

Moment pędu w atomach wieloelektronowych

Podsumowanie:

Operator Hamiltona w zerowym przybliżeniu ma postać:

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right)$$

$U(r_i)$ reprezentuje całkowity centralny potencjał tzn. potencjał jądra + centralna część potencjału ekranującego

Funkcja falowa w tym przybliżeniu jest kombinacją liniową jednoelektronowych funkcji falowych – rozdzielonych na część radialną, kątową i spinową

$$\psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \chi(m_s)$$

- konfiguracje określone przez $n_1 l_1 n_2 l_2$ mają różne energie
- występuje degeneracja (zwymnożenie) ze względu na m_l i m_s

(wiele stanów o określonej konfiguracji:

$| n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}, n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}, \dots \rangle$ ma tą samą energię)

Pominięty w przybliżeniu pola centralnego wyraz reprezentujący siłę niecentralną można potraktować jako małe zaburzenie H_1

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Ze}{r_i} + U(r_i) \right)$$

Oraz uwzględniamy oddziaływanie spin-orbita:

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$$

Interesuje nas struktura pojedynczej konfiguracji wynikająca z obecności H_1 i H_2 traktowanych jako zaburzenia

Czyli interesują nas różnice energii wewnątrz pojedynczej konfiguracji związane z likwidacją zwyrodnienia a nie przesunięcie energii konfiguracji jako całości.

Pierwsze przybliżenie: bierze się pod uwagę diagonalne elementy macierzowe operatorów H_1 i H_2 .

Można pokazać, że oddziaływanie:

$$\sum_j \frac{e^2}{r_{1j}}$$

Między elektronem walencyjnym / o liczbach kwantowych $n l m_l m_s$

i elektronem j z wypełnionej powłoki nie zależy od m_l i m_s zatem oddziaływanie nie prowadzi do rozszczepienia tylko przesuwą energię całej konfiguracji.

W efekcie rozszczepienie energii konfiguracji wynikające z oddziaływań elektrostatycznych zależy od oddziaływań między parami elektronów walencyjnych:

$$\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Podobnie dla jednoelektronowych operatorów ich suma po wypełnionych powłokach jest zerem

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$$

Wniosek: także oddziaływanie spin orbita bierze pod uwagę tylko elektrony walencyjne

Pozostaje zatem zaburzenie:

$$H_1 + H_2 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$$

Gdzie sumowanie rozciąga się jedynie na elektrony walencyjne

Chcemy użyć funkcji falowych zerowego przybliżenia w takim przedstawieniu aby zaburzenie było „diagonalne” czyli należy przeanalizować stałe ruchu;

$$\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Komutuje z $\mathbf{L}^2$ oraz składowymi $\mathbf{L}$ (w tym z $\mathbf{L}_z$), gdzie $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ całkowity orbitalny moment pędu

(oddziaływanie zachodzi wewnątrz układu orbitalnego i nie może zmieniać orbitalnego momentu układu jako całości)

Komutuje z operatorami spinu $\mathbf{S}^2$ i $\mathbf{S}_z$, gdzie $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ całkowity spinowy moment pędu

Tworzymy całkowity moment pędu elektronów walencyjnych:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{l}_i + \sum_i \mathbf{s}_i = \sum_i \mathbf{j}_i$$

gdzie $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ jest całkowitym momentem pędu pojedynczego elektronu

W takiej sytuacji operator (1) $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ jest przemienny z $\mathbf{J}^2$ i J_z (gdyż jest przemienny za składowymi $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ oddzielnie)

Natomiast nie jest przemienny z l_{zi} .

Oznacza to, że nie działa na elektrony jako całość zewnętrzny moment siły i całkowity moment pędu jest stałą ruchu natomiast na indywidualny elektron działa moment siły wynikający z oddziaływania z innym elektronem.

W drugim przybliżeniu indywidualne orbitalne momenty pędu mogą również zmieniać swoje wielkości pod wpływem odpychania elektrostatycznego.

