

17. Više-elektronski atomi

17.1. Spektar atoma Helijuma

Najjednostavniji više elektronski atom je atom helijuma. U osnovnom stanju, njegova dva s elektrona tačno popunjavaju prvu elektronsku ljusku sa glavnim kvantnim brojem $n = 1$. Nema mesta za više elektrona u ovoj ljusci, kao što ćemo da vidimo kasnije.

U ekscitovanom stanju, jedan elektron ostaje u polu popunjenoj prvoj ljusci, dok se drugi ekscituje u višu orbitalu. Tako imamo

elektron 1 u stanju $n=1, l=0$ i
elektron 2 u stanju $n>1, l=0, \dots, n-1$.

U prethodnim Glavama tretirali smo spektre atoma u kojima je kvantni broj samo jednog elektrona bio dovoljan da se okarakteriše term. Drugi elektroni, ili nisu bili prisutni- kao na primer H atom- ili su bili u takozvanim zatvorenim ljuskama ili podljuskama. To znači da, kao što ćemo videti kasnije, oni nisu doprinosili ukupnom ugaonom momentu ili magnetnom momentu elektrona.

Eksperimentalno dobijena šema termova helijuma (slika 17.1) je slična na neki način alkalnim atomima. Razlikuje se od njih, međutim u tome da ima dva sistema termova koji se ne kombinuju međusobom, kao da ima dve vrste helijumovih atoma: singletni i tripletni sistem. Ova imena dolaze od činjenice da su u singletnom sistemu svi termovi singletni, dok su u tripletnom sistemu oni pocepani u tri komponente (tripleti).

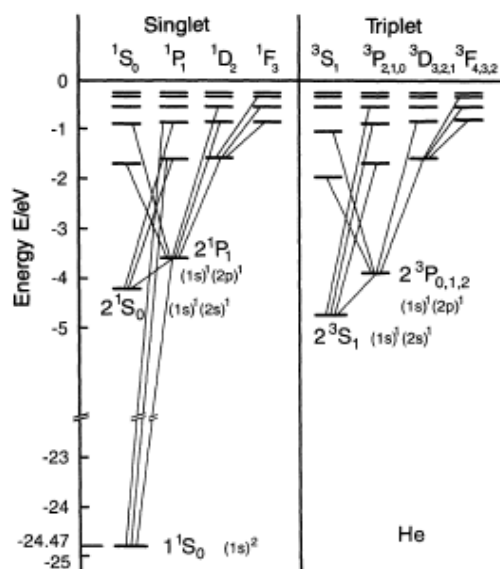
Za praktične primene, kao što je pražnjenje u gasovima i laserima, važno je da su i najniže stanja tripletnog sistema (2^3S na slici 17.1) i drugo najniže stanje singletnog sistema (2^1S na slici 17.1), metastabilna u atomu helijuma. "Metastabilno" znači da je život sistema dug u poredjenju sa 10^{-8} s, što je uobičajeno vreme stanja koje se prazni dozvoljenim optičkim prelazom. Atom koji je ekscitovan na jedno od ovih stanja može da emituje energiju oko 20 eV samo u vremenu koje je znatno duže od 10^{-8} s.

Helijum u singletnom stanju se takodje naziva i parahelijum. Za razliku od alkalnih atoma, nema fine strukture. Sve njegove linije su jednostruke (singleti). Najniži term se označava sa 1^1S . Ovde, prvo 1 znači glavni kvantni broj, gornji indeks 1 označava multipletnost (ovde je singlet) i slovo S je ukupni orbitalni ugaoni moment, koji je u ovom slučaju nula (0). Viši termovi su $2^1S, 2^1P, 3^1S, 3^1P, 3^1D$. Iz nepostojanja fine strukture može se zaključiti da su spinovi dva elektrona antiparalelni i sabiraju se vektorski tako da je ukupan spin $S=0$. Isto važi i za magnetske momente, $\mu_S=0$. Ovde je velikim slovima označeno kvantno stanje koje rezultuje od sprezanja više (ovde je 2) elektrona.

Tripletni helijum, koji nasuprot singletnom, ima finu strukturu, se naziva ortohelijum. Njegovo najniže stanje je 2^3S . Ovde, prvo 2 označava ekscitovani elektron sa $n=2$, gornji indeks 3 označava multipletnost (triplet) i slovo S je za $L=0$. Na žalost, i ukupni kvantni broj spina i term ukupnog orbitalnog ugaonog momenta $L=0$ se označavaju istim slovom S. Čitalac mora da vodi računa o ovome.

