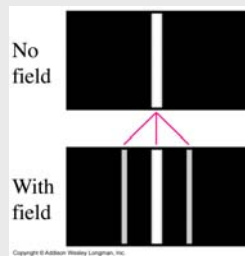


Efekt Zeemana

Dla dowolnej pary liczb kwantowych (n, l) mamy $(2l+1)$ stanów o tej samej energii E_n i tej samej wartości samym momentu pędu. Elektrony w tych stanach różnią się wartością rzutu momentu pędu na oś z , czyli wartością magnetycznej liczby kwantowej $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$.

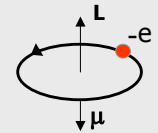
Umieszczenie atomu w polu magnetycznym znosi tą degenerację, następuje rozszczepienie poziomu E_n na $2l+1$ podpoziomów.



Efekt Zeemana - wyjaśnienie klasyczne

Elektron poruszający się po orbicie kołowej z prędkością v „wytwarza” prąd elektryczny o natężeniu

$$i = -e / T = -ev / 2\pi r$$



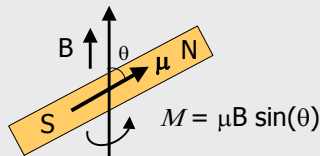
Odpowiadający temu ruchowi moment magnetyczny wynosi

$$\mu = iS = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{-e}{2m_e} \cdot m_e v r = \frac{-e}{2m_e} L$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

Efekt Zeemana - wyjaśnienie klasyczne

Atom wodoru w polu magnetycznym zachowuje się jak mały magnes dipol magnetyczny).



Energia potencjalna dipola magnetycznego

$$U = \int_{\pi/2}^0 M d\theta = \mu B \int_{\pi/2}^0 \sin \theta d\theta = -\mu B \cos \theta \Big|_{\pi/2}^0 = -\mu B$$

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B$$

$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e} L_z$$

Efekt Zeemana - orbitalny moment pędu

Fizyka atomu i cząsteczek 31

21. Orbitalny moment magnetyczny atomu wodoru

orbitalny moment magnetyczny elektronu $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$ orbitalny moment pędu elektronu \vec{L}

wartość orbitalnego momentu magnetycznego $\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}$ magneton Bohra $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ orbitalna liczba kwantowa elektronu l

wartość rzutu momentu magnetycznego $\mu_{lz} = -\mu_B m_l$ magnetyczna liczba kwantowa m_l

22. Atomu wodoru w zewnętrznym polu magnetycznym

energia stanu podstawowego ($n=1, l=0, m_l=0$) $E_{nlm_l} = -\frac{E_1}{n^2} + \mu_B m_l B$

energia elektronu na orbicie o liczbach kwantowych n, l, m_l główna liczba kwantowa n

$\Delta\omega = \frac{\mu_B B}{\hbar}$ różnica częstotliwości dwóch kolejnych linii widmowych

Diagramy poziomów energetycznych dla $B=0$ i $B \neq 0$. Dla $B=0$, poziom $2p$ jest degenerowany. Dla $B \neq 0$, poziom $2p$ rozkłada się na trzy podpoziomów o różnicach częstotliwości $\hbar\omega_0, \hbar(\omega_0 - \Delta\omega), \hbar\omega_0, \hbar(\omega_0 + \Delta\omega)$. Linie widmowe są oznaczone 1s, 2p, 0, 1.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{T}$$

Moment magnetyczny elektronu

Podobnie do momentu magnetycznego związanego z orbitalnym momentem pędu elektron posiada również własny moment magnetyczny związany z własnym momentem pędu L_s .

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{L}_s$$

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{L}_s$$

gdzie g_e jest stałą gyromagnetyczną elektronu.