Pomijając ten efekt pojedyncza konfiguracja odizolowana od innych ma ustalone n_i i l_i

W przypadku kiedy następuje mieszanie konfiguracji (ze względu na relacje przemienności) operator (1) może mieszać wyłącznie stany o tych samych L , S , J i o tej samej parzystości danej przez $(-1)^{\sum_i l_i}$

Operator spin-orbita $\sum \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$ jest przemienny z $\mathbf{j}_i^2$ i $j_{zi}=l_{zi}+s_{zi}$ ale jest nieprzemienny z l_{zi} i s_{zi} oddzielnie.

Jest przemienny z $\mathbf{J}^2$ i J_z , ponieważ jest to oddziaływanie wewnątrzatomowe w danej powłoce, ale jest nieprzemienny z $\mathbf{L}^2$, L_z , $\mathbf{S}^2$, S_z .

W różnych sytuacjach są realizowane następujące przypadki:
oddziaływanie spin-orbita: małe, porównywalne lub duże

w porównaniu z resztkowymi oddziaływaniami kulombowskimi

Np. Dla Helu $^3S - ^1S$ jest rzędu 1000 cm^{-1} , rozszczepienie spin orbita $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$

Wapń ($Z=20$) $^3P - ^1P$ ($4s4p$) $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$, rozszczepienie termu $^3P \sim 150 \text{ cm}^{-1}$

German ($Z=32$) trzy termu 3P , 1D , 1S konfiguracji podstawowej $4s4p$ obejmują obszar 16000 cm^{-1} , a struktura subtelna termu 3P nie przekracza 1500 cm^{-1} .

Przybliżenie w którym pomija się oddziaływanie spin-orbita w porównaniu z resztkowym oddziaływaniem kulombowskim nazywa się przybliżeniem sprzężenia LS, ponieważ L i S są dobrymi liczbami kwantowymi reprezentującymi stałe ruchu w obecności zaburzenia e^2/r_{12}

Aby zapisać stan konfiguracyjny potrzebne są wskaźniki związane ze stałymi ruchu. Dla układu N-elektronowego potrzeba 4N niezależnych wskaźników.

Dla układu 2-elektronowego wybrane możliwości mogą być następujące:

- a) $(nlm_l m_s)_1 (nlm_l m_s)_2$
- b) $(nl)_1 (nl)_2 L S M_L M_S$
- c) $(nl)_1 (nl)_2 L S J M_J$
- d) $(nl)_1 (nl)_2 (j m_j)_1 (j m_j)_2$
- e) $(nl)_1 (nl)_2 j_1 j_2 J M_J \dots$

Dla pojedynczej konfiguracji i sprzężenia LS odpowiednim przedstawieniem jest b) lub c) czyli przy ustalonych $(nl)_1$ i $(nl)_2$ L i S są określone albo z M_L i M_S albo z J i M_J

Przy przedstawieniu b) przesunięcie energii (1-sze przybl.) dane jest wzorem:

$$\Delta E = \langle (nl)_1 (nl)_2 L S M_L M_S | e^2 / r_{12} | (nl)_1 (nl)_2 L S M_L M_S \rangle$$

Ponieważ energia nie może zależeć od wyboru orientacji osi układu współrzędnych w laboratorium ΔE nie zależy od wartości M_L i M_S .

Stąd wynika $(2L+1)(2S+1)$ -krotne zwyrodnienie ze względu na M_L i M_S .

Układ $(2L+1)(2S+1)$ stanów oznaczonych przez L i S nazywamy *termem*

Jeśli wybierzemy przedstawienie c) czyli $(nl)_1(nl)_2 LSJM_J$

energia nie zależy od J i M_J i występuje $\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)$ - krotne zwyrodnienie.

$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)$ jest dokładnie równa $(2L+1)(2S+1)$ ponieważ liczba stanów danego termu musi być zachowana czyli niezależna od wyboru przedstawienia.

Stan $|LSJM_J\rangle$ można wyrazić jako liniową kombinację stanów $|LSM_LM_S\rangle$ mających to samo L i S ale różne możliwe M_L i M_S .

Aby policzyć przesunięcie energii trzeba znać radialne funkcje falowe pojedynczych elektronów.