U ovom sistemu spinovi dva elektrona su paralelni jedan drugom. Kvantni broj ukupnog spina je $s_1+s_2=S=1$. Magnetni moment je $\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_{s_1} + \vec{\mu}_{s_2}$ i različit je od nule. Rezultujući spin ima tri moguće orijentacije u odnosu na unutrašnje magnetno polje \mathbf{B}_1 koje potiče od orbitalnih ugaonih momenata elektrona. Spin orbit sprezanje

dovodi do trostruke fine strukture, tj. trostrukog cepanja termova, pri čemu se ukupni angularni moment ne anulira.



Slika 17.1. Šema termova He atoma. Indicirani su neki od dozvoljivih prelaza. Postoje dva sistema termova, između kojih su zabranjeni radijacioni prelazi. Ovo su singletni i tripletni sistemi. Prelazi u singletnom sistemu obuhvataju 25 eV, dok je to u tripletnom sistemu 5 eV. Trostruko cepanje u tripletnom sistemu (osim za 3S) potiče od spin orbit sprezanja i nije naznačeno na slici. Indeksi 0, 1 i 2 na oznaci terma $^3P_{0,1,2}$ označavaju tri moguće vrednosti kvantnog broja $J=0,1,2$.

Spektar parahelijuma je najvećim delom u ultraljubičastoj oblasti, dok je spektar ortohelijuma u infracrvenoj i vidljivoj. Kombinacije između ova dva sistema termova se ne opažaju, tj. nema optičkih prelaza između singletnog i tripletnog sistema. Ako se uporede konfiguracije u dva ne kombinujuća sistema, opaziće se znatne razlike u energiji, naročite za niske kvantne brojeve. 2^1S_0 stanju leži oko 0.8 eV iznad 2^3S_1 stanja, 2^3P_1 stanje je oko 0.25 eV više od 2^3P_2 , (notacija u voj rečenici je objašnjena u sekciji 17.3.2). Energetska razlika između singletne i tripletne konfiguracije je rezultat razlike u elektrostatičkoj interakciji dva elektrona sa paralelnom i antiparalelnom orijentacijom spinova. Ovo se takodje naziva energija simetrije, jer potiče od razlike u srednjem rastojanju između elektrona sa simetričnim i antisimetričnim talasnim funkcijama. (Seksija 17.2). Za P stanja, ovo se takodje može videti na Slici 17.9. Više informacija o ovoj teoriji će biti dato u Glavi 24, "kvantna teorija hemijske veze", takodje vidi sliku 24.7.

17.2. Odbijanje elektrona i Paulijev princip

Nova pojava u helijumovom atomu u poredjenju sa jednoelektronskim sistemom je interakcija odbijanja između dva elektrona. Za ukupnu vezivnu energiju u He atomu mora se pisati

$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (17.1)$$

Prvi član predstavlja privlačnu interakciju jezgra i prvog elektrona na rastojanju r_1 . Drugi član predstavlja privlačnu interakciju jezgra i drugog elektrona na rastojanju r_2 , i treći član je odbijanje između elektrona na rastojanju r_{12} .

Energija odbijanja dva elektrona, naravno zavisi od n, l stanja na kojima se oni nalaze, jer prostorna distribucija elektrona zavisi od kvantnih brojeva. Ova energija odbijanja u znatnoj meri ukida degeneraciju po l .

Šredingeorva jednačina ovog relativno jednostavnog dvo-elektronskog problema se ne može rešiti egzaktno. Potencijal više nije sferno simetričan i separacija na radialni i ugaoni deo više nije moguća. Kao prva aproksimacija, u modelu nezavisnih čestica, zanemari se treći član i ukupna energija je suma energija dva H atoma. Vezivna energija je onda

$$E = -\left(\frac{RhcZ^2}{n^2}\right)_1 - \left(\frac{RhcZ^2}{n^2}\right)_2 \quad (17.2)$$

gde indeksi 1 i 2 označavaju dva elektrona. Onda se može očekivati da je energija osnovnog stanja

$$E_{\text{He}} = 2(-54.4)\text{eV} = -108.8 \text{ eV}$$

Eksperimentalna vrednost je upadljivo različita od ove. Ukupan rad da se uklone dva elektrona je 79 eV; 24.6 eV za uklanjanje prvog elektrona (jonizacija He do jednostruko naelektrisanog pozitivnog jona He^+) i 54.4 eV za uklanjanje drugog elektrona (jonizacija jednostruko naelektrisanog He^+ do dvostruko naelektrisanog pozitivnog jona He^{2+}). Druga vrednost je ista kao i što se očekuje iz poredjenjsa sa vodonikovim atomom. Energija jonizacije vodonika je 13.6 eV. Za helijum, treba očekivati energiju 4 puta veću, jer je naelektrisanje jezgra dva puta veće. Rad za uklanjanje prvog elektrona, je međjutim, mnogo manji. Model vezivne energije mora zato da se poboljša da uračuna energiju interakcije dva elektrona. Proces aproksimacije će biti predstavljen u sekciji 19.4.

