

Seria 4: TERMY ELEKTRONOWE

Grzegorz Jaczewski

Niniejsza notatka może zawierać błędy i nieścisłości. Zachęcam do dzielenia się wszelkimi uwagami.

Wprowadzenie

Termy elektronowe

Elektrony w atomie oprócz orbitalnego momentu pędu są również obdarzone wewnętrznym momentem pędu - spinem. Jest to jednak moment pędu niezwiązany z żadnym ruchem w przestrzeni, a wynikający z kwantowej natury cząstki. Okazuje się, że bazą właściwą do opisu układów obdarzonych spinowym i orbitalnym momentem pędu jest baza stanów o całkowitym momencie pędu $\vec{J}$. W przypadku lekkich atomów ($Z \leq 30$) poszczególne spiny $\vec{s}_i$ oddziałują ze sobą i wytwarzają całkowity spin $\vec{S}$. Podobnie orbitalne momenty pędu $\vec{l}_i$ generują całkowity orbitalny moment pędu $\vec{L}$. Zachodzi zatem

$$\begin{aligned}\vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i, \\ \vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i, \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S},\end{aligned}\tag{1}$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich elektronach. Jest to tzw. sprzężenie LS lub sprzężenie Russella-Saundersa. Sytuacja wygląda inaczej w przypadku cięższych atomów. Wówczas oddziaływanie spin-orbita staje się porównywalne bądź silniejsze od oddziaływania spin-spin i orbita-orbita. Sprzężeniu ulegają spin i moment orbitalny pojedynczego elektronu, który następnie oddziałuje z wypadkowymi momentami innych elektronów

$$\begin{aligned}\vec{j}_i &= \vec{l}_i + \vec{s}_i, \\ \vec{J} &= \sum_i \vec{j}_i.\end{aligned}\tag{2}$$

Jest to tzw. sprzężenie jj, nie będziemy jednak się nim zajmować w ramach tej serii zadań. Jeszcze ważne przypomnienie: wszystkie wielkości które dotąd pojawiły się w toku tej notatki są operatorami, a nie zwyczajnymi liczbami bądź wektorami. Wygodnym sposobem opisu stanu

energetycznego atomu, jonu bądź cząsteczki o wielu elektronach są tzw. termy elektronowe. Do oznaczenia termu potrzebujemy 4 liczb:

$$n^{2S+1}L_J, \quad (3)$$

gdzie n to główna liczba kwantowa (numer powłoki), $2S+1$ to multipletowość (S to całkowity spin), L to symbol termu (całkowity orbitalny moment pędu S, P, D, F, G, H ... itd.), a J to liczba kwantowa opisująca całkowity momentu pędu. W dalszej części notatki nie będziemy pisać liczby kwantowej n . Warto zadać sobie pytanie: jakie są możliwe wartości J ? Naiwnie możemy argumentować: maksymalną wartość J dostaniemy jeśli $\vec{L}$ i $\vec{S}$ będą miały zgodne zwroty, a więc

$$J_{max} = L + S. \quad (4)$$

Z kolei minimalną wartość dostaniemy dla przeciwnych zwrotów zatem

$$J_{min} = |L - S|. \quad (5)$$

Dodatkowo z kwantowania momentu pędu wiemy, że muszą istnieć wszystkie rzuty pośrednie. Ostatecznie

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, L + S. \quad (6)$$

Dokładną dyskusję i ściśle wyprowadzenie można znaleźć w znakomitym skrypcie *MECHANIKA KWANTOWA* S. Kryszewskiego na stronie 268. Ostatnie dwa składniki potrzebne nam do wykonania zadań to zakaz Pauliego i reguły Hunda.

