2p^1 3p^1$ .

Zgodnie z zasadą, że przy wyznaczaniu termów pomijamy wszystkie podpowłoki całkowicie zajęte (odpowiada im term  ${}^1S_0$ ) pozostaje nam konfiguracja  $2p^1 3p^1$ . Elektrony te różnią się główną liczbą kwantową, czyli mamy do czynienia z elektronami nierównoważnymi i nie mamy ograniczeń przy składaniu momentów pędu. Zatem wobec

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

mamy  $L=2,1,0$  ( $l_1 = l_2 = 1$  – elektrony znajdują się na orbitalu typu  $p$ ). Podobnie obliczamy  $S$  zgodnie z zasadą:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|$$

skąd w naszym przypadku mamy:  $S = 1, 0$  (dwa elektrony:  $s_1 = 1/2$ ,  $s_2 = 1/2$ ). Zatem możliwe są następujące termy:

L	S	termy
L=2	S=1	${}^3D_3(7)$ ${}^3D_2(5)$ ${}^3D_1(3)$
L=2	S=0	${}^1D_2(5)$
L=1	S=1	${}^3P_2(5)$ ${}^3P_1(3)$ ${}^3P_0(1)$
L=1	S=0	${}^1P_1(3)$
L=0	S=1	${}^3S_1(3)$
L=0	S=0	${}^1S_0(1)$

gdzie liczby  $J$  zostały wyznaczone dla danego zestawu liczb  $L$  i  $S$  zgodnie z regułą:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

Każdy wyraz zawiera  $2J + 1$  stanów, czyli w naszym przypadku jest to układ 36 stanów. Degeneracje poziomów podano w nawiasach.

Termem podstawowym, zgodnie z regułami Hunda, ma być term o najwyższej multipletowości, czyli może to być:  ${}^3D$ ,  ${}^3P$  lub  ${}^3S$ . Następnie korzystamy z kolejnej reguły Hunda, która mówi, że spośród termów o najwyższej

multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości  $L$ , czyli w naszym przypadku będzie to  ${}^3D$ . Na koniec określamy liczbę  $J$  zgodnie z trzecią regułą Hunda. Jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie, tak jak w naszym przypadku, to termem podstawowym jest term o najmniejszej wartości  $J$ , czyli termem podstawowym dla konfiguracji  $2p^13p^1$  jest term  ${}^3D_1$ .

*Rozważmy dwa równoważne  $p$  elektrony.* Np. atom węgla o konfiguracji  $1s^22s^22p^2$  daje 15 wyznaczników Slatera:  $\binom{6}{2} = 15$  jako, że mamy trzy orbitale (6 spinorbitali) i dwa elektrony, które na nich rozmieszczamy zgodnie z zakazem Pauliego.

W przypadku atomu C wystarczy rozważyć otwartą powłokę  $p$  obsadzoną dwoma elektronami. Ponieważ mamy do czynienia z elektronami równoważnymi to na dodawanie wektorów nakłada się zakaz Pauliego i znajdowanie możliwych termów jest trudniejsze, choć z reguły ich liczba jest mniejsza niż dla elektronów nierównoważnych. W związku z tym konstruujemy tabelę pomocniczą, w której wypisujemy możliwe wartości  $M_L$  oraz  $M_S$  zaniedbując część ujemną jako, że nie wnosi ona nowych termów w stosunku do wartości dodatnich  $M_L$  i  $M_S$ . Tak więc dla przejrzystości zagadnienia można tę część pominąć i ograniczyć się do  $M_L \geq 0$  i  $M_S \geq 0$ .

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1 \quad \implies \quad L = 2, 1, 0$$

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

Podobnie:

$$m_{l_1} = 1, 0, -1 \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \quad \implies \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad M_S = 1, 0, -1$$

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	$ \overset{+}{p}_1\overset{+}{p}_0 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{+}{p}_{-1} $
0	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_1 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_0 $ $ \overset{-}{p}_1\overset{+}{p}_0 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_{-1} $ $ \overset{-}{p}_1\overset{+}{p}_{-1} $ $ \overset{+}{p}_0\overset{-}{p}_0 $