Opažanje da He atom ima 1^1S stanje a nema 1^3S stanje je bila startna tačka Paulijevog principa (Pauli 1925). U najprostijoj formi on glasi

Elektronska stanja u atomu mogu da budu zauzeta na takav način da nema dva elektrona sa tačno istim kvantnim brojevima.

Elektroni se moraju razlikovati najmanje po jednom kvantnom broju. Pored orbitalnih brojeva, n, l i m_l spinski kvantni brojevi s ili m_s se takodje ovde uzimaju u obzir. Atomsko stanje sa izvesnim skupom prostornih kvantnih brojeva (n, l, m_l) se može popuniti sa najviše dva elektrona. Projekcije njihovih spinova moraju da budu različite ($m_s = \pm 1/2$). U 1^3S konfiguraciji, oba elektrona bi imala tačno iste kvantne brojeve, kao što će biti diskutovano kasnije. Za više detalja vidi Sekciju 19.4.

Ovaj princip je generalizacija prethodnog empirijskog pravila za sve elektrone sa više od jednog elektrona. Uvek postoji jedno osnovno stanje koje ima najniži glavni kvantni broj. Ono ima najviši multiplet koji odgovara tom glavnom kvatnom broju. Ovo će se detaljnije objasniti u Sekciji 19.3.

17.3. Sprezanje ugaonih momenata

17.3.1. Mehanizam sprezanja

Već smo videli da u jednoelektronskom sistemu, angularni momenat l se kombinuje sa s i daju ukupan ugaoni momenat j . Postoji slično sprezanje izmedju ugaonih

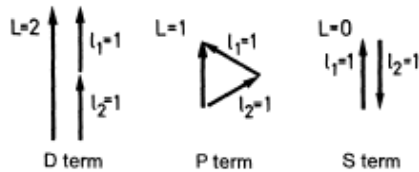
momenata različitih elektrona istog atoma. Već smo napomenuli da je jedan od važnih rezultata analize spektara, da je ukupni angularni momenat popunjenih ljuski jednak nuli. Ovo direktno sledi iz opažanja da je osnovno stanje svih plemenitih gasova 1S_0 . Pri računanju ukupnog ugaonog momenta atoma, potrebno je razmatrati samo ugaone momente valentnih elektrona, tj. elektrone ne-popunjenih ljuski. Ovi ugaoni momenti se sprežu preko magnetnih i električnih interakcija između elektrona u atomu. Oni se kombinuju prema specifičnom kvantno mehaničkom pravilu i grade ukupan ugaoni momenat atoma \mathbf{J} . Ova kvantna pravila su već bila diskutovana. Vektorski model obezbeđuje uvid u gradjenje angularnog momenta. Postoje dva granična slučaja sprezanja momenta: LS ili Russell Saundersovo sprezanje i jj sprega.

17.3.2. LS sprezanje (Russell-Saunders ova sprega)

Ako je interakcija $s_i \cdot l_i$ između spina i orbitalnog ugaonog momenta pojedinačnog elektrona, i , manja nego istovremena interakcija orbitalnog ili spinskog ugaonog momenta raznih elektrona (sprezanje $l_i \cdot l_j$ ili $s_i \cdot s_j$), onda se orbitalni ugaoni momenti l_i kombinuju vektorski i grade ukupni orbitalni ugaoni momenat \mathbf{L} , a spinovi ukupan spin \mathbf{S} . Zatim se \mathbf{L} i \mathbf{S} sprežu (kupluju) i grade ukupni angularni momenat \mathbf{J} ; slika 13.11.

Za dvoelektronski sistem kao He atom, rezultujuće ponašanje je prikazano na Slici 17.2. Orbitalni ugaoni momenat atoma, \mathbf{L} je suma dva elektronska ugaona momenta

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \quad (17.3)$$



Slika 17.2. Sprezanje orbitalnih ugaonih momenata dva elektrona l_1 i l_2 do ukupnog angularnog momenta L . Sprezanje do D, P i S odgovara $L=2, 1$ i 0 . Slika je šematska. Tačno sabiranje ugaonih momenata se obavlja kao na slici 12.16.

Za apsolutnu vrednost L , ponovo važi da je $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$ sa kvantnim brojem L , koji može da ima sledeće vrednosti:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 \quad \text{sa } l_1 \geq l_2.$$

Kvantni broj L određuje karakteristike terma:

$L=0,1,2,\dots$ indicira S,P,D termove.