Dla elektronu swobodnego $g_e=2$

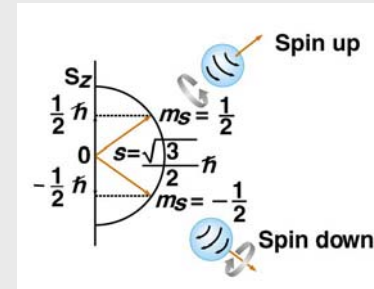
Własny moment pędu - spin

Wartość własnego moment pędu elektronu :

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

$$\text{Liczba spinowa } s = \frac{1}{2} \Rightarrow L_s = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Rzut własnego momentu pędu na wybraną oś

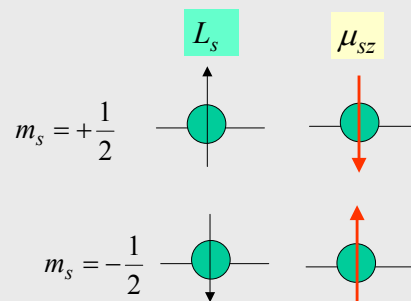


$$L_{sz} = m_s \hbar \quad m_s = \begin{cases} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{cases}$$

Własny moment magnetyczny elektronu

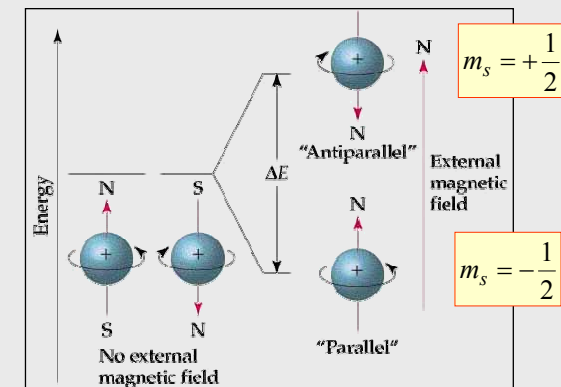
$$\mu_{sz} = -\frac{e}{m_e} L_{sz} = -\frac{e\hbar}{m_e} \cdot \left(\pm \frac{1}{2}\right)$$

$$\mu_{sz} = \mp \frac{e\hbar}{2m_e} = \mp \mu_B$$



Elektron w polu magnetycznym

$$E = E_0 - \mu_{sz} B$$



Stan elektronu charakteryzowany jest poprzez:

energie, wartość momentu pędu, rzut momentu pędu oraz wartość rzutu własnego momentu pędu

<u>nazwa</u>	<u>symbol</u>	<u>wartość</u>
główna liczba kwantowa	n	1, 2, 3, ...
poboczna liczba kwantowa	l	0, 1, 2, ... $n-1$
magnetyczna liczba kwantowa	m_l	od $-l$ do $+l$
spinowa liczba kwantowa	m_s	$\pm 1/2$

Powłoki i podpowłoki

- Z przyczyn historycznych, o elektronach znajdujących się w stanach opisywanych tą samą główną liczbą kwantową n mówimy, że zajmują one tą samą powłokę.
- powłoki numerowane są literami K, L, M, \dots dla stanów o liczbach kwantowych $n = 1, 2, 3, \dots$ odpowiednio.
- O stanach elektronowych opisywanych tymi samymi wartościami liczb n oraz l mówimy, że zajmują te same podpowłoki.
- Podpowłoki oznaczane są literami s, p, d, f, \dots dla stanów o $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ odpowiednio.

Powłoki i podpowłoki

n	powłoka	ℓ	podpowłoka	N_{\max}
1	K	0	s	2
2	L	0	s	2
	L	1	p	6
3	M	0	s	2
	M	1	p	6
	M	2	d	10
4	N	0	s	2
	N	1	p	6
	N	2	d	10
	N	3	f	14

N_{\max} - maksymalna liczba elektronów na danej podpowłoce $2(l+1)$

Atom wieloelektronowy

- Atom zawierający więcej niż jeden elektron.
- Energie elektronu są teraz inne niż dozwolone energie w atomie wodoru. Związane jest to z odpychaniem pomiędzy elektronami. Zmienia to energię potencjalną elektronu.
- Dozwolone energie elektronu zależą od głównej liczby kwantowej n oraz w mniejszym stopniu od orbitalnej liczby kwantowej l . Zależność od l staje się istotna dla atomów o dużej ilości elektronów.
- Każdy elektron zajmuje w atomie stan który jest opisany poprzez liczby kwantowe: n, l, m_l, m_s .

