

Sadržaj

Potencijalna energija višeelektronskog atoma	1
Eelektronske konfiguracije.....	7
Višeelektronske talasne funkcije	8
Elektronske konfiguracije i termovi	13
Kvantni brojevi u atomu sa nekoliko nesparenih elektrona	13
Dobijanje ukupnog orbitalnog i spinskog momenta	14
1) Nespareni elektroni nisu u istom podnivou.....	14
2) Postoje nespareni elektroni u istom podnivou.....	15
Dobijanje osnovnog stanja.....	26
Energija termova.....	26

Potencijalna energija višeelektronskog atoma se, prema Hartree-Fock-ovoj¹ (HF) teoriji, može predstaviti izrazom:

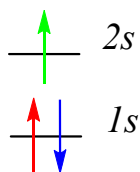
$$E = -\sum h_i + \sum (J_{ij} - K_{ij})$$

Gde predstavlja h_i privlačenje jezgra i elektrona, odatle minus ispred (tzv. *jednoelektronski deo*), a preostala dva člana electron-elektron interakciju. K_{ij} opisuje Kulonovu interakciju dva elektrona (odbijanje dva negativna naelektrisanja) a J_{ij} tzv. *interakciju izmene*, **koja postoji samo kada dva elektrona imaju isti spin**. K i J su pozitivni i, pa se vidi da će svaka Kulonova interakcija povišavati energiju (zbog + znaka ispred) a svaka interakcija izmene će je snižavati (zbog - znaka ispred).

Primer: Napisati izraz za energiju atoma Li.

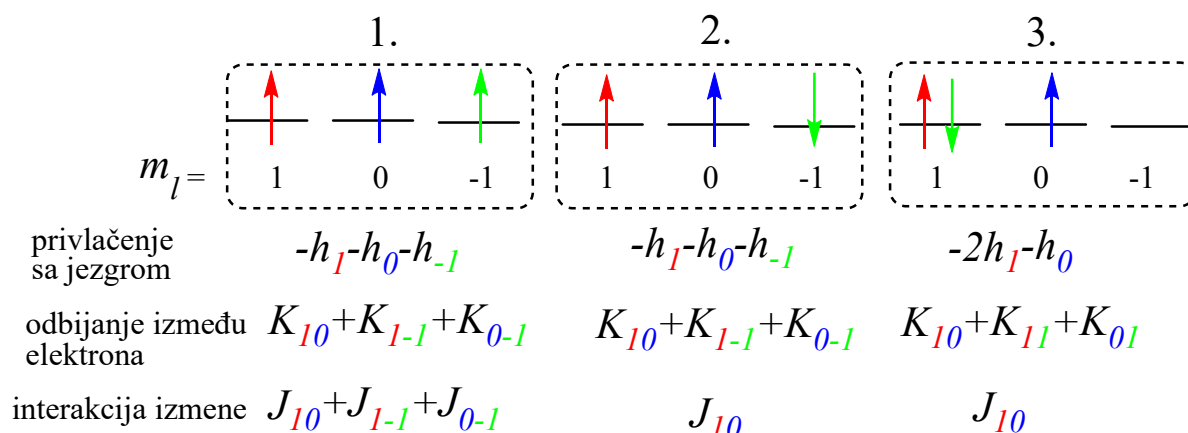
Kao što se može videti sa slike, $E(Li) = -2h_{1s} - h_{2s} + K_{1s-1s} + 2K_{1s-2s} - J_{1s-2s}$

¹ Hartree-Fockovoj



<i>Privlačenje sa jezgrom</i>	<i>Kulonovo odbijanje među elektronima</i>	<i>Interakcija izmene</i> (postoji samo među elektronima koji imaju isti spin)
$-h_{1s}-h_{1s}-h_{2s}$	$K_{1s-1s}+K_{1s-2s}+K_{1s-2s}$	J_{1s-2s}

Primer: Uporediti energije sledeće tri p^3 konfiguracije atoma azota². Ne morate pisati potpuno popunjenu $1s^2 2s^2$ ljusku, ona je ista za sve tri konfiguracije.



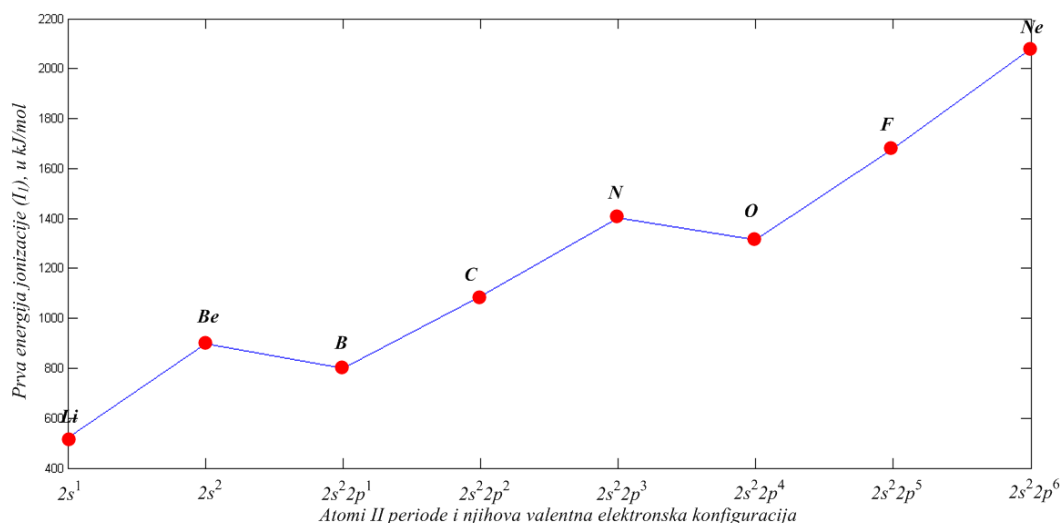
Sa slike se može videti da je glavna razlika između konfiguracije 1. i 2. to što konfiguracija 1. ima dve dodatne interakcije izmene koje snižavaju energiju. Konfiguracije 2. i 3. razlikuju po tome što konfiguracija 2 ima Kulonova odbijanja elektrona iz različitih orbitala dok 3. ima jednu (jako nepovoljnu) Kulonovu interakciju dva elektrona u istoj orbitali. Usled toga je redosled energije:

$$E(1) < E(2) < E(3)$$

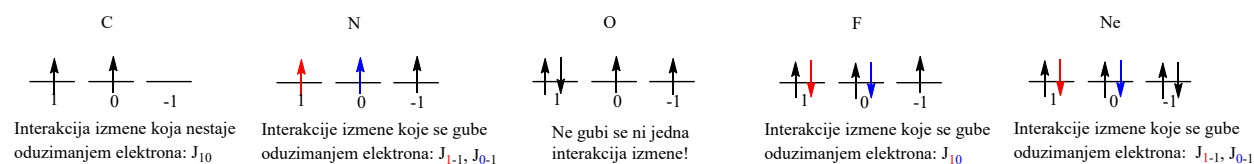
Ovo ujedno daje primer za Hund-ovo pravilo, po kome najnižu energiju ima stanje sa najvećim brojem nesparenih elektrona (zato ste u prvoj godini atome popunjavali sa što više nesparenih elektrona).