Treba zapaziti ovde da $L=1$ je nazvano P term, ali ovo ne znači nužno da je u ovoj konfiguraciji jedan elektron u p stanju.

Za optičke prelaze važe sledeća selekciona pravila

$\Delta l = \pm 1$ za jedan elektron,

$\Delta L = \pm 0, 1$ za ceo sistem.

$\Delta L = 0$ znači da se kvantna stanja dva elektrona menjaju istovremeno, u suprotnim smerovima. Ovo je jedino moguće kada je sprezanje jako, što je slučaj u težim atomima.

Dalje imamo za ukupni spin

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \text{sa} \quad |\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \quad (17.4)$$

Ukupan kvantni broj spina S može da ima dve vrednosti, bilo $S=1/2+1/2$ ili $S=1/2-1/2$, tj. $S=0$ ili $S=1$.

Selekciona pravila za optičko dipolno zračenje je $\Delta S = 0$. Ovo znači da kombinacije između stanja sa različitim ukupnim spinom nisu dozvoljene, ili drugim rečima, promena vrednosti spina (preokretanje) nije u vezi sa optičkim dipolnim zračenjem.

Na kraju, interakcija između S (ili asociiranog magnetnog momenta μ_S) i magnetnog polja B_L , koje se stvara usled orbitalnog kretanja i u vezi je sa L , rezultuje u kuplovanju dva ugaona momenta L i S u ukupni angularni momenat J :

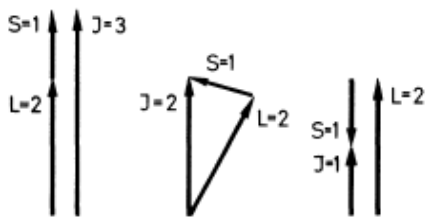
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad |\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (17.5)$$

Kvantni broj J može da ima sledeće vrednosti:

za $S=0$, $J=L$
za $S=1$, $J=L+1, L, L-1$ i svi termovi su tripletni.

Pojedinačni ugaoni momenti se kombinuju prema tačno istim kvantno mehaničkim pravilima sa kojima smo se upoznali u Glavi 13.

U opštem slučaju u sistemu sa nekoliko elektrona, ima $2S+1$ mogućih orijentacija S u odnosu na L ; tj. multipletnost terma je $2S+1$ (ako je $S < L$). Kao primer, Slika 17.3 prikazuje moguća sprezanja u slučaju $S=1, L=2$.



Slika 17.3. Kombinovanje spina (S) i orbitalnog ugaonog momenta (L). Ako je $L=2$ i $S=1$, J može biti 3, 2 ili 1. Ovo je shematska reprezentacija. Slika 12.6 objašnjava metod tačnog sabiranja ugaonih momenata u vektorskom modelu.

Koristeći helijumov atom kao primer, pokazaćemo još jednom koji se atomski termovi mogu dobiti u datoj elektronskoj konfiguraciji. Najniže stanje helijuma ima sledeće termove i kvantne brojeve:

- Ako su oba elektrona u najnižoj ljusci, elektronske konfiguracije su $1s$ i $1s$, ili uopšteno $1s^2$. Onda oni imaju sledeće kvantne brojeve:

$$n_1=n_2=1, l_1=l_2=0, s_1=1/2, s_2=1/2$$

Rezultujući kvantni brojevi atoma su onda

$$L=0, S=0, \text{ za } m_{s1}=-m_{s2}, J=0$$

singletno stanje 1S_0 ; ili

$$L=0, S=1 \text{ za } m_{s1}=m_{s2}, J=1$$

tripletno osnovno stanje 3S_1 . Međutim, jedino se opaža singletno osnovno stanje. Tripletno osnovno stanje je zabranjeno Paulijevim principom jer u njemu dva elektrona imaju sve iste kvantne brojeve uključujući i orijentaciju spina.

- međutim, kada jedan elektron ostane u ljusci sa $n=1$, a drugi se podigne u stanje sa $n=2$, ovo je konfiguracija $1s 2s$, i ovde imamo sledeće kvantne brojeve

$$n_1=1, n_2=2, l_1=l_2=0, s_1=1/2, s_2=1/2$$

Ovo daje $L=0, S=0, J=0$ i to je singletno stanje 1S_0 ;

ili $L=0, S=1, J=1$ tj. tripletno stanje 3S_1 . Oba stanja su dozvoljena i zaista se i opažaju.

- Na ovaj način stanja i simboli termova se mogu izvesti za sve elektronske konfiguracije. Više o ovome se može naći u Sekciji 19.1.

Konačno stižemo do šeme termova sa dozvoljivim optičkim prelazima uzimajući u obzir selekciona pravila. Kombinacije linija sa $\Delta S=1$ su zabranjene, jer nema izmene spina u optičkom dipolnom zračenju. Ovo je razlog postojanje ne kombinujućih termova kao na slici 17.1.