Zasada Pauliego

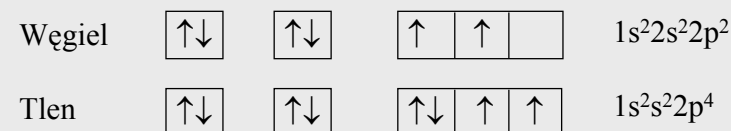
- Ułożenie elektronów na kolejnych powłokach określone jest poprzez zasadę Pauliego :
- Elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową tzn. nie ma dwu takich elektronów których stan opisywany byłby przez ten sam zestaw liczb kwantowych n , ℓ , m_ℓ oraz m_s .
- Struktura elektronowa atomu złożonego może być rozpatrywana jako kolejne zapewnianie podpowłok elektronami. Kolejny elektron wypełnia zajmuje kolejny stan o najniższej energii.
- O własnościach chemicznych atomów decydują elektrony z ostatnich podpowłok (podpowłok walencyjnych) odpowiedzialnych za wiązania chemiczne.

Powłoki K, L, M

n	1	2					3								
ℓ	0	0	1			0	1			2					
m_ℓ	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
N	2	8					18								

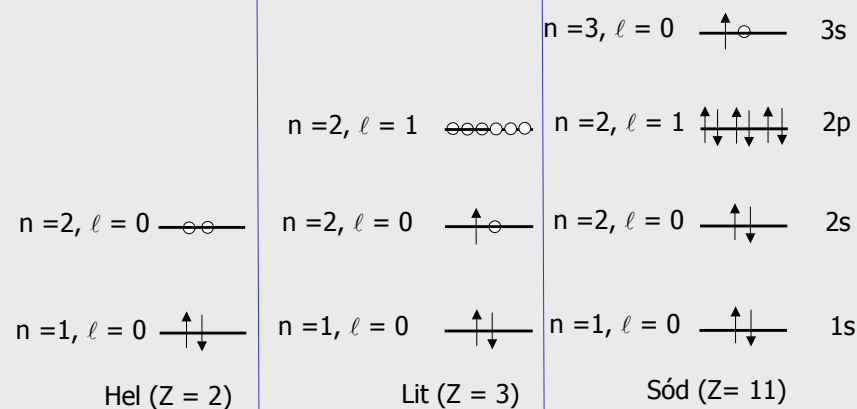
N : Liczba dozwolonych stanów \uparrow obrazuje stan o $m_s = +1/2$
 \downarrow obrazuje stan o $m_s = -1/2$

Reguła Hunda- elektrony wypełniając daną podpowłokę początkowo ustawiają swoje spiny równolegle



Atom	1s	2s	2p			Electron configuration
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow				$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Atomy helu, litu i sodu



Stan podstawowy atomu wieloelektronowego

- Od **berylu** do **neonu** ($Z=4$ do $Z=10$): podpowłoka $2s$ jest całkowicie zapełniona, kolejne elektrony muszą wypełniać podpowłokę $2p$, która może przyjąć maksymalnie 6 elektronów. Konfiguracja od $1s^2 2s^2 2p$ do $1s^2 2s^2 2p^6$
- Od **sodu** do argonu ($Z=11$ do $Z=18$): podpowłoki K oraz L są całkowicie wypełnione, kolejne elektrony muszą wypełniać powłokę M ($3s 3p 3d$). Konfiguracja: $1s^2 2s^2 2p^6 3s, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, oraz od $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ do $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Atomy z $Z > 18$: istotny udział „energii odpychania”, zmienia się kolejność zapełniania powłok;
 - 19-ty elektron potasu zapełnia $4s^1$ a nie podpowłokę $3d$
 - 20-ty elektron wapnia zapełnia $4s^2$ a nie podpowłokę $3d$