Równoważność elektronów implikuje, iż obydwa elektrony mają te same liczby kwantowe  $n$  i  $l$ . W związku z tym mamy następujące konsekwencje tej sytuacji zawarte w powyższej tabeli. Po pierwsze stany  $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0$  oraz  $m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 1$  są nierozróżnialne i tak samo dla  $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = -1$  oraz  $m_{l_1} = -1, m_{l_2} = 1$ . Po drugie musi być spełniony zakaz Pauliego. Tak więc kiedy  $m_{l_1} = m_{l_2}$  wtedy  $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ . W powyższej tabeli dla prostoty zapisu stany dwuelektronowe zapisaliśmy w postaci:  $|p_{m_{l_1}}^{m_{s_1}} p_{m_{l_2}}^{m_{s_2}}|$  a u góry podaliśmy wartość  $m_s$  oznaczając symbolicznie:  $+$  i  $-$ , odpowiednio dla  $m_s = +\frac{1}{2}$  i  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

Po skonstruowaniu tabeli pomocniczej przechodzimy do generowania tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	1	1
0	1	2	3

Zliczyliśmy w niej stany dla danego  $M_L$  i  $M_S$  z tabeli pomocniczej. Teraz korzystając z metody wyczerpywania stanów wygenerujemy komplet termów. Zaczynamy od  $M_L(max)$  i  $M_S(max)$  (pamiętając, że  $M_L$  zmienia się od  $L$  do  $-L$  i to samo dotyczy  $M_S$ ), zatem od liczb 1 (L) i 1 (S). Dla tego zestawu liczb kwantowych otrzymujemy termy:  ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ . Ponadto dla danej wartości liczby  $L$ , u nas 1, istnieją stany o liczbie  $M_L$  równej kolejno: 1,0,-1. Po odjęciu po jednym stanie dla tych wartości liczb  $M$ , znajdujemy kolejne zestawienie możliwych stanów, nie obejmujące już przypadku rozważonego, czyli  $L=1$ . Teraz nasza tabela wygląda następująco:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	1	1	2

Poszukujemy w tym nowym zestawieniu znowu największej możliwej wartości liczby  $M_L$  i  $M_S$  i postępujemy analogicznie jak powyżej. Dla tego nowego zestawienia stanów  $M_L(max) = 2$  a  $M_S = 0$ . W związku z tym mamy term:  ${}^1D_2$ . Po odjęciu po jednym stanie dla tego nowego zestawienia otrzymujemy kolejne zestawienie:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	-	-	1

Dla tego przypadku ( $M_L(max) = 0$  a  $M_S = 0$ ) wygenerowaliśmy term typu  $^1S_0$ . Po odjęciu po jednym stanie z tego zestawienia otrzymujemy zestawienie, które wyczerpuje już wszystkie możliwe wartości liczby wypadkowej L.

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	-	-	-

Uporządkowanie poziomów atomowych (termów) według wzrastającej energii, korzystając z reguł Hunda, jest następujące:

$$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0.$$

Termem podstawowym jest term  $^3P_0$ .

*Rozważmy trzy równoważne p elektrony.* Np. atom azotu o konfiguracji elektronowej  $1s^2 2s^2 2p^3$  daje 20 wyznaczników Slatera:  $\binom{6}{3} = 20$ .

Zatem:

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1 \quad l_3 = 1 \quad \implies \quad L' = 2, 1, 0 \quad L = 3, 2, 1, 0$$

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad s_3 = \frac{1}{2} \quad \implies \quad S' = 1, 0 \quad S = 3/2, 1/2$$

Podobnie:

$$m_{l_1} = 1, 0, -1 \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \quad m_{l_3} = 1, 0, -1$$

$$\implies \quad m'_l = 2, 1, 0, -1, -2 \quad M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_3} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad m'_s = 1, 0, -1 \quad M_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$$

Postać tabeli pomocniczej jest następująca:

$M_S \setminus M_L$	3	2	1	0
3/2	-	-	-	$ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ p_1 & p_0 & p_{-1} \end{smallmatrix} $
1/2	-	$ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ p_1 & p_1 & p_0 \end{smallmatrix} $	$ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ p_1 & p_1 & p_{-1} \end{smallmatrix} $ $ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ p_1 & p_0 & p_0 \end{smallmatrix} $	$ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ p_1 & p_0 & p_{-1} \end{smallmatrix} $ $ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ p_1 & p_0 & p_{-1} \end{smallmatrix} $ $ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ p_1 & p_0 & p_{-1} \end{smallmatrix} $