Uwaga: Dokładność obliczeń nie dorównuje dokładności z jaką poziomy energetyczne można wyznaczyć doświadczalnie.

Termy dozwolone w sprzężeniu LS

Dla konfiguracji składającej się z elektronów nierównoważnych, dozwolone wartości L i S otrzymujemy z reguł składania momentu pędu.

Zaczynamy od wypełnionej powłoki i dodajemy po jednym elektronie walencyjnym:

Zamknięta powłoka tworzy term 1S . Dodając elektron $n/$ dostajemy term 2L , czyli $S=1/2$ i $L=l$.

Po dodaniu następnego elektronu $n'l'$ mamy konfigurację $n/n'l'$ i wszystkie możliwe termy wynikające z dodawania wektorowego $\mathbf{S}'=\mathbf{S}+\mathbf{s}'$ i $\mathbf{L}'=\mathbf{L}+\mathbf{l}'$

Część spinowa daje $S'=S\pm 1/2$ a ponieważ $s=1/2$ mamy $S=0,1$ czyli singlety i tryplety.

Przykład: konfiguracja $npn'd$.

Pojedynczy elektron np tworzy term 2P ($L=l=1$). Dodanie elektronu $n'd$ ($l'=2$) prowadzi do singletów i trypletów, każdy z $L'=L+l', \dots, |L-l'|$ a więc w tym przypadku $L'=3,2,1$

Stąd dozwolonymi termami konfiguracji $npn'd$ są 1F , 1D , 1P , 3F , 3D , 3P

Term 2P konfiguracji np nazywany jest termem wyjściowym - macierzystym

Struktura subtelna w sprzężeniu LS

Resztkowe oddziaływanie kulombowskie rozszczepia pojedynczą konfigurację na termy; Dobrymi liczbami kwantowymi reprezentującymi stałe ruchu są:

L i S oraz M_L , M_S albo J , M_J , z których dla wygody wybraliśmy LS $M_L M_S$.

Dodając oddziaływanie spin-orbita jako małe zaburzenie:

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$$

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

Małe zaburzenie oznacza, że rozszczepienie to jest dużo mniejsze od odległości między termami; pojedynczy term można uznać za układ izolowany. Wtedy L i S w dalszym ciągu można uznać za dobre liczby kwantowe ; w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń rozpatrujemy tylko elementy macierzowe diagonalne ze względu na L i S oraz szukamy przedstawienia w którym zaburzenie jest diagonalne. Podobnie jak dla atomu wodoru odpowiednim przedstawieniem jest $\gamma LSJM_J$ gdzie γ określa konfigurację.

Przesunięcie energii w pierwszym przybliżeniu będzie wtedy:

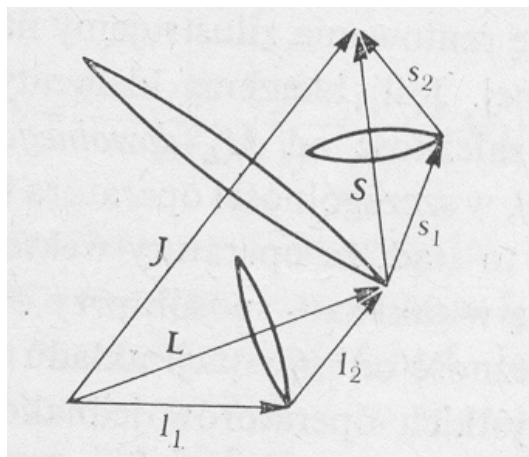
$$\Delta E = \langle \gamma LSJM_J | \sum \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i | \gamma LSJM_J \rangle$$

Dla dwóch elektronów w sprzężeniu LS, $\mathbf{l}_1$ i $\mathbf{l}_2$ tworzą wypadkowy wektor $\mathbf{L}$

Wyobrażając to klasycznie zachodzi szybka precesja składowych wektorów wokół $\mathbf{L}$, podobnie $\mathbf{s}_1$ i $\mathbf{s}_2$ wykonują szybką precesję wokół $\mathbf{S}$.