Konfiguracja elektronowa - kolejność zapełniania orbit

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^2 \ 3d^{10} \ 4p^6 \ 5s^2 \ 4d^{10} \ 5p^6 \ 6s^2 \ 4f^{14} \\ 5d^{10} \ 6p^6 \ 7s^2 \ 6d^{10} \ 5f^{14}$$

$$K: 1s^2 \dots 3p^6 4s^1$$

$$Ca: 3p^6 4s^2$$

$$Sc: 3d^1 4s^2$$

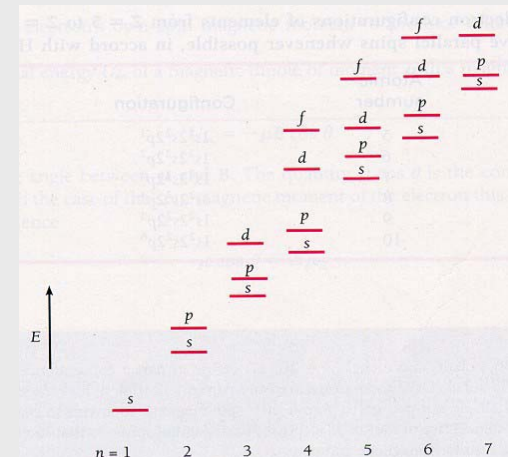
$$Ti: 3d^2 4s^2$$

$$V: 3d^3 4s^2$$

$$Cr: 3d^5 4s^1$$

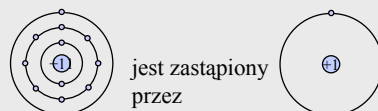
$$Mn: 3d^5 4s^2$$

$$Cu: 3d^{10} 4s^1$$



Całkowity moment pędu elektronu - J

- W atomie każdy elektron posiada orbitalny moment pędu L oraz własny moment pędu L_S .
- Oba momenty dają wkład do całkowitego momentu pędu elektronu - J .
- W przypadku atomów z I grupy układu okresowego mamy całkowicie zapełnione „wewnętrzne” powłoki, a na zewnętrznej znajduje się tylko jeden elektron.



•Wówczas

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_S$$

- Dotyczy to również jonów takich jak He^+ , Be^+ , Mg^+ , ..., B^{2+} , Al^{2+} , ..., które mają również tylko jeden elektron na zewnętrznej powłoce.

Całkowity moment pędu elektronu - J

$$\text{Przypadek gdy } \vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_S$$

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

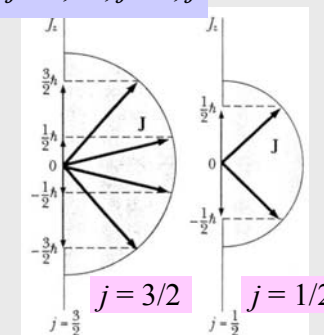
$$\text{możliwe dwie wartości } j: \quad j = l + s \quad \text{lub} \quad j = |l - s|$$

$$J_z = m_j \hbar, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

$$\text{Przykład: } l = 1, s = \frac{1}{2}$$

$$j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{lub} \quad j = \left|1 - \frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$$

$$m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad \text{lub} \quad m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$



Diamagnetyzm i paramagnetyzm

□. Diamagnetyki

Powłoki całkowicie wypełnione elektronami,
Całkowity moment magnetyczny równy zero

- Gaz szlachetny
 - He, Ne, Ar.....
- Gaz dwuatomowy
 - H₂, N₂.....
- Ciała stałe o wiązaniach jonowych
 - NaCl(Na⁺, Cl⁻)...
- Związki o wiązaniach kowalencyjnych
 - C(diamond), Si, Ge.....
- Większość materiałów organicznych