² elektrone je najlakše označiti prema m_l vrednosti orbitale u kojoj se nalaze, mada smo ih mogli obeležiti i kao p_x , p_y i p_z

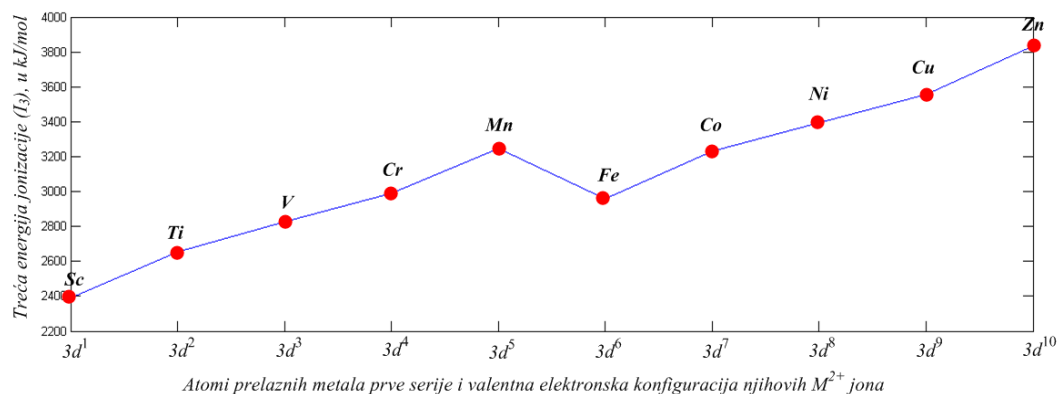
Primer: Objasniti zašto B ima manju energiju jonizacije od Be, a zašto O od N?



B ima manju energiju jonizacije (I_1) od Be zato što se kod njega odvajaju 2p elektroni, koji imaju slabije privlačenje sa jezgrom jer je ono zaklonjeno 2s elektronima. Od B do N dodatkom svakog novog elektrona, raste broj interakcija izmene koje snižavaju energiju pa je udaljšavanje elektrona sve nepovoljnije. Kod O jedan elektron mora biti \downarrow pa on nema ni jednu interakciju izmene sveć samo nepovoljna Kulonova odbijanja sa ostalim elektronima, usled toga je za njegovo udaljšavanje potrebna niža energija. Takođe, od O do Ne, svaki novi elektron je u stanju da formira interakcije izmene pa uklanjanje elektrona opet postaje sve nepovoljnije.



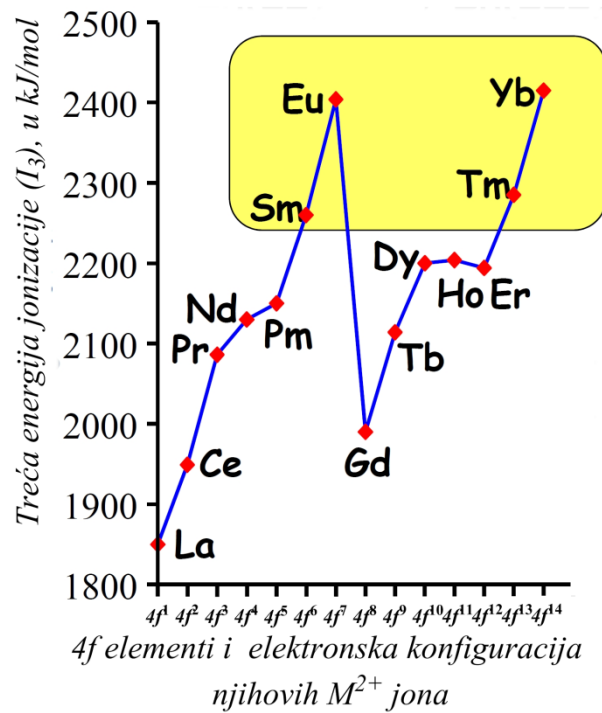
Primer: Objasniti zašto Fe ima nižu treću energiju jonizacije od Mn, u prvoj seriji prelaznih metala? Za koje atome očekujete da će ređe graditi 3+ jone?



Od Sc^{2+} do Mn^{2+} dodatkom svakog novog elektrona, raste broj interakcija izmene koje snižavaju energiju (jer se svaki electron dodaje kao \uparrow) pa je udaljavanje elektrona sve nepovoljnije. Kod Fe^{2+} jedan electron mora biti \downarrow pa on nema ni jednu interakciju izmene usled toga je za njegovo udaljavanje potrebna niža energija. Takođe, od Sc^{2+} do Mn^{2+} , svaki novi elektron je u stanju da formira interakcije izmene pa uklanjanje elektrona opet postaje sve nepovoljnije.

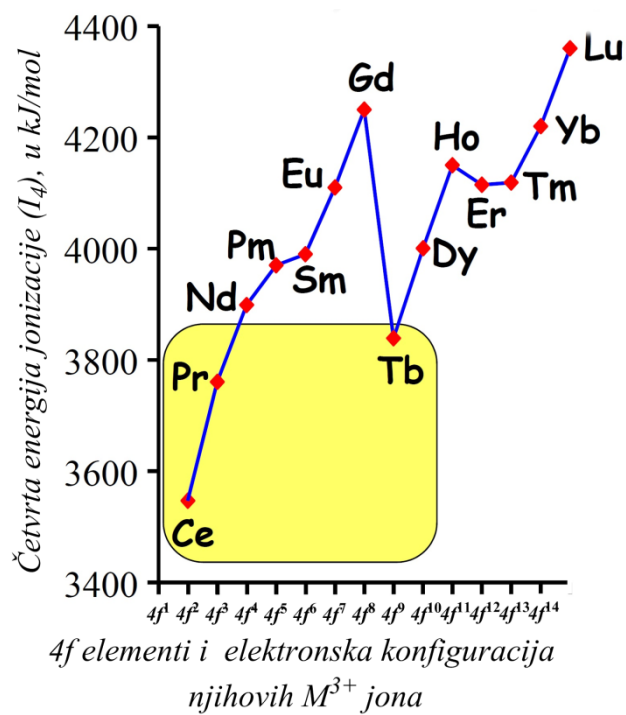
3+ jone bi najređe trebao da gradi Zn, a nakon njega Cu i Ni.

Primer: +3 je najčešće oksidaciono stanje u seriji 4f elemenata. Obajsniti zašto Gd ima nižu treću energiju jonizacije od Eu? Na osnovu trenda u I_3 , za koje atome očekujete da će graditi 2+ jone?