Po skonstruowaniu tabeli pomocniczej przechodzimy do generowania tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów:

$M_S \setminus M_L$	3	2	1	0
3/2	-	-	-	1
1/2	-	1	2	3

Przeprowadzając podobną analizę metody wyczerpywania stanów jak w przykładzie poprzednim dochodzimy do kompletu termów:  ${}^4S_{\frac{3}{2}}(4)$ ,  ${}^2D_{\frac{5}{2}}(6)$ ,  ${}^2D_{\frac{3}{2}}(4)$ ,  ${}^2P_{\frac{3}{2}}(4)$ ,  ${}^2P_{\frac{1}{2}}(2)$ . Degeneracje poziomów podano w nawiasach. Sumując liczby w nawiasach ponownie otrzymujemy 20 stanów.

Termem podstawowym jest term:  ${}^4S_{\frac{3}{2}}$ .

## 2    **Zadania**

1. Ile jest dozwolonych stanów elektronowych dla trzech nierównoważnych elektronów na podpowłokach  $f$  w ramach sprzężenia LS.
2. Jak wiele stanów jest dozwolonych dla trzech równoważnych  $f$  elektronów w ramach sprzężenia LS.
3. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $2p^13d^1$  w ramach sprzężenia LS.  
*Wskazówka: wszystkie sprzężenia momentów pędu są dopuszczalne.*
4. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $ns^1p^1$  w ramach sprzężenia LS.  
*Wskazówka: wszystkie sprzężenia momentów pędu są dopuszczalne.*
5. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nd^1$  w ramach sprzężenia LS.
6. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nf^{13}$  w ramach sprzężenia LS.
7. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nf^2$  w ramach sprzężenia LS.
8. Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nd^8$  w ramach sprzężenia LS.
9. Wyznacz komplet termów dla atomu fluoru i wskaż term podstawowy.
10. Podaj konfigurację elektronową i term stanu podstawowego dla atomu arsenu.  
*Wskazówka: policz sposobem klatkowym.*

### 3 Rozwiązania zadań

**Zadanie 1.** *Ile jest dozwolonych stanów elektronowych dla trzech nierównoważnych elektronów na podpowłokach  $f$  w ramach sprzężenia LS.*

Należy skorzystać z wzoru  $\binom{n}{k}$ . Ponieważ mamy do czynienia z 3 nierównoważnymi  $f$  elektronami mamy więc:

$$\binom{14}{1} \times \binom{14}{1} \times \binom{14}{1} = 2744$$

**Zadanie 2.** *Jak wiele stanów jest dozwolonych dla trzech równoważnych  $f$  elektronów w ramach sprzężenia LS.*

Podobnie jak w zadaniu nr 1 skorzystamy z wzoru  $\binom{n}{k}$ . Ponieważ mamy do czynienia z 3 równoważnymi  $f$  elektronami mamy więc:

$$\binom{14}{3} = 364.$$

**Zadanie 3.** *Wyznacz termy atomowe i wskaż term podstawowy dla konfiguracji  $2p^1 3d^1$  w ramach sprzężenia LS.*

Jak widać dwa elektrony różnią się główną i poboczną liczbą kwantową, czyli mamy do czynienia z elektronami nierównoważnymi i w związku z tym nie ma ograniczeń przy składaniu momentów pędu. Obliczmy wartości wypadkowych liczb L, S a następnie J zgodnie ze wzorami podanymi we wstępie teoretycznym.

Konfiguracja  $2p^1 3d^1$ :  $l_1 = 1, l_2 = 2; s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$

Możliwe wartości L i S: L=3,2,1 S=1,0

Możliwe stany:

L	S	termy
L=3	S=1	${}^3F_4(9) {}^3F_3(7) {}^3F_2(5)$
L=3	S=0	${}^1F_3(7)$
L=2	S=1	${}^3D_3(7) {}^3D_2(5) {}^3D_1(3)$
L=2	S=0	${}^1D_2(5)$
L=1	S=1	${}^3P_2(5) {}^3P_1(3) {}^3P_0(1)$
L=1	S=0	${}^1P_1(3)$

Każdy wyraz zawiera  $2J + 1$  stanów, czyli w tym przypadku jest to układ 60 stanów. Degeneracje poziomów podano w nawiasach. Równoważną liczbę możliwych stanów otrzymamy posługując się wzorem  $\binom{n}{k}$ , czyli  $\binom{6}{1} \times \binom{10}{1} = 60$ .