Zakaz Pauliego

Zakaz Pauliego stanowi, że w danym układzie dwa elektrony (ogólnie: fermiony) nie mogą zajmować tego samego stanu kwantowego. Na poziomie kwantowym dwie cząstki tego samego rodzaju są nierozróżnialne. Oznacza to, że funkcja falowa dwóch cząstek $\psi(x_1, x_2)$, gdzie x_1 i x_2 niekoniecznie muszą oznaczać położenie, spełnia warunek

$$\psi(x_2, x_1) = e^{i\phi} \psi(x_1, x_2). \quad (7)$$

Zamiana cząstek „miejscami” powinna nam zwrócić tę samą funkcję falową z dokładnością do fizycznie nieistotnej fazy. Ponowna zamiana powinna nas wrócić z powrotem do wyjściowej funkcji falowej

$$\psi(x_1, x_2) = e^{2i\phi} \psi(x_1, x_2). \quad (8)$$

Oznacza to zatem, że

$$\begin{aligned} e^{2i\phi} &= 1, \\ e^{i\phi} &= \pm 1, \\ \psi(x_2, x_1) &= \pm \psi(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (9)$$

W przyrodzie obserwujemy zarówno cząstki o symetrycznej funkcji falowej (bozony) jak i o antysymetrycznej funkcji falowej (fermiony). Przykładowymi fermionami są właśnie elektrony. Zwróćmy uwagę, że dla fermionów mamy

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2). \quad (10)$$

Dla $x_1 = x_2 = x$ zachodzi zatem

$$\psi(x, x) = -\psi(x, x), \quad (11)$$

a więc

$$\psi(x, x) = 0. \quad (12)$$

Z tego właśnie wynika zakaz Pauliego.

Reguły Hunda

Reguły Hunda dają nam przepis na znalezieniu termu elektronowego odpowiadającego stanowi podstawowemu

1. Term stanu podstawowego ma maksymalną multipletowość (unikamy sparowanych elektronów).
2. Dla termów o tej samej multipletowości term podstawowy ma największą wartość L .
3. Jeśli powłoka jest zapełniona mniej niż w połowie to term podstawowy ma najmniejszą wartość J . W przeciwnym razie term podstawowy ma największą wartość J .

Zadanie 1

Korzystając z reguł Hunda i zakazu Pauliego znaleźć termy energetyczne podstawowych konfiguracji elektronowych dla atomów drugiego wiersza układu okresowego. W każdym przypadku podać term oraz poziom o najniższej energii.

Pierwszym pierwiastkiem w drugim wierszu układu okresowego jest lit. Konfiguracja elektronowa litu to $1s^2 2s^1$. Ogólną zasadą jest to, że nie interesują nas zapełnione podpowłoki - nie dają one wkładu do całkowitego momentu pędu. Mamy zatem do uwzględnienia jedynie jeden elektron zajmujący orbital s. Jedyne wkład do momentu pędu pochodzi zatem od spinu

$$\begin{aligned} L &= 0, \\ S &= \frac{1}{2}, \\ J &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{13}$$

Odpowiadający term to $^2S_{1/2}$.

Kolejny w kolejce jest beryl o konfiguracji elektronowej $1s^2 2s^2$. Widzimy, że wszystkie podpowłoki są w pełni zapełnione, a zatem

$$\begin{aligned} L &= 0, \\ S &= 0, \\ J &= 0, \end{aligned} \tag{14}$$

co odpowiada termowi $^1S_0$.

Dalej mamy bor $1s^2 2s^2 2p^1$. Ponownie mamy do czynienia z tylko jednym elektronem na otwartej podpowłoczce, a więc

$$\begin{aligned} L &= 1, \\ S &= \frac{1}{2}, \\ J &= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}. \end{aligned} \tag{15}$$

Jako, że mamy podpowłokę 2p zapełnioną mniej niż w połowie to wybieramy $J = \frac{1}{2}$ i dostajemy term $^2P_{1/2}$.

Przy węglu $1s^2 2s^2 2p^2$ sprawy zaczynają się komplikować jako, że mamy do czynienia z dwoma elektronami z niezerowymi momentami pędu. Z zasad dodawania momentu pędu mamy możliwe wartości

$$\begin{aligned} L &= 0, 1, 2, \\ S &= 0, 1. \end{aligned} \tag{16}$$

Postępując naiwnie wypisalibyśmy wszystkie możliwe termy

S\L	0	1	2
0	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$
1	$^3S_1$	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