Precesja $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ wokół wypadkowej $\mathbf{J}$ jest dużo wolniejsza. Jest to zgodne z założeniem, że rozszczepienie spin-orbita jest dużo mniejsze niż wynikające z resztkowego oddziaływania elektrostatycznego z elementami wymiany.

Wtedy klasyczny ruch układu orbitalnego $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ jest prawie niezależny od ruchu układu spinowego $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, a $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ reprezentują w tym przybliżeniu stałe ruchu.



Klasyczny model wektorowy wiąże się z uśrednieniem po czasie: składowa $\mathbf{l}_1$ która jest prostopadła do $\mathbf{L}$ uśrednia się do 0 po wielu cyklach szybkiej precesji zachodzących w czasie jednego cyklu precesji $\mathbf{L}$ wokół $\mathbf{J}$. Rozpatruje się więc tylko składową $\mathbf{l}_1$ skierowaną wzdłuż $\mathbf{L}$. Podobnie jest z $\mathbf{s}_1$.

Obliczanie średniej czasowej z $\mathbf{l}_1 \mathbf{s}_1$ ze względu na szybki ruch precesyjny daje

$$\overline{\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_1} = \left(\frac{(\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{L})}{L^2} \mathbf{L} \right) \cdot \left(\frac{(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{S})}{S^2} \mathbf{S} \right).$$

$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ jest stałe, więc

$$\sum_i \xi_i \overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i} = \zeta(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$

gdzie

$$\zeta(L, S) = \sum_i \xi_i \frac{(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{L})(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S})}{L^2 S^2}.$$

Zasada jest następująca: należy najpierw rozpatrzyć najszybszy ruch precesyjny i zrzutować każdy z pojedynczych wektorów, na wypadkową. Przy przejściu do mechaniki kwantowej wielkości L^2 i S^2 zastępuje się wartościami oczekiwanymi. Mechanika kwantowa daje ten sam wynik, zamiast średnich po czasie obliczane są elementy macierzowe. Otrzymujemy:

$$\Delta E = \langle \gamma LSJM_J | \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i | \gamma LSJM_J \rangle = \frac{1}{2} \xi(L, S) \{ j(j+1) - L(L+1) - S(S+1) \}$$

Wynik zależy od J co oznacza, że zwyrodnienie ze względu na J zostało usunięte.

$$\Delta E = \frac{1}{2} \xi(L, S) \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \}$$

Każdą składową subtelną (L, S, J) termu (L, S) nazywamy *poziomem*.

Energia każdego poziomu wciąż nie zależy od M_J czyli występuje $(2J+1)$ krotna degeneracja ze względu na M_J .

Oddziaływanie spin-orbita nie rozszczepia termów singletowych.

Gdy $S=0$ wtedy $J=L$ i $\Delta E = 0$. Także termy S są nierozszczepione: $L=0$ i $J=S$

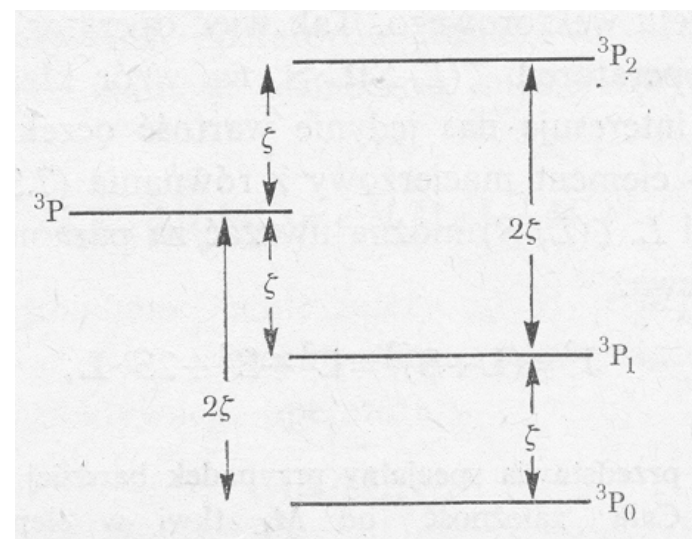
Na przykład term 3P , ma $S=1$, $L=1$, J może mieć wartość: 2, 1, 0.