Termem podstawowym, zgodnie z regułami Hunda, ma być term o najwyższej multipletowości, czyli może to być:  ${}^3F$ ,  ${}^3D$  lub  ${}^3P$ . Następnie korzystamy z kolejnej reguły Hunda, która mówi, że spośród termów o najwyższej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości  $L$ , czyli w naszym przypadku będzie to  ${}^3F$ . Na koniec określamy liczbę  $J$  zgodnie z trzecią regułą Hunda. Jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie, tak jak w naszym przypadku, to termem podstawowym jest term o najmniejszej wartości  $J$ , czyli termem podstawowym dla konfiguracji  $2p^13d^1$  jest term  ${}^3F_2$ .

**Zadanie 4.** *Wyznacz termy atomowe i wskaż term podstawowy dla konfiguracji  $ns^1p^1$  w ramach sprzężenia  $LS$ .*

Postępujemy analogicznie jak w zadaniu nr 3, jako że mamy do czynienia z elektronami nierównoważnymi. Poniższa tabela zestawia możliwe wartości liczb wypadkowych  $L$  i  $S$  dla tej konfiguracji i odpowiadające jej termy.

L	S	termy
L=1	S=1	${}^3P_2(5)$ ${}^3P_1(3)$ ${}^3P_0(1)$
L=1	S=0	${}^1P_1(3)$

Termem podstawowym jest term  ${}^3P_0$ .

**Zadanie 5.** *Wyznacz termy atomowe i wskaż term podstawowy dla konfiguracji  $nd^1$  w ramach sprzężenia  $LS$ .*

W takich przypadkach kiedy mamy jeden niesparowany elektron  $l = L$  oraz  $s = S$ . Nasz elektron jest na orbitalu typu  $d$  tak więc  $l_1 = 2 = L$  a  $s_1 = 1/2 = S$ .

Możliwe stany dla  $L=2$  i  $S=1/2$ :  ${}^2D_{5/2}(6)$ ,  ${}^2D_{3/2}(4)$ . Każdy wyraz zawiera  $2J+1$  stanów (degenerację liczby  $J$  podano w nawiasach) – jest to układ 10 stanów.

Term podstawowy:  ${}^2D_{3/2}$ .

**Zadanie 6.** Wyznacz termy atomowe i wskaż term podstawowy dla konfiguracji  $nf^{13}$  w ramach sprzężenia  $LS$ .

Postępujemy podobnie jak w zadaniu nr 5 ponieważ zamiast liczyć dla konfiguracji  $f^{13}$  możemy liczyć dla konfiguracji  $f^{14-13}$ , czyli dla  $f^1$ . Dokładnie jak w zadaniu poprzednim mamy jeden elektron i analogiczną procedurę postępowania.

Nasz elektron jest na orbitalu typu  $f$  czyli  $l_1 = 3 = L$  a  $s_1 = 1/2 = S$ .

Możliwe stany dla  $L=3$  i  $S=1/2$ :  ${}^2F_{7/2}(8)$ ,  ${}^2F_{5/2}(6)$ .

Term podstawowy:  ${}^2F_{7/2}$  jako, że wspomagaliśmy się przy liczeniu kompletu termów konfiguracją  $f^1$  ale naszą wyjściową konfiguracją jest konfiguracja  $f^{13}$ , czyli  $J=L+S$ .

**Zadanie 7.** Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nf^2$  w ramach sprzężenia  $LS$ .

Jest to przykład wyznaczania termów dla elektronów równoważnych. W związku z tym na dodawanie wektorów nakłada się zakaz Pauliego.