Slično kao i u prethodnim primerima: Kod Gd^{2+} jedan electron mora biti \downarrow pa on nema ni jednu interakciju izmene usled toga je za njegovo udaljavanje potrebna niža energija. Sm, Eu, Yb i Tm bi mogli imati relativno stabilno +2 oksidaciono stanje jer je I_3 visoka.

Primer:. Obajsniti zašto Tb ima nižu četvrtu energiju jonizacije od Gd? Na osnovu trenda u I_4 , za koje atome očekujete da će graditi 4+ jone?



Slično kao i u prethodnim primerima: Kod Tb^{3+} jedan electron mora biti \downarrow pa on nema ni jednu interakciju izmene usled toga je za njegovo udaljavanje potrebna niža energija. Ce, Pr i Tb bi mogli imati relativno stabilno +4 oksidaciono stanje jer je IE_4 niska.

Elektronske konfiguracije

Analiziraćemo samo prve IV periode. Energije atomskih orbitala prate opšti trend:

$$E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p) < E(3d) < E(4s) < E(4p)$$

Izuzetak predstavljaju alkalni i zemljalkalni elementi IV periode, kod kojih je:

$$E(4s) < E(3d)$$

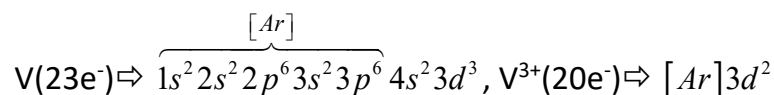
Razlozi koji vode do toga da je kod atoma prelaznih metala u vakumu okupirana 4s orbitala dok je kod jona gotovo uvek okupirana samo 3d su prilično komplikovani, i mi nećemo nećemo ulaziti u detalje ali ćemo ponuditi kvalitativno objašnjenje:

3d orbitala je niže energije od 4s, ali je takođe manja, pa je u njoj veće međuelektronsko odbijanje. Zbog toga je kod atoma povoljnije da se elektroni rasporede i u nešto višu 4s orbitalu. Pozitivno naelektrisanje metala više stabilizuje 3d orbitalu, pa razlika između nje i 4s postaje veća i više nije isplativo da elektroni okupiraju 4s zbog manjeg odbijanja. Takođe, u kompleksima, elektroni sa liganada destabilizuju voluminoznu 4s orbitalu, pa će i u kompleksima sa M^0 elektroni sa metala biti u 3d-orbitalama (npr. NiCO_4).

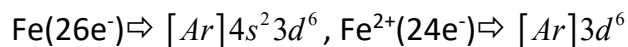
Važno je napomenuti i da, kod višeelektronskih atoma usled e^-e^- interakcije, energije samih elektronskih konfiguracija nemaju mnogo smisla, jer se u njima nalaze rasporedi koji nemaju istu energiju (više o tome kasnije).

Primer: Napisati elektronsku konfiguraciju:

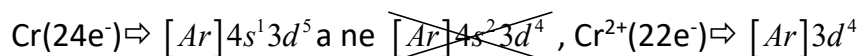
a) V i V^{3+}



b) Fe i Fe^{2+}



c) Cr i Cr^{3+}



$[Ar]4s^13d^5$ ima 15 interakcija izmene, dok ih $[Ar]4s^23d^4$ ima samo 10, pa je to na kraju odnelo prevagu nad nepovoljnim Kulonovskim odbijanjem u d -orbitalama.

d) Cu i Cu^{2+}

$Cu(29e^-) \Rightarrow [Ar]4s^13d^{10}$ a ne ~~$[Ar]4s^23d^9$~~ , $Cu^{2+}(27e^-) \Rightarrow [Ar]3d^9$

$[Ar]4s^13d^5$ ima 10 interakcija izmene više od $[Ar]4s^23d^4$, pa je to na kraju odnelo prevagu nad nepovoljnim Kulonovskim odbijanjem u d -orbitalama.

Višeelektronske talasne funkcije

Kako elektrone ne možemo da razlikujemo, ne mogu se ni obeležiti na jedinstven način. Npr. u atomu helijuma, možemo da napišemo talasnu funkciju kao $\psi_1 = 1s_{\uparrow}(1) \cdot 1s_{\downarrow}(2)$, ali i kao $\psi_2 = 1s_{\uparrow}(2) \cdot 1s_{\downarrow}(1)$. Ono što je bitno je da se zamenom mesta ne menja **verovatnoća nalaženja elektrona** $\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1)$.

Odavde se dobija da je $\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$, odnosno da talasna funkcija može ostati ista pri zameni dva elektrona, ili može promeniti znak. Ovo je jedan od fundamentalnih zakona prirode:

Čestice čija talasna funkcija ostaje ista se nazivaju bozoni, i oni imaju celobrojni spin ($s=0, 1, 2, \dots$). Najpoznatiji primer je foton.

Čestice čija talasna funkcija menja znak se nazivaju fermioni, i oni imaju polubrojni spin ($s=1/2, 3/2, \dots$). Najpoznatiji primeri su proton, neutron i elektron.

Obično se kaže da su fermioni gradivne čestice materije, a da su bozoni prenosioci interakcija.

Pošto smo već pomenuli da talasnu funkciju helijuma možemo napisati na dva ekvivalentna načina, napravićemo njihove kombinacije i proveriti kako se one ponašaju prilikom zamene mesta 2 elektrona.

$$\Psi_1(1,2) = 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) + 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) \xrightarrow{\text{zamena mesta elektrona 1 i 2}} \Psi_1(2,1) = 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) + 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) = \Psi_1(1,2)$$

Kao što vidimo, talasna funkcija Ψ_1 nije promenila znak!

$$\Psi_2(1,2) = 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) - 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) \xrightarrow{\text{zamena mesta elektronima 1 i 2}} \Psi_2(2,1) = 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) - 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) = -\Psi_1(1,2)$$

Kao što vidimo, talasna funkcija Ψ_2 je promenila znak i sa njom možemo predstaviti ukupnu talasnu funkciju dve elektrona. Svojstvo talasne funkcije da promeni znak pri zameni mesta bilo koja dva elektrona se naziva antisimetričnost.

Antisimetrične talasne funkcije za bilo koji broj elektrona se konstruišu pomoću tzv. Slater-ove (Slejterove) determinante. Pomoću Slejterove determinante možemo da napravimo antisimetričnu talasnu funkciju za bilo koju elektronsku konfiguraciju!

Primer: Napisati Slejterovu determinantu (SD) za atom litijuma.

Li ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^1$, pa su odgovarajuća stanja $1s_{\uparrow}, 1s_{\downarrow}$ i $2s_{\uparrow}$. SD se pravi tako što se:

1) U sve redove upišu, jedna za drugom, **talasne funkcije** pojedinačnih elektrona

2) U prvi red se stavi elektron 1, u drugi elektron 2 itd...