i bezpośrednio skorzystali z reguł Hunda otrzymując term podstawowy ${}^3D_1$. Okazuje się, że term ten nie jest dopuszczalny jako, że narusza on zakaz Pauliego. W tym termie tym oba orbitalne momenty pędu mają ten sam zwrot i wartość, podobnie momenty pędu związane ze spinem. Oznacza to, że mamy do czynienia z dwoma elektronami w tym samym stanie kwantowym. Rozwiązaniem jest zatem term ${}^3P_0$. Teraz dokładnie przedyskutujemy, które termy są dopuszczalne, a które nie i dlaczego. Chcemy skonstruować funkcję falową dwóch elektronów w postaci $\psi(m_{l_1}m_{s_1}, m_{l_2}m_{s_2})$, gdzie elektron 1 (2) jest charakteryzowany przez liczby kwantowe m_{l_1}, m_{s_1} (m_{l_2}, m_{s_2}), a więc rzuty orbitalnego i spinowego momentu pędu na wybraną oś kwantowania. Funkcja falowa musi być antysymetryczna

$$\psi(m_{l_2}m_{s_2}, m_{l_1}m_{s_1}) = -\psi(m_{l_1}m_{s_1}, m_{l_2}m_{s_2}). \quad (17)$$

Oczekujemy, że możemy zapisać naszą funkcję falową jako iloczyn części spinowej i części orbitalnej

$$\psi(m_{l_1}m_{s_1}, m_{l_2}m_{s_2}) = \psi_{spin}(m_{s_1}, m_{s_2})\psi_{orb}(m_{l_1}, m_{l_2}). \quad (18)$$

Załóżmy, że $S = 1$ oraz, że rzut spinu $M_S = 1$. Odpowiada to stanowi $|\uparrow\uparrow\rangle$. Wprowadźmy operator obniżający (MECHANIKA KWANTOWA, strona 180)

$$\hat{S}_- = \hat{s}_{1-} + \hat{s}_{1-}. \quad (19)$$

Operator ten obniża o 1 M_S , zachowując przy tym liczbę kwantową S . Podziałajmy operatorem $\hat{S}_-$ na stan $|\uparrow\uparrow\rangle$

$$\hat{S}_- |\uparrow\uparrow\rangle = (\hat{s}_{1-} + \hat{s}_{1-}) |\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle. \quad (20)$$

Dostaliśmy stan o $S = 1$ i $M_S = 0$. Działając jeszcze raz operatorem obniżającym dostajemy

$$(\hat{s}_{1-} + \hat{s}_{1-})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 2|\downarrow\downarrow\rangle. \quad (21)$$

$|\downarrow\downarrow\rangle$ jest stanem o $S = 1$ i $M_S = -1$. Stany które otrzymaliśmy to tzw. stany trypletowe. Proszę zwrócić uwagę, że dla każdego z tych stanów możemy zamienić miejscami pierwszą strzałkę z drugą i wciąż otrzymamy ten sam stan. Są one zatem symetryczne. Przypadkowi $S = 0$, $M_S = 0$ odpowiada ostatni liniowo niezależny stan z przestrzeni $\text{span}\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$ (z dokładnością do normalizacji)

$$|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle. \quad (22)$$

Jest to tzw. stan singletowy. Stan singletowy jest z kolei antysymetryczny ze względu na zamianę strzałek. Żeby nasza całkowita funkcja falowa była antysymetryczna to dla $S = 1$, część orbitalna musi być antysymetryczna. Dla $S = 0$ sytuacja jest odwrotna, orbitalna funkcja falowa musi być symetryczna. Przeprowadźmy teraz analogiczną analizę dla orbitalnego momentu pędu. Dla $L = 2$ i $M_L = 2$ mamy stan $|11\rangle$. Ponownie definiujemy operator obniżający

$$\hat{L}_- = \hat{l}_{1-} + \hat{l}_{2-} \quad (23)$$

i działamy

$$\hat{L}_- |11\rangle = (\hat{l}_{1-} + \hat{l}_{2-}) |11\rangle = |10\rangle + |01\rangle. \quad (24)$$

Dostaliśmy stan o $L = 2$ oraz $M_L = 1$. Kontynuujemy

$$(\hat{l}_{1-} + \hat{l}_{2-})(|10\rangle + |01\rangle) = 2|00\rangle + |1-1\rangle + |-11\rangle. \quad (25)$$

