

## Štěpení hladin při snížení symetrie.

Hlavní kvantové číslo  $n$  (jako řešení Schr. rce s potenciálem radiálního pole ( $V = V(r)$ ) → energie hladiny  $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$  eV

1 elektron ve valenční slupce (např. prvky 1. skupiny period. tabulky)

→ nevidíme jen jednu hladinu, ale pozorujeme její štěpení – proč?

- spin elektronu a orbitální moment elektronu spolu interagují, tj. tzv. **spin-orbitální interakce** (S-O interakce) → **jemná struktura** (jemné štěpení)
- spin elektronu a spin jádra interagují, tj. spin-spinová interakce (S-S int., I-J vazba) → **hyperjemné štěpení**

více elektronů – stejné interakce (interakce spinů jednotlivých elektronů výrazně slabší oproti předchozím) štěpí hladiny, zaplňování od nejnižší energie

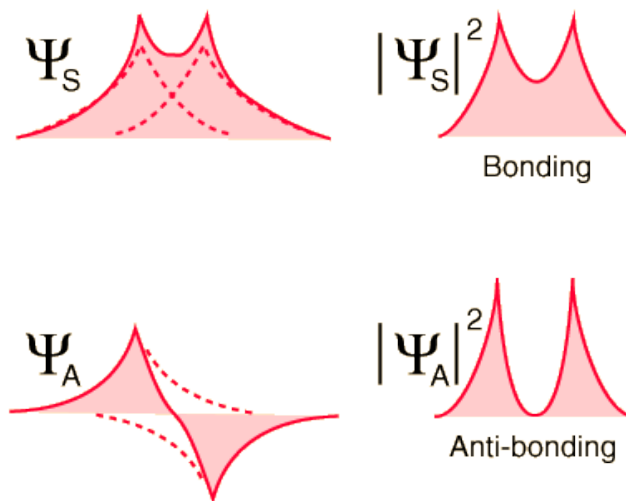
více elektronů:

- při daném  $n$  se dříve zaplňují slupky s nižším  $l$  (nižší stínění od elektronů v hlubších slupkách)

- jaký spin je preferován?

př. 2 elektrony v exc. atomu helia – co je stabilnější – parahelium (spin elektronu v 2s opačný k elektronu v 1s) či orthohelium (spiny totožné) ?

→ pro fermiony musí být vln. funkce antisymetrická vůči záměně elektronů →  $\psi = \psi_{prost} \psi_{spin}$  → vnesení  $|\psi|^2$  pro symetrickou i antisymetrickou prostorovou část → střední hodnoty výskytu elektronů jsou si blíž



→ v případě sym. prostorové vln. fce jsou si elektrony sobě blíž → dochází k většímu stínění druhým elektronem → slabší vazba elektronu a jádra → vazebná  $E$  ( $E$  potřebná k disociaci  $e^-$ ) je nižší → energetická hladina je vyšší (a totéž vše naopak pro antisym. vln. fci)

→ → symetrická spinová část (tj. orthohelium) je preferováno (má nižší  $E$ )

shrnutí v 1. HP:

### 1. Hundovo pravidlo

Pro danou konfiguraci se přednostně realizuje ten stav, který má vyšší (resp. maximální) hodnotu spinu.

Multiplicita ( $= 2|S| + 1$ ) je také max.

## 2. Hundovo pravidlo

Pro danou multiplicitu se nejdříve zaplňuje stav (má nejnižší E) o největší hodnotě L.  
(platí v rámci aproximace – ne obecně vždy – rel. efekty atd.)

zdůvodnění – elektrony obíhající ve stejném směru kolem jádra (tj. vyšší hodnota L) se potkávají ve střední hodnotě méně často než elektrony v opačném směru (tj. nižší hodnota L), častější „potkávání“ způsobí snížení atraktivního potenciálu jádra → slaběji vázané → nižší disociační E → vyšší energetická hladina  
(orbit-orbitální interakce)

při započítání relativistických efektů do SR, dostaneme výraz úměrný  $\vec{L} \cdot \vec{S}$

- $\vec{L} \cdot \vec{S} > 0$  pro slupky zaplněné méně než z poloviny
- $< 0$  pro slupky zaplněné více než z poloviny
- $= 0$  pro slupky zaplněné právě z poloviny ( $L = 0$ )

J – celkový moment hybnosti (od  $|L-S|$  do  $|L+S|$ )

→ →

## 3. Hundovo pravidlo

Pro dané L, je-li slupka zaplněna méně než z poloviny, má nejnižší energii stav s nejmenším J; je-li slupka zaplněna více než z poloviny, má nejnižší energii stav s nejvyšším J.

- př. 3p → štěpení na 3 hladiny  $3P_0 < 3P_1 < 3P_2$  (spektroskopické značení)
- ke štěpení dle průmětu J dojde vlivem působení magnetického pole (Zeemanův jev)

Spektroskopická notace  $^{(2S+1)}L_J$  ( $2S+1$  multiplicita, L – orbitální moment hybnosti val. elektronů  $L=0,1,2,\dots$ ; J – celkový moment hybnosti od  $|L-S|$  do  $|L+S|$ )

– máme orbital  $l$  s  $e$  elektrony → počet realizovatelných mikrostavů  $N = \frac{\vec{L} \cdot \vec{S} (2(2l+1))}{e}$

Př. křemík Si:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow l = 1, e = 2 \rightarrow N = 15$

$m_l$			L	S
+1	0	-1		
↑	↑		1	1
↑		↑	0	1
	↑	↑	-1	1
↓	↓		1	-1
↓		↓	0	-1
	↓	↓	-1	-1
↑↓			2	0
↑	↓		1	0
↑		↓	0	0
↓	↑		1	0
↓		↑	0	0
	↑↓		0	0
	↑	↓	-1	0
	↓	↑	-1	0
		↑↓	-2	0

→ dekompozice na termy

		S		
		-1	0	1
L	+2	1		
	+1	1	2	1
	0	1	3	1
	-1	1	2	1
	-2	1		