3) Da bi bila normirana, determinanta se množi sa $\frac{1}{\sqrt{N}}$, gde je N broj elektrona.

$$1) \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(0) & 1s_{\downarrow}(0) & 2s_{\uparrow}(0) \\ 1s_{\uparrow}(0) & 1s_{\downarrow}(0) & 2s_{\uparrow}(0) \\ 1s_{\uparrow}(0) & 1s_{\downarrow}(0) & 2s_{\uparrow}(0) \end{pmatrix}, \quad 2) \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) \end{pmatrix}, \quad 3) SD(Li) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) \end{pmatrix}$$

Primer: Napisati SD za atom He. Razviti determinantu.

$$1) \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(0) & 1s_{\downarrow}(0) \\ 1s_{\uparrow}(0) & 1s_{\downarrow}(0) \end{pmatrix}, \quad 2) \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) \end{pmatrix}, \quad 3) SD(He) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) \end{pmatrix}$$

$$\Psi(He) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_{\uparrow}(1) \cdot 1s_{\downarrow}(2) - 1s_{\uparrow}(2) 1s_{\downarrow}(1))$$

Primer: Napisati SD za Ne.³

1)

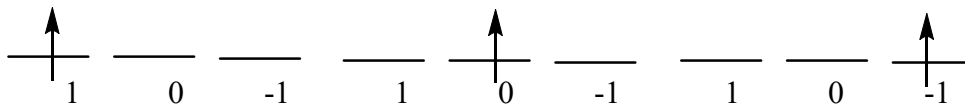
2)

3)

Primer: Napisati SD za B.

Ovde dolazimo do problema, jer se osnovno stanje bora $[1s^2 2s^2] 2p^1$ može predstaviti 3 potpuno ekvivalentne elektronske konfiguracije:

³ Ovdje smo p orbitale obeležili vrednošću kvantnog broja m_l , a mogli smo i kao p_x , p_y i p_z .



Pa, samim tim, moramo pisati i tri SD.

$$SD_1(B) = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) & 2s_{\downarrow}(1) & 2p_{1\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) & 2s_{\downarrow}(2) & 2p_{1\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) & 2s_{\downarrow}(3) & 2p_{1\uparrow}(3) \\ 1s_{\uparrow}(4) & 1s_{\downarrow}(4) & 2s_{\uparrow}(4) & 2s_{\downarrow}(4) & 2p_{1\uparrow}(4) \\ 1s_{\uparrow}(5) & 1s_{\downarrow}(5) & 2s_{\uparrow}(5) & 2s_{\downarrow}(5) & 2p_{1\uparrow}(5) \end{pmatrix}$$

$$SD_2(B) = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) & 2s_{\downarrow}(1) & 2p_{0\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) & 2s_{\downarrow}(2) & 2p_{0\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) & 2s_{\downarrow}(3) & 2p_{0\uparrow}(3) \\ 1s_{\uparrow}(4) & 1s_{\downarrow}(4) & 2s_{\uparrow}(4) & 2s_{\downarrow}(4) & 2p_{0\uparrow}(4) \\ 1s_{\uparrow}(5) & 1s_{\downarrow}(5) & 2s_{\uparrow}(5) & 2s_{\downarrow}(5) & 2p_{0\uparrow}(5) \end{pmatrix}$$

$$SD_3(B) = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) & 2s_{\downarrow}(1) & 2p_{-1\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) & 2s_{\downarrow}(2) & 2p_{-1\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) & 2s_{\downarrow}(3) & 2p_{-1\uparrow}(3) \\ 1s_{\uparrow}(4) & 1s_{\downarrow}(4) & 2s_{\uparrow}(4) & 2s_{\downarrow}(4) & 2p_{-1\uparrow}(4) \\ 1s_{\uparrow}(5) & 1s_{\downarrow}(5) & 2s_{\uparrow}(5) & 2s_{\downarrow}(5) & 2p_{-1\uparrow}(5) \end{pmatrix}$$

$$\Psi(B) = c_1 SD_1(B) + c_2 SD_2(B) + c_3 SD_3(B)$$

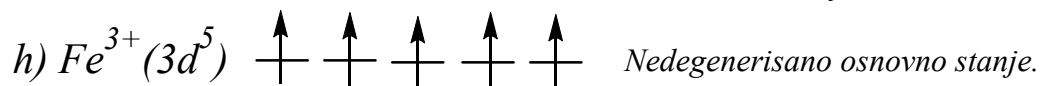
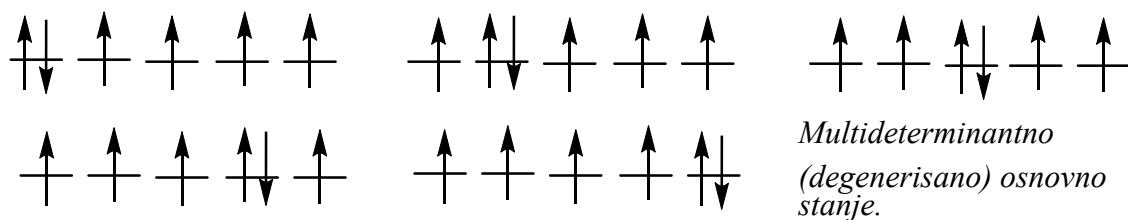
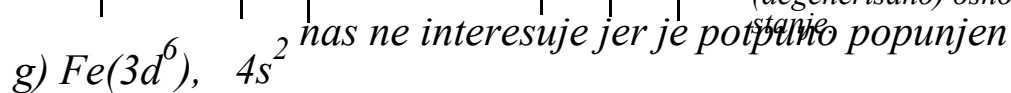
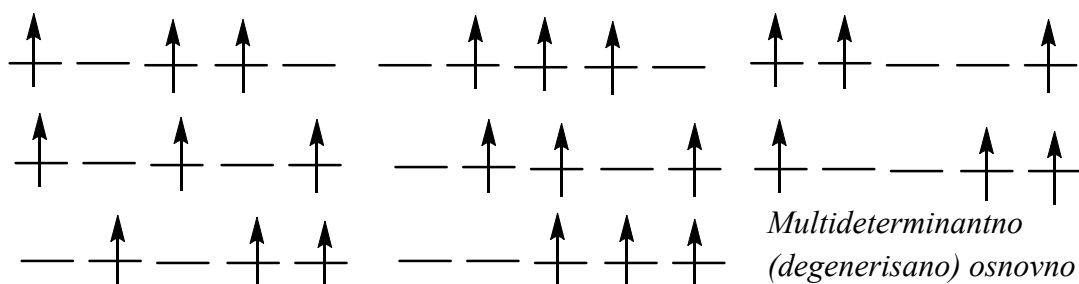
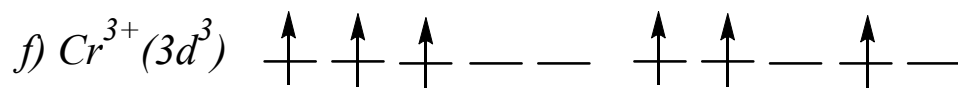
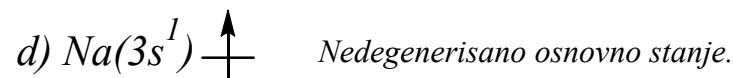
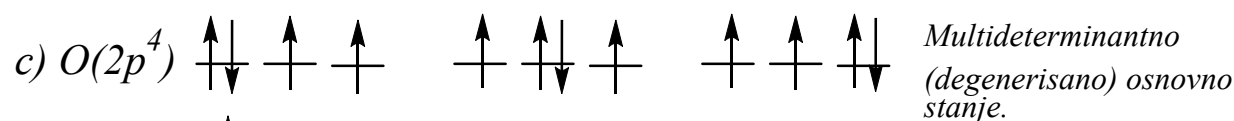
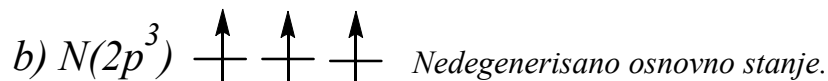
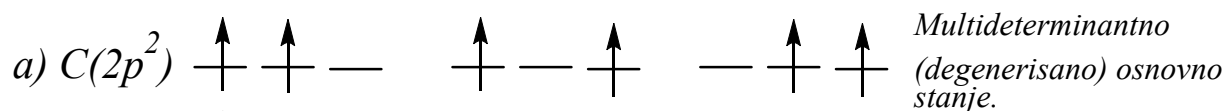
Kada se neka elektronska konfiguracija može napisati na nekoliko načina, pa je zbog toga moramo opisivati sa više od jedne SD, kaže se da je to stanje **multideterminantno**.⁴ Tačan opis multideterminantnih stanja je jedan od izazova savremene teorijske hemije.