Energie poziomów 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , są przesunięte w stosunku do energii termu 3P o:

$$\Delta E(^3P_2) = \xi(^3P)$$

$$\Delta E(^3P_1) = -\xi(^3P)$$

$$\Delta E(^3P_0) = -2\xi(^3P)$$



$\xi(^3P)$ może być dodatnie (multiplet regularny – normalny) lub ujemne – multiplet odwrócony. Odstępy energetyczne są w stosunku 2:1

Różnica energii między sąsiednimi poziomami wynosi

$$\Delta E(J) - \Delta E(J-1) = \frac{1}{2} \xi \{J(J+1) - (J-1)J\} = \xi J$$

Jest to reguła interwałów w sprzężeniu *LS*: różnica między poziomami jest proporcjonalna do większej wartości *J*. Odstępstwa od tej reguły wskazują na istnienie innych oddziaływań; czasem są oznaką, że nie można stosować przybliżenia *LS*.

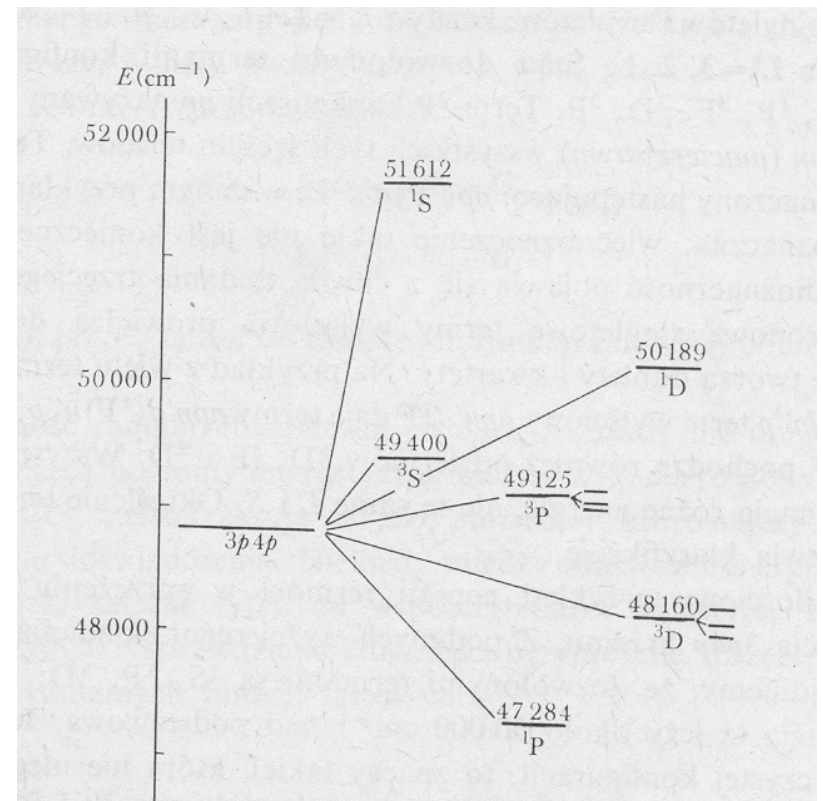
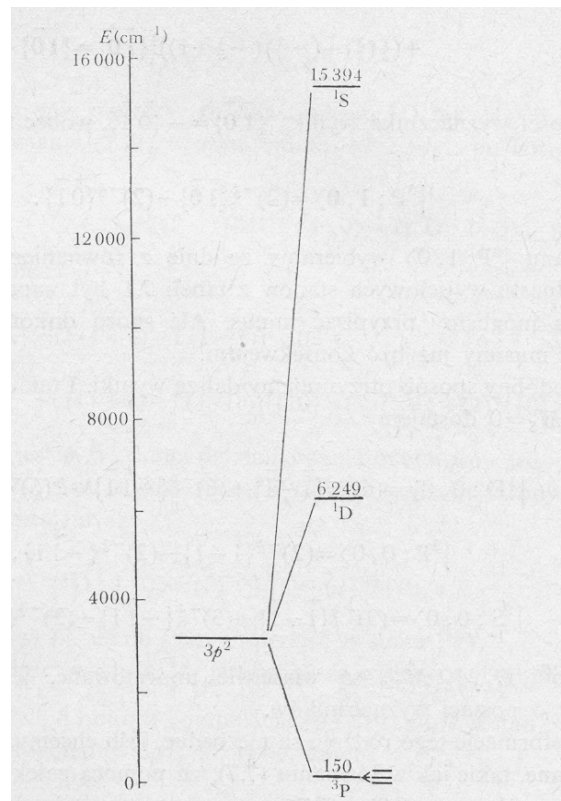
Nawet dla danego pierwiastka dla różnych termów można obserwować różne zachowania:

Konfiguracja
podstawowa $3p^2$
krzemu,

Zgodność z teorią
bardzo dobra:

(15394-6249):
(6249-150) = 1.48

Struktura subtelna
termu $3p^2 \ ^3P$ jest
znacznie mniejsza
niż dla konfiguracji
 $3p4p$



Przybliżenie sprzężenia j-j i inne typy sprzężeń

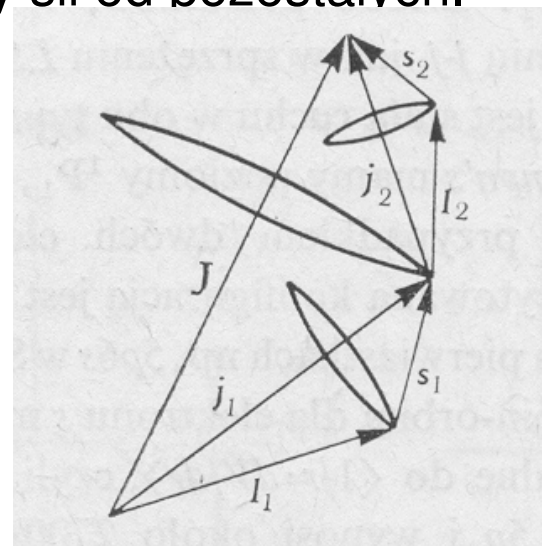
Przypadek gdy oddziaływanie spin-orbita jest duże w porównaniu z resztkowym oddziaływaniem kulombowskim.

Ma miejsce dla niektórych konfiguracji w ciężkich pierwiastkach i nazywa się sprzężeniem $j-j$

Jeśli możemy pominąć resztkowe oddziaływanie elektrostatyczne między elektronami, poruszają się one w polu centralnym niezależnie od siebie, i każdy z nich podlega oddziaływaniu spin-orbita.

Odpowiednim przedstawieniem jest: $(l_i s_i j_i m_{j_i})$ gdzie $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ jak w atomie jednoelektronowym. Momenty pędu $\mathbf{l}_i$ i $\mathbf{s}_i$ tworzą wypadkową $\mathbf{j}_i$, która jest stałą ruchu, ponieważ na elektron nie działają momenty sił od pozostałych.

Zgodnie z modelem wektorowym każde $\mathbf{l}_i$ i $\mathbf{s}_i$ wykonuje szybki ruch precesyjny wokół wypadkowej $\mathbf{j}_i$. Resztkowe oddziaływanie elektrostatyczne, traktowane jako małe zaburzenie, powoduje dużo wolniejszą precesję $\mathbf{j}_i$ wokół wypadkowej $\mathbf{J}$. $\mathbf{J}$ jest stałą ruchu jak w sprzężeniu LS ale tutaj wielkości L i S nie mają fizycznego znaczenia



Dla szeregu $np(n+1)s$ w miarę przechodzenia od lekkich do ciężkich pierwiastków (C($2p3s$), Si($3p4s$), Ge($4p5s$), Sn($5p6s$) zachodzi przejście od sprzężenia LS do $j-j$, przy czym ze względu na brak oddziaływania spin-orbita dla elektronu $n's$ należałoby raczej mówić o sprzężeniu $j-s$.