Diamagnetyzm i paramagnetyzm

□. Paramagnetyki

Powłoki nie są całkowicie wypełnione elektronami,
Całkowity moment magnetyczny różny od zera

$$\mu_{ef} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

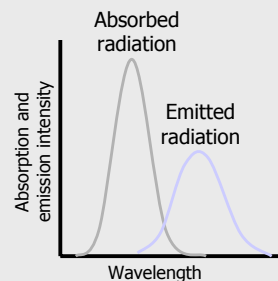
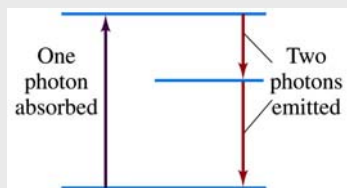
- Składowa μ_{eff} w kierunku pola magnetycznego

$$\mu_{ef,H} = g M_J \mu_B$$

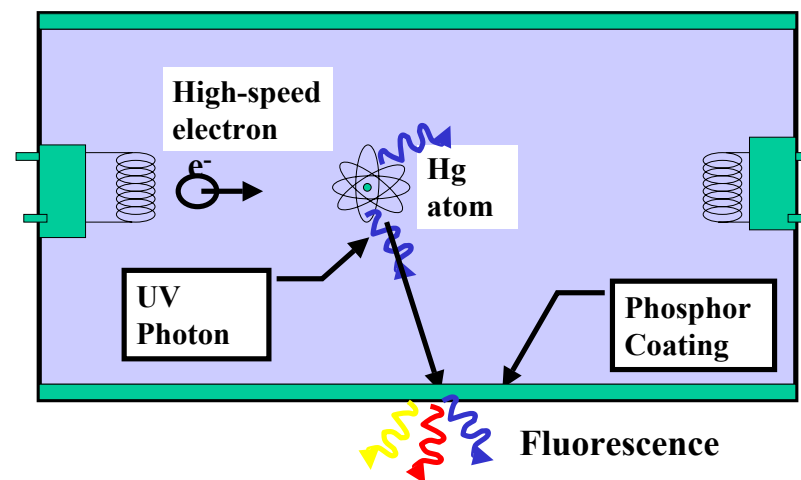
Fluorescencja i fosforescencja

• Fluorescencja

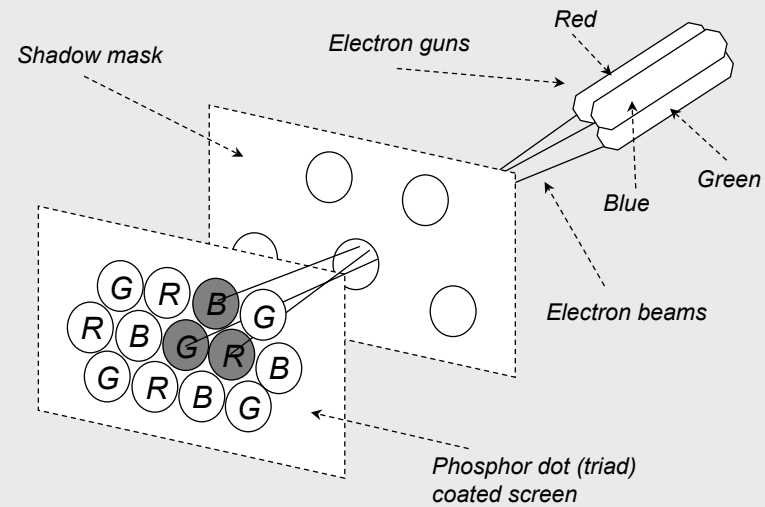
- przejście atomu do stanu wzbudzonego w wyniku absorpcji fotonu,
- natychmiastowy powrót do stanu podstawowego poprzez emisję jednego lub dwu fotonów o niższej energii (większej długości fali).
- czas opóźnienia od fs do ns



Lampa fluorescencyjna



Delta-Delta Shadow Mask CRT



Fosforescencja

- Atomy fosforyzującego materiału pobudzone są do stanów o długim czasie życia (sekundy, godziny).
- Wystawione na działanie UV mogą potem emitować światło widzialne w ciemności