Primer: Koji od sledećih atoma i jona ima multideterminantno (degenerisano) osnovno stanje:

a) C, b) N, c) O, d) Na, e) Cr, f) Cr^{3+} , g) Fe, h) Fe^{2+} , i) Fe^{3+}

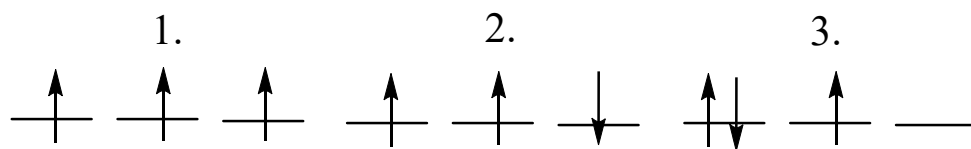
⁴ Takođe se kaže da je stanje degenerisano, što znači da postoji više nezavisnih talasnih funkcija koje daju istu energiju.

Dovoljno je posmatrati samo valentne elektrone (pošto se potpuno popunjene ljuske mogu napisati samo na jedan način).



Elektronske konfiguracije i termovi

Kada imamo više od jednog nesparenog elektrona, prosto pisanje elektronske konfiguracije nije dovoljno, jer elektroni neće intereagovati na isti način u svim konfiguracijama. Već smo u jednom primeru pokazali da 3 p^3 mikrostanja



nemaju istu energiju, i da konfiguracija 1. ima najnižu energiju zbog **interakcije izmene** ($E = -\sum h_i + \sum (J_{ij} - K_{ij})$) koja snižava energiju a javlja se samo među elektronima koji imaju isti spin. Konfiguracija 3 ima višu energiju od konfiguracije 2. usled nepovoljnije Kulonove interakcije između sparenih elektrona.

Skup mikrostanja iste energije se naziva term.

Kvantni brojevi u atomu sa nekoliko nesparenih elektrona

Kod atoma sa više nesparenih elektrona, operatori spinskog i orbitalnog momenta impulsa pojedinačnih elektrona ($\hat{l}^2, \hat{l}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z$) ne komutiraju više sa ukupnim hamiltonijanom, pa njihove svojstvene vrednosti nisu dobri kvantni brojevi. Sa Hamiltonijanom komutira samo ukupni moment impulsa svih elektrona L i ukupni spinski moment impulsa S koji su dobijeni sprežanjem \vec{l} i \vec{s} pojedinačnih elektrona. Usled toga, stanja višeelektronskih atoma (termovi), se obeležavaju pomoću ukupnog orbitalnog i spinskog momenta kao: ^{2S+1}L , tj. ako je $L=2$ i $S=1 \Rightarrow {}^3D$. Slično kao što je za jedan elektron l obeležavao celokupan podnivo (sva moguća stanja) a m_l pojedinačna stanja u tom podnivou (analogno, s je označavao spin a m_s konkretne orijentacije \uparrow i \downarrow), tako i kod termova: L označava celu kolekciju stanja a M_L pojedinačna stanja u tom termu, S označava celupan spin a M_S njegove moguće orijentacije (npr za $S=1$, to su $M_S=1, 0, -1$, odnosno $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow$). Za neko L , $M_L=L, L-1, L-2, \dots, -L$ i za neko S , $M_S=S, S-1, S-2, \dots, -S$. Bitno je primetiti da je $M_L^{MAX}=L$ i $M_S^{MAX}=S$.

Primer: Koje M_L i M_S vrednosti postoje u termu 3D ?

$$\text{Za } ^3D \quad L=2 \text{ i } S=1 \Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2; \quad M_S = 1, 0, -1$$

Dobijanje ukupnog orbitalnog i spinskog momenta

Uzimaju se u obzir samo delimično pounjeni nivoi. Ukupni moment u popunjenim ljuskama je jednak nuli. Treba razlikovati dva slučaja:

1) Nespareni elektroni nisu u istom podnivou

$$\text{Za dva elektrona: } |\vec{L}| = |\vec{l}_1 + \vec{l}_2| = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 \quad |\vec{S}| = |\vec{s}_1 + \vec{s}_2| = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2$$

Primer: Pobuđeno stanje ugljenika : $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ $l_1 = 1, l_2 = 1; s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$

$$|\vec{L}| = (1+1), (1+1)-1, 1-1 = 2, 1, 0, \text{ stanja su D, P i S; } |\vec{S}| = 1, 0 \rightarrow 2S+1 = 3 \text{ i } 1$$

konačno, termovi za $2p^1 3p^1$ konfiguraciju su $\rightarrow ^3D, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P, ^1S$.

Kao što smo već videli na primeru 3 konfiguracije azota, osnovno stanje je term sa najvišim spinskim multiplicitetom (najvećim brojem nesparenih elektrona). Ako više termova ima isti spinski multiplicitet, onda je osnovni onaj koji ima najveći L .