German Ge($4p5s$) jest przykładem sprzężenia pośredniego, w którym ani L , S ani j_1 , j_2 nie są dobrymi liczbami kwantowymi. Oba zaburzenia są tego samego rzędu

Mogą występować także inne rodzaje sprzężeń np. W atomach gazów szlachetnych gdy jeden z elektronów zapełnionych powłok jest wzbudzony do wyższego stanu np. w argonie $3p^54f$. Konfigurację $3p^5$ dobrze opisują L_1, S_1, J_1

Dające rozszczepienie poziomów J_1 rzędu 1400 cm^{-1} .

Oddziaływanie elektrostatyczne między odległym elektronem $4f$ i elektronami $3p$ jest zbyt słabe by przestało być J_1 dobrą liczbą kwantową.

Pozostawia się wtedy J_1 i tworzy nowa liczbę kwantową K , $\mathbf{K} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{I}$, I jest orbitalnym momentem elektronu zewnętrznego ($4f$). To małe elektrostatyczne oddziaływanie powoduje rozszczepienie rzędu 20 cm^{-1} pomiędzy różnymi poziomami K dla danego J_1 : $K = J_1 + I, J_1 + I - 1, \dots, |J_1 - I|$

Mówimy wtedy o sprzężeniu $J-I$.

Zadania:

Pokazać, że $\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$, czyli, że liczba niezwyrodniałych stanów termu w przedstawieniu $(LSJM_J)$ i w przedstawieniu (LSM_LM_S) jest jednakowa.

Zastosować regułę składania momentów pędu do wypisania termów konfiguracji $npn'dn''p$. Termy o danym L , S pojawią się więcej niż raz. Należy je odróżnić podając termy wyjściowe.

Korzystając z reguły, że w przypadku dwóch równoważnych elektronów $S+L$ musi być parzyste, wypisać dozwolone termy konfiguracji nd^2 , nf^2 , ng^2

Oddziaływanie ze stałym zewnętrznym polem magnetycznym

Pole zewnętrzne sprawia, że z staje się osią wyróżnioną w przestrzeni. Możemy oczekiwać, że zwyrodnienie ze względu na magnetyczną liczbę kwantową ulegnie całkowitej lub częściowej likwidacji.

Oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym **B** nazywa się Zjawiskiem Zeemana. Oddziaływanie traktujemy jak małe zaburzenie i zapisujemy w klasycznej postaci:

$$H_M = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$\boldsymbol{\mu}$ jest całkowitym momentem magnetycznym elektronów i można je powiązać z orbitalnymi i spinowymi momentami magnetycznymi:

$$H_M = (\sum_i \mu_B \mathbf{l}_i + \sum_i g_s \mu_B \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}$$

orbitalne i spinowe czynniki g , $g_l \equiv 1$, $g_s \approx 2$ są tu z definicji dodatnie.

Znak μ_l w stosunku do $\mathbf{l}$, $\boldsymbol{\mu}_l = - \mu_B \mathbf{l}$, i $\boldsymbol{\mu}_s$ w stosunku do $\mathbf{s}$, $\boldsymbol{\mu}_s = - g_s \mu_B \mathbf{s}$ jest wyraźnie określony i nie wchodzi do czynnika g

Chcemy określić wielkość zaburzenia H_M w porównaniu z innymi wyrazami w operatorze Hamiltona.

W przybliżeniu słabego pola, zakładamy, że jest ono dużo mniejsze od resztkowego oddziaływania elektrostatycznego i mniejsze od oddziaływania spin-orbita (w dalszym ciągu obowiązuje sprzężenie LS).

Oznacza to, że zewnętrzne pole jest słabsze od wewnętrznego pola magnetycznego atomu.

W takim przypadku można się zajmować jednym poziomem struktury subtelnej (γLSJ) uważając że jest on odizolowany od innych poziomów (γLSJ)

W pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń zemanowskie przesunięcie energii wynosi:

$$\Delta E = \langle \gamma LSJM_J | H_M | \gamma LSJM_J \rangle$$

Przy czym H_M można przedstawić w postaci efektywnej

$$H_M = \mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = \mu_B B (L_z + g_s S_z)$$

Odpowiedniej w przypadku sprzężenia LS