Jest to stan o $L = 2$ i $M_L = 0$. Powtarzając dostajemy stany o $M_L = -1$

$$\sim |0-1\rangle + |-10\rangle, \quad (26)$$

oraz $M_L = -2$

$$|-1-1\rangle. \quad (27)$$

Jak widać wszystkie te stany są symetryczne ze względu na zamianę pierwszego i drugiego argumentu. Zatem $L = 2$ wymaga antysymetrycznej spinowej funkcji falowej. Dla $L = 0$, $M_L = 0$ szukamy stanu w postaci kombinacji

$$a|00\rangle + b|1-1\rangle + c|-11\rangle, \quad (28)$$

ortogonalnej do stanu (25). Taką kombinacją (z dokładnością do normalizacji) jest

$$-|00\rangle + |1-1\rangle + |-11\rangle. \quad (29)$$

To również jest stan symetryczny, a zatem $L = 0$ również wymaga antysymetrycznej funkcji falowej. Dla $L = 1$, $M_L = 1$ poszukujemy kombinacji

$$a|10\rangle + b|01\rangle, \quad (30)$$

ortogonalnej do stanu (24). Z dokładnością do normalizacji jest to

$$|10\rangle - |01\rangle. \quad (31)$$

Działając na ten stan operatorem obniżającym dostajemy stan o $M_L = 0$

$$\sim |1-1\rangle - |-11\rangle \quad (32)$$

i podobnie $M_L = -1$

$$\sim |0-1\rangle - |-10\rangle. \quad (33)$$

Stany dla $L = 1$ są antysymetryczne, wymagają więc symetrycznej spinowej funkcji falowej. Musimy zatem zmodyfikować naszą tabelkę z termami

SL	0	1	2
0	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$
1	$^3S_1$	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

gdzie na zielono mamy termy dozwolone, a na czerwono zabronione. Kolejny po węglu jest azot $1s^2 2s^2 2p^3$. Mamy do dyspozycji trzy elektrony (każdy o spinie $\uparrow$) które zajmują stany o liczbach kwantowych $m_l = -1, 0, 1$. Naturalnie mamy tutaj do czynienia ze spinem $S = \frac{3}{2}$. Pozostaje jednak pytanie ile będzie wynosić L ? Wiemy, że $M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$, nie daje to jednak gwarancji, że $L = 0$. Przypominamy operator podwyższający/obniżający

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{l}_{1\pm} + \hat{l}_{2\pm} + \hat{l}_{3\pm}. \quad (34)$$

Operator ten podwyższa/obniża M_L o 1, niezmieniając przy tym L . Można zauważyć, że ze względu na zakaz Pauliego zachodzi

$$\hat{L}_{\pm} |1 \uparrow, 0 \uparrow, -1 \uparrow\rangle = 0. \quad (35)$$

Jeśli jedyna dozwolona wartość M_L to 0, to znaczy, że $L = 0$. Term podstawowy dla azotu to zatem $^4S_{3/2}$.

Sprawa ponownie staje się prostsza kiedy mamy podpowłokę wypełnioną powyżej połowy. Dla tlenu $1s^2 2s^2 2p^4$ możemy wziąć term podstawowy dla węgla $1s^2 2s^2 2p^{6-4}$ i zamienić tylko J_{min} na J_{max} - a zatem dostajemy $^3P_2$.

Podobnie dla fluoru $1s^2 2s^2 2p^5$ bierzemy term boru i $1s^2 2s^2 2p^{6-5}$ i podmieniamy J : $^2P_{3/2}$.

Dla neonu $1s^2 2s^2 2p^6$ mamy całkowicie zapełnioną powłokę zatem: $^1S_0$.

Zadanie 2

Rozważ atom obdarzony spinem znajdujący się w zewnętrznym słabym polu magnetycznym. Załóż tzw. sprzężenie L-S w atomie, tzn. stan atomu jest opisany liczbami kwantowymi L, S, J ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Spodziewamy się, że magnetyczny moment dipolowy atomu jest proporcjonalny do całkowitego momentu pędu $\vec{J}$:

$$\vec{\mu}_J = -|g_J| \mu_B \vec{J},$$

gdzie μ_B to magneton Bohra, g_J - współczynnik Landego dla danego $\vec{J}$.

Znajdź jak czynnik g_J wyraża się przez liczby kwantowe L, S, J .

W tym zadaniu dla wygody zakładamy $\hbar = 1$. Całkowity moment magnetyczny atomu jest sumą momentu orbitalnego $\vec{\mu}_L = g_L \mu_B \vec{L}$ i momentu spinowego $\vec{\mu}_S = g_S \mu_B \vec{S}$. Czynniki g_L i g_S to tzw. czynniki Landego. Dla orbitalnego momentu pędu jest to po prostu

$$g_L = -1. \quad (36)$$

Wartość czynnika g_S wynikająca z równania Diraca wynosi 2

$$g_S^{Dirac} = -2. \quad (37)$$

Wartość mierzona w eksperymencie nieznacznie jednak odbiega od -2

$$g_S^{exp} \approx -2,002, \quad (38)$$

a jest to to jedna z najlepiej wyznaczonych wielkości fizycznych. Jest ona poprawnie przewidziana przez elektrodynamikę kwantową - uwzględnia ona oddziaływanie elektronu z próżnią. Dla naszych celów wystarczy jednak przyjąć

$$g_S = -2. \quad (39)$$

Mamy zatem

$$\vec{\mu}_J = -|g_J| \mu_B \vec{J} = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}. \quad (40)$$

Mnożymy obie strony przez $\vec{J}$

$$\begin{aligned} |g_J| \vec{J}^2 &= \vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J} \\ |g_J| \vec{J}^2 &= \vec{L} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) + 2\vec{S} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \\ |g_J| \vec{J}^2 &= \vec{L}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\vec{S} \cdot \vec{L} + 2\vec{S}^2. \end{aligned} \quad (41)$$

Jako, że orbitalny i spinowy moment pędu komutują ze sobą to możemy zapisać

$$|g_J| \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + 3\vec{S} \cdot \vec{L} + 2\vec{S}^2. \quad (42)$$

Z drugiej strony wiemy, że

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} + 2\vec{S}^2, \quad (43)$$

z czego wynika

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2). \quad (44)$$

Wstawiamy to do równania (42) i dostajemy

$$|g_J| \vec{J}^2 = \frac{3}{2} \vec{J}^2 - \frac{1}{2} \vec{L}^2 + \frac{1}{2} \vec{S}^2. \quad (45)$$

Za operatory podstawiamy ich wartości własne

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 &= J(J+1), \\ \vec{L} &= L(L+1), \\ \vec{S} &= S(S+1), \end{aligned} \quad (46)$$

i podstawiamy

$$\begin{aligned} |g_J| J(J+1) &= \frac{3}{2} J(J+1) - \frac{1}{2} L(L+1) + \frac{1}{2} S(S+1) \\ |g_J| &= 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \end{aligned} \quad (47)$$

W różnych źródłach pojawiają się różne konwencje co do znaków czynników g , należy zachować więc pewną dozę ostrożności. Zasadniczo, żeby dostać magnetyczny moment dipolowy musimy przemnożyć moment pędu przez μ_B (lub ściślej $\mu_B/\hbar$) i dołożyć jeszcze czynnik o ujemnej wartości. Od tej pory będziemy stosować konwencję dodatniego g_J

$$g_J = |g_J|, \quad (48)$$

a co za tym idzie

$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \vec{J}. \quad (49)$$

W pierwszym rzędzie poprawka do energii związana z oddziaływaniem z polem magnetycznym wynosi

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B}. \quad (50)$$

Działanie $\vec{J} \cdot \vec{B}$ to nic innego jak rzut wektora $\vec{J}$ na oś kwantyzacji wyznaczoną przez kierunek pola $\vec{B}$, a zatem

$$\Delta E = g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} = g_J \mu_B m_J B. \quad (51)$$

W przypadku gdyby nie byłoby sprzężenia L-S otrzymalibyśmy

$$\Delta E = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = (m_L + 2m_S) \mu_B B. \quad (52)$$