Osnovno stanje je 3D .

Primer: Izvesti termove za $3d^1 4p^1$ konfiguraciju.

$$l_1 = 2, l_2 = 1, s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow |\vec{L}| = (2+1), (2+1)-1, 2-1 = 3, 2, 1; \quad |\vec{S}| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1, 0 \Rightarrow ^3F, ^3D, ^3P, ^1F, ^1D, ^1P$$

Osnovno stanje je 3F .

Primer: Izvesti termove za $5d^1 4f^1$ konfiguraciju.

$$l_1 = 2, l_2 = 3, s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow |\vec{L}| = 5, 4, 3, 2, 1; \quad |\vec{S}| = 1, 0 \Rightarrow ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1H, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P$$

Osnovno stanje je 3H .

2) Postoje nespareni elektroni u istom podnivou.

Već smo pomenuli da konkretna stanja obeležavamo sa M_L i M_S a sa L i S njihovu kolekciju. Ispod se nalzi nekoliko primera kako se to radi:

$$\begin{array}{cccc}
 \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -2 \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ 3 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -2 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -3 \end{array} \\
 M_L = 1 + (-1) = 0 & M_L = 1 + 1 + 0 = 2 & M_L = 0 + (-2) + (-2) = -4 & M_L = 3 + 2 + 1 + (-1) = 5 \\
 M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 & M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} & M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} & M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2
 \end{array}$$

Zbog ograničenja kao što je Paulijev princip, neke kombinacije kvantnih brojeva nisu moguće. Postupak: napravi tablica svih dozvoljenih kvantnih brojeva M_L i M_S u kojoj se nalaze sva mikrostanja, zatim se iskoristi činjenica da je $M_L^{MAX} = L$ i $M_S^{MAX} = S$ i tako se eliminišu jedan po jedan ^{2S+1}L .

Primer: Koliko mikrostanja postoji u a) p^2 , b) p^3 , c) d^2 , d) d^8 , e) f^4 i f) f^{10} konfiguraciji?

a) Jedan elektron se u **p orbitalu** može smestiti na **6 načina**, a kako u p^2 imamo **2 elektrona** i **4 prazna mesta**, dobija se da je broj mikrostanja $N = \frac{6!}{2!4!} = 15$

b) **6 mesta u p orbitali**, za p^3 imamo **3 elektrona** i **3 prazna mesta** $\Rightarrow N = \frac{6!}{3!3!} = 20$

c) Jedan elektron se u **d orbitalu** može smestiti na **10 načina**, u d^2 imamo **2 elektrona** i **8 prazna mesta** $\Rightarrow N = \frac{10!}{2!8!} = 45$

d) **10 mesta u d orbitali**, za d^8 imamo **8 elektrona** i **2 prazna mesta** $\Rightarrow N = \frac{10!}{8!2!} = 45$

Ovo je opšte pravilo! U imeniocu se nalaze broj elektrona i broj praznih mesta (šupljina) i svejedno je ko koga množi. Konfiguracije koje imaju jednak broj elektrona i šupljina su simetrične i imaju isti broj mikostanja (a videćete, i iste termine).

Primeri: p^1 i p^5 , p^2 i p^4 , d^1 i d^9 , d^2 i d^8 , d^3 i d^7 , d^4 i d^6 , f^1 i f^{13} , f^2 i f^{12} , f^3 i f^{11}

e) **14 mesta u f orbitali**, za f^4 imamo **4 elektrona** i **10 prazna mesta** $\Rightarrow N = \frac{14!}{4!10!} = 1001$

f) **14 mesta u f orbitali**, za f^3 imamo **10 elektrona** i **4 prazna mesta** $\Rightarrow N = \frac{14!}{10!4!} = 1001$

Primer: Odrediti sve termine za p^3 konfiguraciju.

Prvo se pravi tabelica sa svim vrednostima M_L i M_S a da bismo znali koje vrednosti su moguće, moramo da nađemo M_L^{MAX} i M_S^{MAX} . Za p^3 konfiguraciju, to su:

$M_L^{MAX} \rightarrow$ popunjavamo orbitale sa sio vecom vrednoscu m_l . $M_S^{MAX} \Rightarrow$ pišemo što više nesparenih elektrona.

$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad -1 \quad M_L^{MAX} = 1 + 1 + 0 = 2$$

$$\uparrow\uparrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad -1 \quad M_S^{MAX} = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$

Sada napravimo tablicu sa svim vrednostima od M_L^{MAX} do $-M_L^{MAX}$ i M_S^{MAX} do $-M_S^{MAX}$

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1				
0				
-1				
-2				

Tablicu popunjavamo red po red. U prvi red ulaze stanja kod kojih je $M_L=2$. Ona se mogu

dobiti kada su dva elektrona u orbitali sa $m_l=1$. $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad -1$ Pošto tada elektroni moraju biti spareni, imamo samo $M_S=1/2$ i $M_S=-1/2$ (treći elektron \downarrow). Ubacićemo ova stanja:

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1				
0				
-1				
-2				

Sada popunjavamo red $M_L=1$. Pošto na raspolaganju imamo 3 elektrona, a $m_l=1,0$ i -1 ,

$M_L=1$ se može dobiti na 2 načina: $1+1-1$ i $1+0+0 \Rightarrow \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad -1 \quad \uparrow\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \downarrow \quad -1$ Kako u oba slučaja elektroni moraju biti spareni, ponovo imamo samo $M_S=1/2$ i $M_S=-1/2$.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0				
-1				

-2 | | | | |

$M_L=0$ se može dobiti samo na jedan način: $1+0-1 \Rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow$. Kako sva tri elektrona imaju potpunu slobodu po pitanju spinske orijentacije imamo: za $\uparrow\uparrow\uparrow$ što daje $M_S=3/2$,

za $M_S=1/2$ $\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow$, za $M_S=-1/2$ $\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow$ i za $M_S=-3/2$ $\downarrow\downarrow\downarrow$.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0	•	• • •	• • •	•
-1				
-2				

Kao i $M_L=1$, $M_L=-1$ možemo dobiti na dva načina: $+1-1-1$ i $0+0-1$. $\Rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow$ i $\uparrow\downarrow\downarrow$
 Kako su elektroni spareni, imamo $M_S=1/2$ i $M_S=-1/2$.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0	•	• • •	• • •	•
-1		• •	• •	
-2				

Kao i $M_L=2$, $M_L=-2$ možemo dobiti na jedna način: $0-1-1$. Kako su elektroni spareni, imamo $M_S=1/2$ i $M_S=-1/2$.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0	•	• • •	• • •	•
-1		• •	• •	
-2		•	•	

Sada, kada je tablica popunjena, možemo lako odrediti sve termine. Prilikom određivanja terma polazi se od mikrostanja sa najvišim M_L , i tu se izabere najveće M_S .