Zatem:

$$l_1 = 3 \quad l_2 = 3 \quad \implies \quad L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

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

Podobnie:

$$m_{l_1} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 \quad m_{l_2} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$\implies \quad M_L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5, -6$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad M_s = 1, 0, -1$$

Postać tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów, jest następująca:

$M_S \setminus M_L$	6	5	4	3	2	1	0
1	-	1	1	2	2	3	3
0	1	2	3	4	5	6	7

Przeprowadzając analizę metody wyczerpywania stanów jak w przykładzie we wstępie teoretycznym dochodzimy do kompletu termów:  ${}^3H_6(13)$ ,  ${}^3H_5(11)$ ,  ${}^3H_4(9)$ ,  ${}^3F_4(9)$ ,  ${}^3F_3(7)$ ,  ${}^3F_2(5)$ ,  ${}^3P_2(5)$ ,  ${}^3P_1(3)$ ,  ${}^3P_0(1)$ ,  ${}^1I_6(13)$ ,  ${}^1G_4(9)$ ,  ${}^1D_2(5)$ ,  ${}^1S_0(1)$ . Degeneracje poziomów podano w nawiasach. Sumując liczby w nawiasach otrzymujemy 91 stanów.

Termem podstawowym jest term:  ${}^3H_4$ .

**Zadanie 8.** Wyznacz termy atomowe i wskaż podstawowy dla konfiguracji  $nd^8$  w ramach sprzężenia  $LS$ .

Postępujemy analogicznie jak w zadaniu nr 7 jako, że mamy do czynienia z elektronami równoważnymi. Ponadto zamiast generować komplet termów dla konfiguracji  $nd^8$  będziemy je wyznaczać dla konfiguracji  $d^{10-8}$ , czyli dla  $d^2$ , co znacząco upraszcza zadanie.

Zatem:

$$l_1 = 2 \quad l_2 = 2 \quad \implies \quad L = 4, 3, 2, 1, 0$$

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

Podobnie:

$$m_{l_1} = 2, 1, 0, -1, -2 \quad m_{l_2} = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$\implies \quad M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad M_s = 1, 0, -1$$

Postać tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów, jest następująca:

$M_S \setminus M_L$	4	3	2	1	0
1	-	1	1	2	2
0	1	2	3	4	5

Przeprowadzając analizę metody wyczerpywania stanów jak w przykładzie we wstępie teoretycznym dochodzimy do kompletu termów:  ${}^3F_4(9)$ ,  ${}^3F_3(7)$ ,  ${}^3F_2(5)$ ,  ${}^3P_2(5)$ ,  ${}^3P_1(3)$ ,  ${}^3P_0(1)$ ,  ${}^1G_4(9)$ ,  ${}^1D_2(5)$ ,  ${}^1S_0(1)$ . Degeneracje poziomów podano w nawiasach. Sumując liczby w nawiasach otrzymujemy 45 stanów.

Termem podstawowym jest term:  ${}^3F_4$  jako, że wspomagaliśmy się przy generowaniu kompletu termów konfiguracją  $d^2$  ale naszą wyjściową konfiguracją jest konfiguracja  $d^8$ , czyli  $J=L+S$ .

**Zadanie 9.** Wyznacz komplet termów dla atomu fluoru i wskaż term podstawowy. .

Konfiguracja elektronowa F:  $[He]2s^22p^5$ .

Rozpatrujemy tylko otwartą podpowłokę  $p$  obsadzoną pięcioma elektronami. Ponieważ dla konfiguracji  $p^{6-5}$ , czyli  $p^1$ , otrzymamy te same zbiory termów, tak więc będziemy wyznaczać komplet termów dla konfiguracji  $p^1$ . Należy pamiętać, że naszą docelową konfiguracją jest konfiguracja  $p^5$  przy podawaniu wartości  $J$  dla termu podstawowego. Komplet termów i sposób ich generowania dla konfiguracji  $p^1$  jest podany we wstępie teoretycznym.

Komplet termów:  ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$

Term podstawowy:  ${}^2P_{3/2}$ .

**Zadanie 10.** Podaj konfigurację elektronową i term stanu podstawowego dla atomu arsenu. Wskazówka: policz sposobem klatkowym.

Konfiguracja elektronowa As:  $[Ne]3d^{10}4s^24p^3$ . Rozpatrujemy tylko otwartą podpowłokę  $p$  obsadzoną trzema elektronami:

↑	↑	↑
1	0	-1

Z powyższego zapisu klatkowego obliczamy  $M_L$  i  $M_S$ , które wynoszą 0 i 3/2, odpowiednio. W związku z tym termem podstawowym dla atomu As jest term  ${}^4S_{3/2}$ .