Kompletna nomenklatura za termove ili energetska stanja atom koje smo koristili je onda

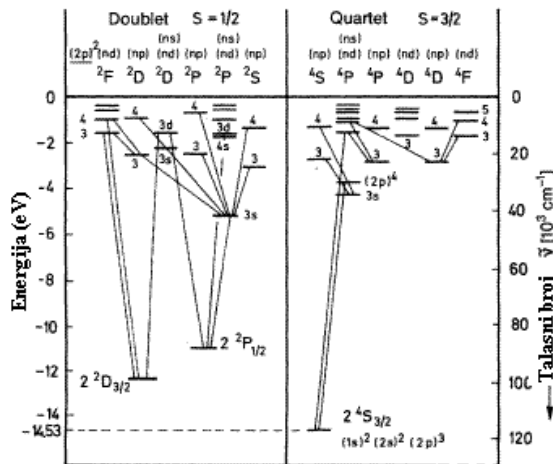
$$n^{2S+1}L_J$$

Prvo se piše glavni kvantni broj n najekscitovanijeg elektrona, koji se još naziva i *valentni* elektron. Gornji levi indeks je multipletnost $2S+1$. Njega prate alfabetski simboli S, P, D... koji predstavljaju ukupni ugaoni momenat L ; donji indeks ovom simbolu je kvantni broj J ukupnog ugaonog momenta atoma.

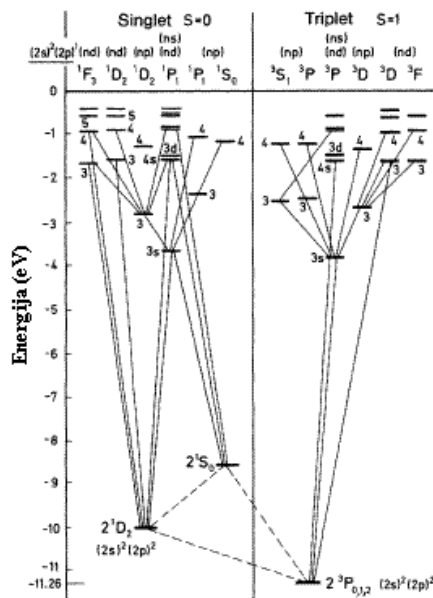
Za više-elektronske sisteme, ovo se mora proširiti na sve moguće multiplete kao što je demonstrirano dole:

Za dva elektrona $S=0$ $S=1$

	Singlet	Triplet	
Za tri elektrona	S=1/2	S=3/2	
	Dublet	Kvartet	
Za četiri elektrona	S=0	S=1	S=2
	Singlet	Triplet	Kvintet
Za pet elektrona	S=1/2	S=3/2	S=5/2 itd
	Dublet	Kvartet	Sekstet



Slika 17.4 Dijagram termova atoma azota (samo jednostruki term, nema J cepanja). Azot kao dubletni i kvartetni sistem. Elektronska konfiguracija valentnih elektrona je data na vrhu.



Slika 17.5. Dijagram termova ugljenikovog atoma. (samo prosti term, nema J cepanja). Ugljenik ima singletna i tripletna stanja. Elektronska konfiguracija valentnih elektrona je data na vrhu.

Prema pravilima kuplovanja ugaonih momenata, koja su tretirana u ovoj sekciji, moguća atomska stanja se sada mogu lako izvesti iz poznatih elektronskih konfiguracija. Ovde ćemo da objasnimo jedan jednostavan primer. U konfiguraciji $ns\ n's$, tj. sa dva ne-ekvivalentna s elektrona, ukupni orbitalni momentat je nužno $L=0$, jer je $l_1=l_2=0$. Spinovi dva elektrona mogu biti paralelni ili antiparalelni. Ovo znači da je ukupni spinski kvantni broj $S = 0$ ili $S = 1$. U bilo kom slučaju, ukupni angularni momentat je $J=S$. Mogući termini konfiguracije $ns\ n's$ su zato tripletni term 3S_1 ili singletni term 1S_0 .

Druge primere ćemo diskutovati u Glavi 19, kada naučimo nešto više o energetsom rasporedu ovih mogućih stanja.

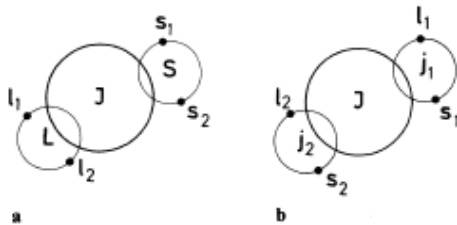
Da bi smo pojasnili prethodno, Slike 17.4 i 17.5 pokazuju Grotrianove dijagrame azotovog i ugljenikovog atoma. Ovde su uzeti u obzir samo oni termini koji su mogući pri ekscitovanju jednog elektrona, tzv valentni elektron. Od ostalih

elektrona potrebno je razmatrati samo one koji nisu u potpuno popunjenoj ljusci ili podljuski. Termovi i simboli termova koji rezultiraju od LS sprezanja i od kvantnih stanja pojedinih elektrona se sada mogu neposredno razumeti i možemo da izvedemo elektronske konfiguracije koje su takodje date. Više-elektronskim sistemima ćemo se vratiti ponovo u Glavi 19.

17.3.3. *jj sprezanje*

Drugi granični slučaj sprezanje spina i orbitalnog momenta je takozvano *jj sprezanje*, koje se događa samo u teškim atomima, jer spin orbit sprezanje za svaki pojedinačni elektron raste brzo sa naelektrisanjem jezgra Z .

U *jj sprezi*, spin-orbit interakcija $(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$ za jedan elektron je velika u poredjenju sa interakcijama $(\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j)$ i $(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)$ između različitih elektrona. Ovaj tip sprezanja je šematski prikazan na slici 17.6. b. Radi poredjenja, LS sprezanje je prikazano na slici 17.6a.



Slika 17.6. a) Šematska predstava LS sprege između dva elektrona. b) *jj sprege*; ugaoni moment L i S nisu čak ni definisani.

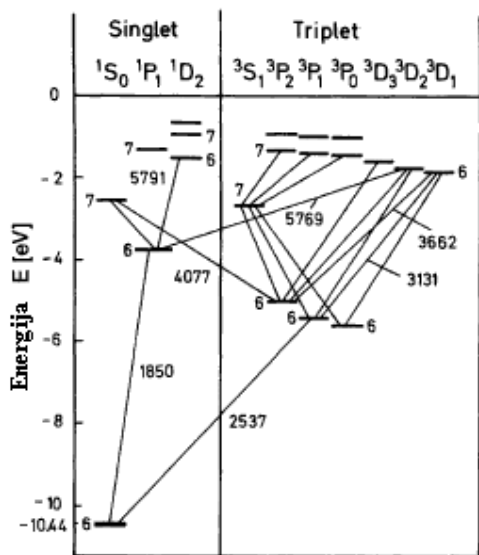
U *jj sprezi*, ugaoni momenti pojedinih elektrona se sabiraju na sledeći način

$$\vec{l}_1 + \vec{s}_1 \rightarrow \vec{j}_1, \quad \vec{l}_2 + \vec{s}_2 \rightarrow \vec{j}_2$$

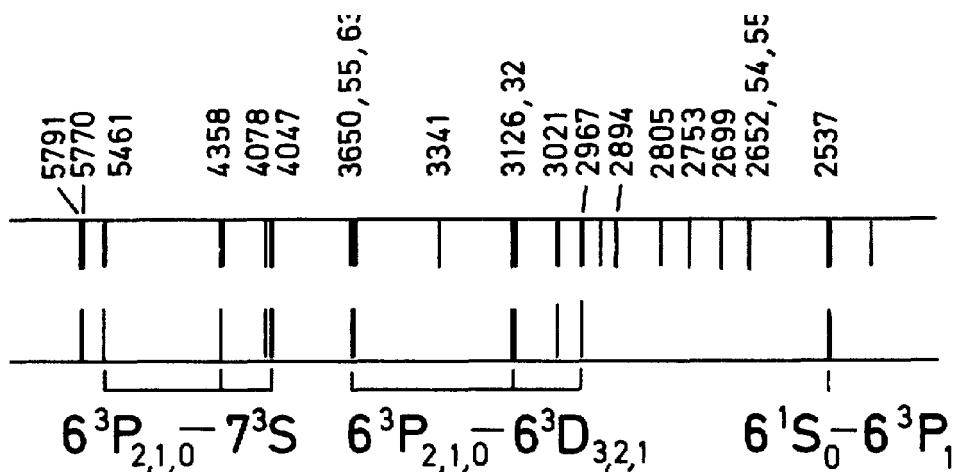
i tako daju pojedinačne ugaone momente \mathbf{j} . Oni se zatim kombinuju vektorski i grade ukupni ugaoni momenat \mathbf{J} atoma. Ovde je $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$ i

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}.$$

U ovoj vrsti sprezanja, kvantni broj J proističe iz generalizovanog kvantno mehaničkog vektorskog modela. Rezultujući orbitalni ugaoni momenat \mathbf{L} nije definisan. Tako, nema simbola termova S,P,D, i td. Potrebno je koristiti notaciju (j_1, j_2) i td., gde je j kvantni broj ugaonog momenta pojedinačnog elektrona. Može se lako pokazati da je broj mogućih stanja i J vrednosti isti kao i kod LS sprezanja.



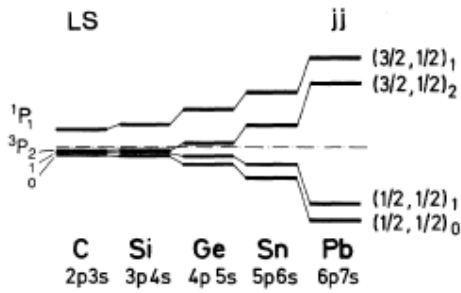
Slika 17.7. Pojednostavljeni energetski dijagram atoma žive kao primer teškog atoma sa simbolima termova koji odgovaraju LS sprezanju. Date su talasne dužine u angstromima nekoliko važnijih linija. Najjača linija u spektru živine lampe je linija na 2537 Å, koja je rezultat kombinacije 6^1S_0 i 6^3P_1 stanja. Kombinacija između termova različite multipletnosti je striktno zabranjena kod lakih atoma. U teškim atomima ona je moguća. Ova linija odgovara energiji 4.9 eV u Franck-Hertzovom eksperimentu (Sekcija 8.8).



Slika 17.8. Fotografski snimak spektra živine lampe na niskom pritisku; segment je između 2500 i 5800 Å. Usled superpozicije raznih serija u spektru, koje su prikazane na energetskom dijagramu na Slici 17.7, struktura serija se ne može odmah prepoznati u spektrima teških, višeelektronskih atoma što bi se moglo zaključiti iz energetskog dijagrama.

Čisto jj sprezanje se nalazi samo u vrlo teškim atomima. U mnogim slučajevima postoje forme među sprezanja, na takav način na primer, da kombinacija termova sa različitim multipletom nije više striktno zabranjena. Ovo se naziva intermedijarno sprezanje. Najistaknutiji primer ovoga je najjača linija u spektru živine lampe sa visokim pritiskom, $\lambda=253.7$ nm (uporedi energetski dijagram na slici 17.7 i fotografiju spektra živine lampe pod niskim pritiskom na slici 17.8). Raspodela intenziteta spektra u živinim lampama pod visokim pritiskom koje se često koriste je različita u odnosu na one pod niskim pritiskom. Linija 253.7 nm je relativno najintenzivnije emitovana sa dodatnim širenjima i reapsorpcijom. Ovo je interkombinaciona linija između singletnog i tripletnog sistema. Selekciono pravilo

za optičke prelaze je $\Delta J=0, \pm 1$, i prelaz sa $J=0$ na $J=0$ je zabranjen. Primer prelaza sa LS na jj spregu je prikazan na slici 17.9.



Slika 17.9. Prelaz sa LS sprezanja u lakim atomima na jj sprezanje u teškim atomima, u nizu C-Si-Ge-Sn-Pb. U ugljeniku razmak 3P_0 - 3P_1 i 3P_1 - 3P_2 je 20 i 40 cm^{-1} , dok je razmak 1P_0 - 3P_2 1589 cm^{-1} . Nomenklatura za LS je u ugljeniku a jj za olovo. Dati su kvantni brojevi dva najudaljenija elektrona (od jezgra). Simbol $(3/2, 1/2)$ znači $j_1=3/2$, $j_2=1/2$. $J=1$.

17.4. Magnetni moment više elektronskih atoma

Nakon računanja ukupnog ugaonog momenta više-elektronskih atoma, sada ćemo također izračunati i ukupni magnetni moment. Tretman prati ranije dato izvodjenje za jednoelektronski sistem u Glavi 13. U slučaju LS sprege, magnetski moment je

$$\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \vec{\mu}_J$$

Ovde je μ_L antiparalelan sa \mathbf{L} , i μ_S je antiparalelan sa \mathbf{S} , ali zbog različitog g faktora orbitalnog i spinskog magnetizma μ_J i \mathbf{J} nisu antiparalelni. Oni nisu ni kolinearni; ukupni moment μ_J precesira oko pravca \mathbf{J} . Kao što je napomenuto u Glavi 13 i ilustrovano na Slici 13.9 observabilni magnetni moment je samo komponenta μ_J koja je paralelna sa \mathbf{J} . Ova komponenta $(\mu_J)_J$ kao što je pokazano u Sekciji 13.5 je

$$|(\vec{\mu}_J)_J| = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \mu_B = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (17.6)$$

gde je Landeov faktor

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (17.7)$$

Orijentacije se kvantiziraju u nekom izabranom pravcu z i to se opisuje celim ili polucelim vrednostima kvantnog broja m_J , zavisno od veličine J .

$$(\vec{\mu}_J)_{J,z_B} = -m_J g_J \mu_B \quad (17.8)$$

sa

$$m_J = J, J-1, \dots, -J$$

Sadržaj ove Glave je esencija mnogo godina rada u spektroskopiji: merenje spektara, određivanje šeme termova, određivanje kvantnih brojeva i td. Merenja u magnetnim poljima su takodje značajno orudje. Ako primenimo znanje iz Glave 13 na više-elektronske sisteme, mogu se izvesti magnetski kvantni brojevi atomskih stanja iz merenja cepanja spektralnih linija. Ista razmatranja koja su data u Glavi 13 o ponašanju atoma u magnetnim poljima se primenjuju i na više-elektronske sisteme. Ovde su takodje, normalni i anomalni Zemanov efekat, i Pashen Backov efekat važni granični slučajevi. LS sprega se može razoriti u dovoljno jakom magnetnom polju, a u vrlo jakim poljima i jj sprega se može uništiti.

Atomski magnetni moment se može meriti takodje određivanjem makroskopske materijalne konstante, magnetske permeabilnostim μ_r , prema jednačini $B = \mu_r \mu_0 H$ (H je magnetsko polje). Detalji su dati u H. Haken i H.C. Wolf, Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, sekcija 3.6.

17.5. Višestruke ekscitacije

Napomenimo ukratko da opaženi spektri mogu biti znatno komplikovaniji usled procesa višestrukih ekscitacija i jonizacija, u kojima više elektrona menja stanje u atomu. Ovo je naročito verovatno u sistemima gde postoji jaka međusobna interakcija između elektrona. Na primer, u procesu jonizacije moguće je da je neki drugi elektron istovremeno ekscitovan. Ekscitacione energije veće od granice jonizacije se mogu dobiti ako svetlosni kvant istovremeno uklanja jedan elektron (jonizacija) i podiže drugi elektron u diskretno ekscitovano stanje. Ovo čini analizu spektara teških atoma znatno težom.

Problemi

17.1 Energetski nivoi atoma sličnih helijumu sa jednim elektronom u osnovnom stanju ($n = 1$) i drugom na ekscitovanom stanju ($n > 1$) se mogu predstaviti kao

$$E = -RhcZ^2 - \frac{Rhc(Z-1)^2}{n^2}$$

Ovaj izraz je zasnovan na pretpostavci da osnovno stanje elektrona potpuno zaklanja jedinicu nuklearnog naelektrisanja. Diskutuj prihvatljivost ovog izraza. Izračunati energiju nivoa helijuma sa $n = 2, 3$ i 4 i uporedi sa eksperimentalnim rezultatima. Zašto tačnost ovog izraza za E raste sa porastom n .

17.2 Pokazati da suma $\sum (2J + 1)$ preko svih mogućih vrednosti za J za dati par kvantnih brojeva L i S jeste jednaka $(2L + 1)(2S + 1)$. Koji je fizički smisao ovog proizvoda

17.3. Diskutuj dvo elektronski sistem sa $2p$ i $3d$ elektronom za slučaj jj sprezanja i pokazati da je broj mogućih stanja i njihovi ukupni ugaoni moment J je isti kao i u LS sprezanju.

17.4. Zanemari spin orbit sprezanje i odredi broj mogućih termova pobudjenog atoma ugljenika sa elektronskom konfiguracijom $1s^2 2s^2 2p 3d$

b) Izračunati efektivni magnetski momenat atoma u osnovnom stanju sa konfiguracijom $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^2 2d^3$ pretpostavljajući da L ima najveću moguću vrednost konzistentnu sa Hundovim pravilima (Glava 19) i Paulijevom principu.

c) Izračunati osnovno stanje atoma sa elektronskom konfiguracijom $4d 5s^2$ (Y) ili $4d^2 4s$ Zr. Najbliža zatvorena ljuska nije data. L je definisano kao i u b).

d) Magnezijumov atom ($Z = 25$) ima u osnovnom stanju podljusku koja je tačno polupopunjena sa 5 elektrona. Napiši elektronsku konfiguraciju i osnovna stanja atoma .

17.5 a) Izračunati maksimalne komponente magnetskog momenta u pravcu magnetskog polja za vanadijum (4F), magnezijum (6F) i gvoždje (5D), ako se snopovi ovih atoma cepaju u 4, 6 i p komponenti u Štern Gerlachovom eksperimentu.

b) Koji je simbol terma singletnog stanja sa totalnim cepanjem $\Delta v = 1.4 \text{ cm}^{-1}$ u magnetskom polju $B_0 = 0.5 \text{ T}$.