Najveće $M_L(2)$, njegov najveći $M_S(1/2)$

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0	•	• • •	• • •	•
-1		• •	• •	
-2		•	•	

To odgovara termu $L = 2$ i $S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2D$. On u sebi sadrži sledeća stanja $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ i $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Izbrisaćemo po jedno mikrostanje na tim mestima i udaljiti 2D iz tabele.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2		•	•	
1		• •	• •	
0	•	• • •	• • •	•
-1		• •	• •	
-2		•	•	

⇒

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1		•	•	
0	•	• • •	• • •	•
-1		•	•	
-2				

Sledeće mikrostanje sa najvećim M_L odgovara termu $L = 1$ i $S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2P$. On u sebi sadrži sledeća stanja $M_L = 1, 0, -1$ i $M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Izbrisaćemo po jedno mikrostanje na tim mestima i udaljiti 2P iz tabele.

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1		↑↓	↑↓	
0	•	↑↓	↑↓	•
-1		↑↓	↑↓	
-2				

⇒

M_L/M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1				
0	•	•	•	•
-1				
-2				

Sledeće mikrostanje sa najvećim M_L potiče iz terma $L = 0$ i $S = \frac{3}{2} \Rightarrow {}^4S$. Preostala 4

Mikrostanja su njegove komponente, i njihovim brisanjem smo pobrojali sve termine za p^3 konfiguraciju: 2D , 2P i 4S . Osnovno stanje je 4S .

Pošto smo u prethodnom primeru videli kako se izvode termovi, sada ćemo da generalizujemo neke stvari i olakšamo posao. Sva stanja sa po tri elektrona (p^3 , d^3 , f^3 ...) daju: 1) konfiguracije u kojima su dva elektrona sparena, i tada jedino možemo da menjamo orijentaciju trećeg elektrona $\uparrow\downarrow\uparrow$ ($M_S=1/2$) i $\uparrow\downarrow\downarrow$ ($M_S=-1/2$), 2) konfiguracije u kojima se sva tri elektrona nalaze u različitim orbitalama, oni tada imaju slobodu da se orijentišu na bilo koji način, što daje $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$ konfiguracija. Ukoliko su svi orjenitani isto, dobija se $\uparrow\uparrow\uparrow$ ($M_S=3/2$) i $\downarrow\downarrow\downarrow$ ($M_S=-3/2$). Ostale mogućnosti su $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$ ($M_S=1/2$) i $\downarrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\downarrow$ ($M_S=-1/2$). Znači, iz konfiguracije u kojoj su elektroni spareni u tabelu ulaze dva mikrostanja, a iz konfiguracije u kojoj su elektroni u različitim orbitalama u tabelu treba dodati po 8 mikrostanja. Sličnim rezonom za konfiguracije po 2 elektrona (p^2 , d^2 , f^2 ...) dolazimo do zaključka da kada su elektroni u istoj orbitali, postoji samo jedna konfiguracija $\uparrow\downarrow$, a kada su u dve različite imamo $2 \cdot 2 = 4$ mikrostanja $\uparrow\uparrow$ ($M_S=1$), $\downarrow\downarrow$ ($M_S=-1$) i $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$ ($M_S=0$). Takođe, tabela sa mikrostanjima je potpuno simetrična po M_L i M_S vrednostima (polja sa pozitivnim i negativnim M_L i M_S vrednostima imaju isti broj mikrostanja, kao što ste u prethodnom primeru videli za $M_L = +2$ i -2 , $+1$ i -1 i $M_S = +3/2$ i $-3/2$, $+1/2$ i $-1/2$). Ovo znači da je za sledeće konfiguracije dovoljno napraviti samo osenčeni deo tabele:

p^2	1	0	-1
2			
1			
0			

-1			
-2			

d ²	1	0	-1
4			
3			
2			
1			
0			
-1			
-2			
-3			
-4			

f ²	1	0	-1
6			
5			
4			
3			
2			
1			
0			

-1			
-2			
-3			
-4			
-5			
-6			

p ³	3/2	1/2	-1/2	-3/2
2				
1				
0				
-1				
-2				

d ³	3/2	1/2	-1/2	-3/2
5				
4				
3				
2				
1				
0				
-1				
-2				
-3				
-4				
-5				

f ³	3/2	1/2	-1/2	-3/2
8				
7				
6				
5				
4				
3				
2				
1				
0				
-1				
-2				
-3				
-4				
-5				
-6				
-7				
-8				

Primer: Odrediti sve termove za d³ konfiguraciju.

$$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -2 \end{array} \quad M_L^{MAX} = 2 + 2 + 1 = 5 \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -1 \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ -2 \end{array} \quad M_S^{MAX} = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$





































Tablicu možemo videti na slici iznad. U prvom redu, za $M_L=5$, moguća je samo kombinacija $+2+2+1$, u kojoj su elektroni spareni pa donosi 2 mikrostanja u tabelu. $M_L=4$ se može dobiti na 2 načina $+2+2+0$ i $+2+1+1$, oba donose po 2 mikrostanja. $M_L=3$ se može dobiti na 2 načina $+2+2-1$ i $+2+1+0$, prvi donosi 2 mikrostanja a drugi 8. $M_L=2$ se može dobiti na 4 načina $+2+2-2$, $+2+1-1$, $+2+0+0$ i $+1+1+0$. Prva, treća i četvrta kombinacija donose po 2 mikrostanja a druga donosi 8. $M_L=1$ se može dobiti na 4 načina $+2+1-2$, $+2+0-1$, $+1+0+0$ i $+1+1-1$. Prva dva donose po 8, a druga dva po 2 mikrostanja. $M_L=0$ se može dobiti na 4 načina $+2+0-2$, $+2-1-1$, $+1+1-2$ i $+1+0-1$. Prvi i četvrti nose po 8 mikrostanja a drugi i treći po 2.

d^3	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
5		•	•	
4		• •	• •	
3	•	• • • •	• • • •	•
2	•	• • • • •	• • • • •	•
1	• •	• • • • • • •	• • • • • • •	• •
0	• •	• • • • • • • •	• • • • • • • •	• •
-1				
-2				
-3				
-4				
-5				

Sada ćemo iskoristiti simetriju po M_L vrednostima i popuniti donji deo tabele na osnovu gornjeg, tj. -5 na osnovu 5, -4 na osnovu 4, -3 kao 3, -2 kao 2 i -1 kao 1.

d^3	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
5		•	•	
4		• •	• •	
3	•	• • • •	• • • •	•
2	•	• • • • •	• • • • •	•
1	• •	• • • • • • •	• • • • • • •	• •
0	• •	• • • • • • • •	• • • • • • • •	• •
-1	• •	• • • • • • •	• • • • • • •	• •
-2	•	• • • • •	• • • • •	•
-3	•	• • • •	• • • •	•
-4		• •	• •	
-5		•	•	

Već opisanim postupkom u kome se bira stanje sa najvećim M_L (a u njemu sa najvećim M_S) a zatim brišu sva mikrostanja koja pripadaju tom termu, dobijaju se: 2H , 2G , 4F , 2F , 2D , 2D , 4P , 2P . Osnovno stanje je 4F . Postupak brisanja mikrostanja koja pripadaju odgovarajućim termovima je prikazan na slici ispod.








d^3	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
5				
4				
3				
2				
1				
0				
-1				
-2				
-3				
-4				
-5				

Primer: Odrediti sve termove za p^2 konfiguraciju.

$$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ -1 \end{array} \quad M_L^{MAX} = l + l = 2 \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ -1 \end{array} \quad M_S^{MAX} = 1/2 + 1/2 = 1$$

p^2	1	0	-1
2			
1			
0			
-1			
-2			
















U prvom redu, za $M_L=2$, moguća je samo kombinacija **+1+1**, u kojoj su elektroni spareni pa donosi **1 mikrostanje** u tabelu. U drugom redu, za $M_L=1$, moguća je samo kombinacija **+1+0**, koja donosi **4 mikrostanja** u tabelu. Za $M_L=0$, moguće su kombinacije **0+0** i **+1-1**, prva donosi **1 mikrostanje** a druga **4**.

p^2	1	0	-1
2			
1			
0			
-1			
-2			

Sada ćemo iskoristiti simetriju po M_L vrednostima i popuniti donji deo tabele.

p^2	1	0	-1
2		•	
1	•	• •	•
0	•	• • •	•
-1	•	• •	•
-2		•	

Već opisanim postupkom u kome se bira stanje sa najvećim M_L (a u njemu sa najvećim M_S) a zatim brišu sva mikrostanja koja pripadaju tom termu, dobijaju se: 1D , 3P , 1S . Osnovno stanje je 3P . Postupak brisanja mikrostanja koja pripadaju odgovarajućim termovima je prikazan na slici ispod.

p^2	1	0	-1
2			
1		 	
0		  	
-1		 	
-2			

Primer: Odrediti sve termove za d^2 konfiguraciju.

$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad M_L^{MAX} = 2 + 2 = 4 \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad M_S^{MAX} = 1/2 + 1/2 = 1$$

d^2	1	0	-1
4			
3			
2			
1			
0			
-1			
-2			
-3			
-4			

U prvom redu, za $M_L=4$, moguća je samo kombinacija $+2+2$, u kojoj su elektroni spareni pa donosi **1 mikrostanje** u tabelu. U drugom redu, za $M_L=3$, moguća je samo kombinacija $+2+1$, koja donosi **4 mikrostanja** u tabelu. Za $M_L=2$, moguće su kombinacije $+2+0$ i $+1+1$, **prva donosi 4 mikrostanja a druga 1**. Za $M_L=1$, moguće su kombinacije $+2-1$ i $+1+0$, **obe nose po 4 mikrostanja u tabelu**. Za $M_L=0$, moguće su kombinacije $+2-2$, $+1-1$, i $0+0$ **prve dve donose po 4 a treća jedno mikrostanje**.

d^2	1	0	-1
4		•	
3	•	• •	•
2	•	• • •	•
1	• •	• • • •	• •
0	• •	• • • • •	• •
-1			
-2			
-3			
-4			

Sada ćemo iskoristiti simetriju po M_L vrednostima i popuniti donji deo tabele.

d^2	1	0	-1
4		•	
3	•	• •	•
2	•	• • •	•
1	• •	• • • •	• •
0	• •	• • • • •	• •
-1	• •	• • • •	• •
-2	•	• • •	•
-3	•	• •	•
-4		•	

Već opisanim postupkom u kome se bira stanje sa najvećim M_L (a u njemu sa najvećim M_S) a zatim brišu sva mikrostanja koja pripadaju tom termu, dobijaju se: 1G , 3F , 1D , 3P , 1S . Osnovno stanje je 3F .

Dobijanje osnovnog stanja

Ukoliko želimo samo term koji predstavlja osnovno stanje, on se može dobiti mnogo jednostavnije. Napiše se konfiguracija dodajući jedan po jedan elektron, a zatim se na osnovu M_L i M_S napišu L i S (tj. stavi se da su jednaki M_L i M_S).

Primer: Odrediti osnovni term za p^2 , p^3 , d^2 , d^4 , d^7 i f^4 konfiguraciju.

$$p^2 \quad \uparrow_1 \uparrow_0 \quad \text{---} \quad M_L=1 (L=1), \quad M_S=1 (S=1) \longrightarrow {}^3P$$

$$p^3 \quad \uparrow_1 \uparrow_0 \uparrow_{-1} \quad M_L=0 (L=0), \quad M_S=3/2 (S=3/2) \longrightarrow {}^4P$$

$$d^2 \quad \uparrow_2 \uparrow_1 \quad \text{---} \quad M_L=3 (L=3), \quad M_S=1 (S=1) \longrightarrow {}^3F$$

$$d^4 \quad \uparrow_2 \uparrow_1 \uparrow_0 \uparrow_{-1} \quad \text{---} \quad M_L=2 (L=2), \quad M_S=2 (S=2) \longrightarrow {}^5D$$

$$d^7 \quad \uparrow\downarrow_2 \uparrow\downarrow_1 \uparrow_0 \uparrow_{-1} \uparrow_{-2} \quad M_L=3 (L=3), \quad M_S=3/2 (S=3/2) \longrightarrow {}^4F$$

$$f^4 \quad \uparrow_3 \uparrow_2 \uparrow_1 \uparrow_0 \quad \text{---} \quad M_L=6 (L=6), \quad M_S=2 (S=2) \longrightarrow {}^5I$$

Energija termova

Već smo objasnili da se energija višeelektronskih stanja može dobiti preko $E = -\sum h_i + \sum (J_{ij} - K_{ij})$. Tako se i energije svih termova koji pripadaju datoj elektronskoj konfiguraciji mogu izraziti preko Kulonovskih i doprinosa izmene (jednoelektronski deo će biti isti, jer potiču iz iste elektronske konfiguracije pa im je interakcija sa jezgrom identična). Može se pokazati da se, zbog sferne simetrije atoma, svi Kulonovski integrali i integrali izmene mogu napisati preko samo 3 parametra, A , B i C . Oni se nazivaju Racah (Raha) parametric, i potpuno određuju određuju međuelektronsku interakciju. Uz pomoć njih možemo odrediti energije stanja koja nastaju iz bilo koje elektronske konfiguracije.

Vrednosti za Raha parameter se mogu naći u radovima i knjigama koje se bave spektroskopijom, a mogu se i teorijski izračunati. Za stanja koja proizilaze iz d^2 se dobija:

