

Stany elektronowe związanych jonów paramagnetycznych

Parametryzacja Hamiltonianu pola krystalicznego

Maciej Mulak

Seminarium Instytutu Fizyki
Politechniki Wrocławskiej

5.12.2011

Zakres seminarium

- Definicja pola krystalicznego
- Sformułowanie Hamiltonianu oddziaływania H_{CF}
- Parametryzacja H_{CF}
- Rozprzęganie stanów wieloelektronowych
- Ograniczenia liczby parametrów
- Obliczanie i fitowanie parametrów
- Unifikacja, standardyzacja i inflacja parametryzacji
- Korzyści z poprawnej parametryzacji
- Niskosymetryczne materiały krystaliczne dotowane jonami ziem rzadkich

Istota efektu pola krystalicznego

Zmiana wartości własnych (energii) i funkcji własnych jonu swobodnego umieszczonego w sieci krystalicznej lub w cząsteczce związku chemicznego

jon centralny + ligandy + sieć krystaliczna

free ion → *bound ion*

R_3 → grupa symetrii punktowej jonu centralnego

jony paramagnetyczne

elektrony zlokalizowane

Formalizm

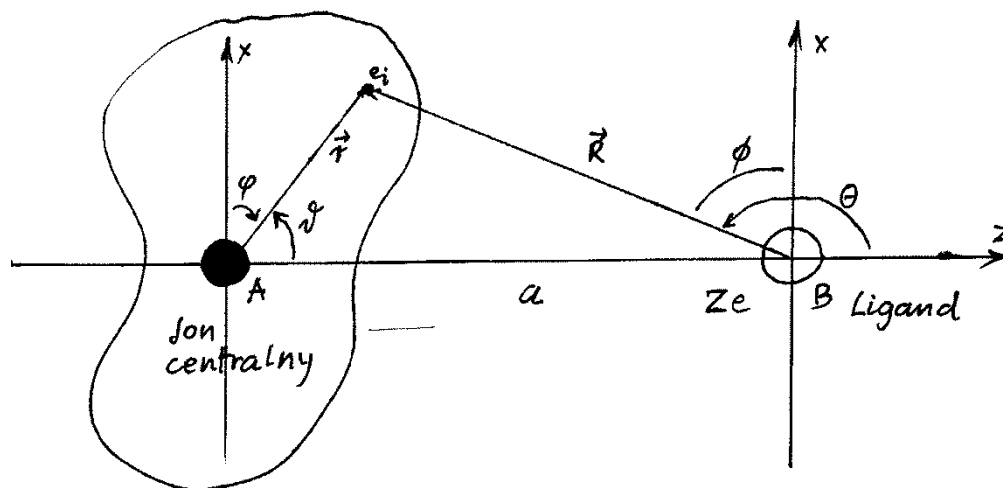
Stany zerowego przybliżenia: zlokalizowane (zdegenerowane) stany elektronowe niezapełnionych powłok jonów paramagnetycznych w polu sferycznym (rozwiązania równania Schrödingera) transformujące się według nieprzywiedlnych reprezentacji grupy R_3 obrotów trójwymiarowych. Funkcjami bazy tych reprezentacji $D^{(l)}$ są harmoniki sferyczne Y_l lub $C^{(l)}$

Hamiltonian oddziaływania H_{CF} zapisujemy w postaci *iloczynu skalarnego* multipoli opisujących dwa odrębne rozkłady: gęstości elektronowej jonu centralnego i ładunków otoczenia.

Parametryzacja → przypisanie operatorom odpowiadającym składowym momentów multipolowych właściwych współczynników (wag).

Diagonalizacja macierzy oddziaływania H_{CF} w bazie funkcji zerowego przybliżenia → rozwiązanie problemu

Rozwinięcie potencjału skoncentrowanego w B wokół A.



Szczególny układ współrzędnych dla jednego liganda (model superpozycyjny)

Potencjał sferyczny $\frac{Ze}{R}(\theta, \phi)$ ładunku punktowego Ze w B przyjmuje w A postać superpozycji wszystkich multipoli (k) zgodnie z rozwinięciem w szereg wielomianów Legendre'a

$$\underbrace{\frac{Ze}{R}(\theta, \phi)}_B = \sum_k \underbrace{\frac{Ze r^k}{a^{k+1}} C_0^{(k)}(\vartheta, \varphi)}_A$$

Hamiltonian oddziaływania

$$\underbrace{\frac{Ze}{R}}_B (\theta, \phi) = \underbrace{\sum_k \frac{Zer^k}{a^{k+1}} C_0^{(k)}(\vartheta, \varphi)}_A$$

Uogólnienie dla źródła (np. $K=1$ dipol; $K=2$ kwadrupol)

$$\frac{ZeC_Q^{(K)}(\theta, \phi)}{R^{K+1}} = \sum_k (-1)^{k+q} \left[\frac{(2k+2K+1)}{(2k)!(2K)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k & K & k+K \\ -q & Q & q-Q \end{pmatrix} \frac{r^k}{a^{k+K+1}} C_q^{(k)}(\vartheta, \varphi)$$

Oba wyrażenia są „izomorficzne” z uwagi na $C_q^{(k)}$

$$H_{CF} = \sum_i \sum_k \sum_q B_{kq} C_q^{(k)}(\vartheta_i, \varphi_i)$$

Tylko niektóre człony w sumie $\sum_k$ okazują się **efektywne!**

→ Idea modelu superpozycyjnego H_{CF}

→ Jednoelektronowy charakter H_{CF}

→ H_{CF} nie działa na część spinową funkcji falowej

Sprzęganie i rozprzęganie stanów wieloelektronowych

Jednoelektronowość H_{CF} + całkowita „inercja” części spinowej funkcji falowych elektronów $\rightarrow$ konieczne rozprzęgnięcie wieloelektronowych funkcji własnych aż do indywidualnych spinorbitali

Formalizm symboli $3n-j$ (*Wignera, Clebscha, Gordana, Racaha*)

Składanie $(n-1)$ wektorów w „reżimie” kwantowym: liczby kwantowe odpowiadające stanom wypadkowym oraz ich rzutom **całkowite!**

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

Liczba przedstawiająca jaką część stanu wypadkowego $|j_3 m_3\rangle$ stanowi stan $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$

A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, New York, 1957; B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1963.

Liczba parametrów koniecznych do opisu H_{CF}

Efektywne multipole

Ograniczenie do oddziaływań wewnątrzkonfiguracyjnych:

$$\langle lm | C_q^{(k)} | lm' \rangle = \begin{pmatrix} l & k & l \\ m & q & -m' \end{pmatrix} \langle l || C^{(k)} || l \rangle$$

Z własności symboli 3-j wynika, że:

→ l, k, l muszą spełniać **zasadę trójkąta**

→ $l + k + l$ musi być parzyste, czyli k musi być **parzyste**

$$m + q - m' = 0$$



$$\text{Liczba niezbędnych parametrów} = (2 \cdot 2 + 1) + (2 \cdot 4 + 1) + (2 \cdot 6 + 1) = 27$$

Liczba parametrów a konfiguracja elektronowa

Pierwiastki f-elektronowe ($l=3$) lub stany z $J \geq 3 \rightarrow$ efektywne multipole z $k=2, 4$ i $6 \rightarrow$ liczba wymaganych parametrów = **27**

Pierwiastki d-elektronowe ($l=2$) lub stany z $J=2 \rightarrow$ efektywne multipole z $k=2$ i $4 \rightarrow$ liczba wymaganych parametrów = **14**

Pierwiastki p-elektronowe ($l=1$) lub stany z $J=1 \rightarrow$ efektywny tylko kwadrupol ($k=2$) $\rightarrow$ liczba wymaganych parametrów = **5**

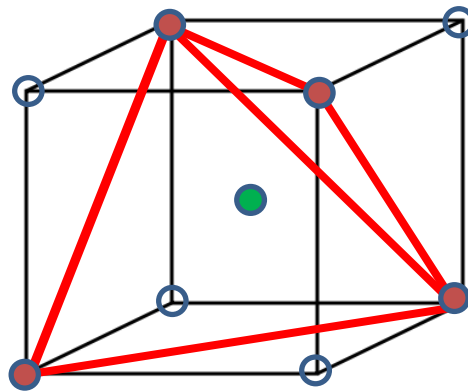
Przykład

Potencjał regularny ($k=4,6$) zachowuje się wobec stanów p-elektronowych jak potencjał sferyczny

Redukcja liczby parametrów H_{CF} wynikająca z symetrii

środek inwersji $\rightarrow$ w H_{CF} tylko człony z k parzystym

Istotna różnica pomiędzy potencjałami sześcianu i tetraedru: tylko ten drugi umożliwia oddziaływania międzykonfiguracyjne.



Oddziaływania międzykonfiguracyjne ($l \neq l'$) $\rightarrow$ efektywne mogą być człony z k nieparzystym ($k = 1, 3, 5, \dots$)

Elementy symetrii a redukcja liczby parametrów H_{CF}

Indeksy q zdeterminowane przez symetrię punktową jonu centralnego

→ oś p -krotna $\Rightarrow q = np$

oś 2-, 3-, 4- i 6-krotna $\rightarrow$ 15, 9, 7 i 5 parametrów (z 27)

→ płaszczyzna $\sigma_h \Rightarrow q$ parzyste (jak oś C_2)

→ pionowa płaszczyzna σ_v zawierająca oś kwantowania $\Rightarrow$
tylko rzeczywiste parametry w H_{CF}

Niezmienniczość H_{CF} względem przekształcenia $\varphi \rightarrow -\varphi$

Spośród **32** punktowych grup symetrii **7** nie spełnia tego wymogu
(np. C_1, C_4)

Parametryzacja a wybór układu odniesienia

Postać H_{CF} zależy od **orientacji układu odniesienia** (wyboru osi kwantowania) względem struktury otoczenia jonu centralnego

Symmetry adapted system (minimalna liczba parametrów)

W innych układach współrzędnych (po dowolnym obrocie)
do 27 parametrów

Obliczanie parametrów H_{CF}

- PCM** Model ładunków punktowych (+ warianty modelu z rozszerzeniami)
- ECM** Model ładunku wymiennego
- AOM** Model nakładania kąтового (kwantowo-chemiczny)

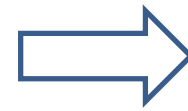
DFT-LDA (potencjał jako jednoznaczna funkcja gęstości elektronowej)

Typowy błąd obliczeń ok. 30%

Obliczanie parametrów zawsze związane z wyborem **a priori** określonego układu odniesienia, z reguły uzgodnionego z symetrią krystalograficzną matrycy (*symmetry adapted system*) → kompletny zbiór nominalnych parametrów jednoznacznie związanych z wybranym układem odniesienia

Fitowanie parametrów H_{CF} do dostępnych danych eksperymentalnych (energii poziomów)

- Spektroskopia elektronowa
- Nieelastyczne rozpraszanie neutronów
- Elektronowy rezonans paramagnetyczny
- Podatność paramagnetyczna
- Ciepło właściwe



poziomy
energii

Fitowanie → dopasowanie parametrów H_{CF} do dostępnych danych eksperymentalnych (poziomów energii).

Parametry te wyrażone są w tzw. *nominalnym układzie odniesienia* (*symmetry adapted system*)

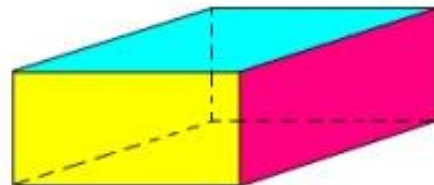
Nie zawsze jesteśmy w stanie **jednoznacznie** go wskazać.

Możliwa niejednoznaczność układu odniesienia parametryzacji

Symetria $C_1 \rightarrow$ każdy układ równoważny

Jak porównać różne ale równoważne parametryzacje zdefiniowane w różnych układach?

Symetria $C_2 \rightarrow$ 3 możliwości wyboru osi obrotu, z których każda może być wyróżniona jako oś z i każda jest (ilościowo) inna

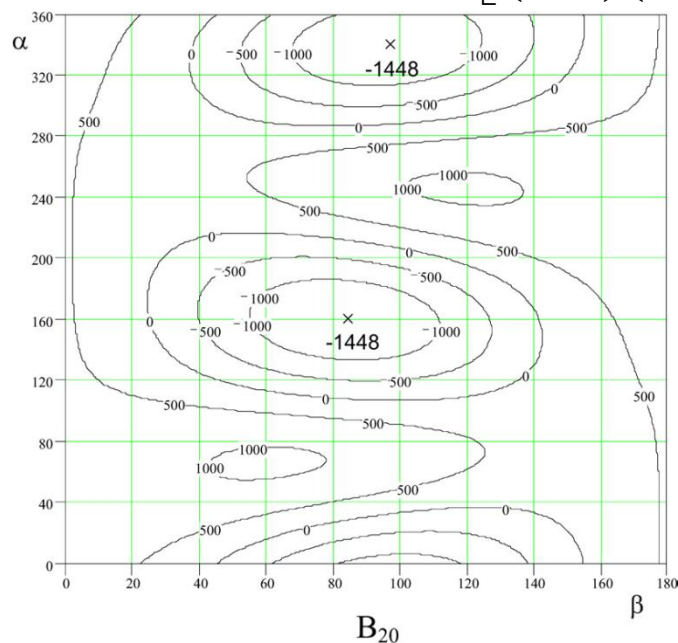


Standardyzacja parametryzacji H_{CF}

$$\begin{bmatrix} D_{-k,-k}^{(k)} & D_{-k,-k+1}^{(k)} & \cdots & D_{-k,0}^{(k)} & \cdots & D_{-k,k}^{(k)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{0,-k}^{(k)} & D_{0,-k+1}^{(k)} & \cdots & D_{0,0}^{(k)} & \cdots & D_{0,k}^{(k)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{k,-k}^{(k)} & D_{k,-k+1}^{(k)} & \cdots & D_{k,0}^{(k)} & \cdots & D_{k,k}^{(k)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B_{k-k} \\ \vdots \\ B_{k0} \\ \vdots \\ B_{kk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B'_{k-k} \\ \vdots \\ B'_{k0} \\ \vdots \\ B'_{kk} \end{bmatrix}$$

Transformacja parametryzacji wyjściowej $[B_{kq}]$ po obrocie układu odniesienia o kąty Eulera α, β, γ .

$$D_{mn}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp i(m\gamma + n\alpha) \left[\frac{(k+m)!(k-m)!}{(k+n)!(k-n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_{\sigma} \begin{pmatrix} k+n \\ k-m-\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k-n \\ \sigma \end{pmatrix} (-1)^{k-m-\sigma} \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2\sigma+m+n} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2k-2\sigma-m-n}$$



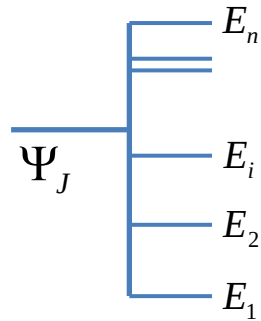
$$B'_{k0} = \sum_{m=-k}^k D_{0m}^{(k)}(\alpha, \beta, 0) B_{km} = \sum_{m=-k}^k C_m^{(k)}(\beta, \alpha) B_{km}$$

Mapa wartości B_{20} [cm^{-1}] dla $\text{U}^{4+}:\text{UF}_4$ (C_1) jako funkcja obrotów (α, β) układu odniesienia.

J. Mulak, M. Mulak, J. Phys. A. Math. Theor. (2005) 38, 6081

J. Mulak, M. Mulak, R. Gonczarek, Physica Status Solidi B (2007) 244(2), 505

Adekwatna miara rozszczepienia stanu zdegenerowanego w polu krystalicznym. Drugi moment rozszczepienia



$$\sigma^2 = \sum_{k=2,4,6} \sigma_k^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_i (E_i - \bar{E})^2$$

gdzie $\bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{n}$

Z drugiej strony

$$\sigma^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_k \langle \Psi_J \| C^{(k)} \| \Psi_J \rangle^2 S_k^2$$

(algebraiczna właściwość rozwiązania wielomianu charakterystycznego macierzy oddziaływania)

gdzie

$$S_k = \left(\frac{1}{2k+1} \sum_q |B_{kq}|^2 \right)^{1/2}$$

k-ta składowa tzw. siły pola krystalicznego

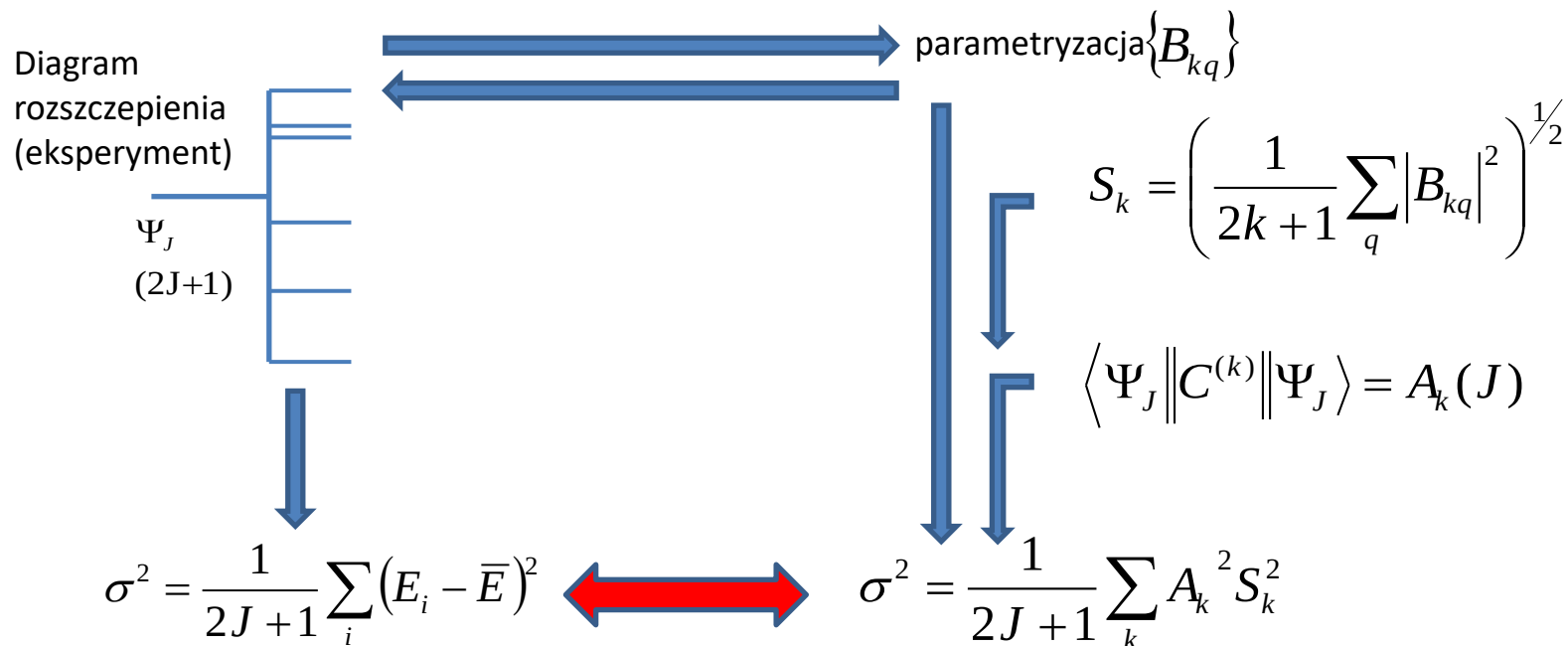
oraz

$$\langle \Psi_J \| C^{(k)} \| \Psi_J \rangle = A_k(J)$$

tzw. zredukowany element macierzowy operatora $C^{(k)}$ w stanie Ψ_J oddający 2^k -polową charakterystykę (asferyczność) stanu Ψ_J otwartej powłoki jonu centralnego (swobodnego)

Inflacja parametryzacji H_{CF}

Pętla weryfikacji parametryzacji oparta na poprawności drugiego momentu rozszczepienia



Unifikacja stosowanych operatorów i symboliki w parametryzacji H_{CF}

Różnym operatorom odpowiadają różne parametry H_{CF}

Porównywalne jedynie wielkości **tego samego typu**.

$$\hat{Y}_k^q(\theta, \phi) = \frac{(-1)^k}{2^k \cdot k!} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi} \frac{(k-|q|)!}{(k+|q|)!}} \sin^{|q|} \theta \frac{d^{k+|m|}(\sin \theta)^{2k}}{d(\cos \theta)^{k+|m|}} e^{iq\phi} \quad \text{harmoniki sferyczne}$$

$$\hat{C}_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \hat{Y}_q^{(k)} \quad \text{znormalizowane harmoniki sferyczne}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{Z}_{kq}^C &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{Y}_k^{-q} + (-1)^q \hat{Y}_k^q] \\ \hat{Z}_{kq}^S &= \frac{i}{\sqrt{2}} [\hat{Y}_k^{-q} - (-1)^q \hat{Y}_k^q] \end{aligned} \right\} \text{harmoniki tesseralne}$$

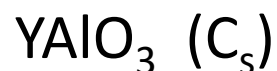
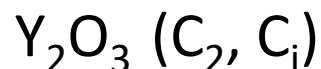
$$O_k^q(\hat{J}_z, \hat{J}_\pm) \quad \text{równoważne operatory Stevensa}$$

Korzyści z poprawnej parametryzacji H_{CF}

- Weryfikacja stosowanego **modelu** i analiza odstępstw
- Struktura multipolowa **otoczenia** jonu centralnego
- Weryfikacja charakterystyki multipolowej **jonu centralnego**
- Zlokalizowanie w widmie poziomów **niewidocznych** eksperymentalnie oraz eliminacja poziomów **obcych** nie wywodzących się z określonego stanu wyjściowego
- Określenie **własności transformacyjnych**, czyli reprezentacji nieprzywiedlonej danego stanu, asygnacja symbolu teoriogrupowego, określenie **reguł wyboru** dla różnego rodzaju przejść pomiędzy poziomami

Niskosymetryczne materiały krystaliczne dotowane jonami ziem rzadkich

Rare earth laser host materials



Konwertory promieniowania



C. A. Morrison, R.P. Leavitt, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Nort-Holland, Amsterdam, 1982]

Podsumowanie

Kluczowa rola parametrów pola krystalicznego

Standardyzacja → (parametryzacje różne ale równoważne)

wykorzystanie unikalnej orientacji układu odniesienia, w którym kierunek osi głównej i odpowiadająca mu **maksymalna wartość parametru osiowego** są wyróżnikiem klasy parametryzacji równoważnych (taką określoną standaryzację można zdefiniować w oparciu o dowolny efektywny multipol) .

Inflacja → (parametryzacje różne i nierównoważne = niefizyczne)

fundamentalny warunek dla parametryzacji poprawnej fizycznie oparty na drugim momencie rozszczepienia

Lista publikacji

1. *On standardization of crystal-field Hamiltonian parametrization: triclinic symmetry case*, J. Mulak, M. Mulak, J. Phys. A: Math. Theor. **38** (2005), 6081-6090.
2. *The maximal axial components in the equivalent parametrizations of crystal-field Hamiltonians*, J. Mulak, M. Mulak, phys. stat. sol. (b) **243** (2006), 2796-2810.
3. *The quadrupolar term in the equivalent crystal-field Hamiltonians for various central-ion point symmetries*, J. Mulak, M. Mulak, J. Phys. A: Math. Gen. **39** (2006), 6919-6931.
4. *The maximal axial parameters in equivalent parametrizations of high symmetry crystal-field Hamiltonians*, J. Mulak, M. Mulak i R. Gonczarek, phys. stat. sol. (b) **244** (2007), 505-517.
5. *On the complementary scale of crystal-field strength*, J. Mulak, M. Mulak, J. Phys. A: Math. Theor. **40** (2007), 1-14.
6. *Multipole characteristic of the open-shell electron eigenstates*, J. Mulak, M. Mulak, phys. stat. sol. (b) **245** (2008), 1156-1164.
7. *The total splitting of ionic eigenstates in axial crystal-fields*, J. Mulak, M. Mulak, phys. stat. sol. (b) **246** (2009), 1931-1938.
8. *The limits of the total crystal-field splittings*, J. Mulak, M. Mulak, phys. stat. sol. (b) **247** (2010), 202-212.
9. *A fundamental requirement for crystal-field parametrization*, J. Mulak, M. Mulak, phys. stat. sol. (b) **248**, (2011), 2159-2164.
10. *Capability of the free-ion eigenstates for crystal-field splitting*, J. Mulak, M. Mulak, Journal of Modern Physics, **11** (2) (2011), 1373-1389.

Dziękuję za uwagę

Główne wyniki

- Podano oryginalną **metodę standaryzacji** potencjału pola krystalicznego istotną w szczególności dla pól niskosymetrycznych. Wykorzystano w tym celu unikalne orientacje układu odniesienia, w którym zarówno kierunek osi głównej jak i odpowiadająca mu maksymalna wartość parametru osiowego są wyróżnikami klasy parametryzacji równoważnych. Taką określoną standaryzację można zdefiniować w oparciu o dowolny efektywny multipol .
- Wprowadzono **komplementarną miarę sił pola krystalicznego** rozróżniającą potencjały wywołujące rozszczepienia o tym samym drugim momencie. Równocześnie wykazano ograniczenia w stosowaniu pojęcia konwencjonalnej siły pola krystalicznego, jako sumy kwadratów parametrów, wynikające z niezależności multipolowej struktury potencjału otoczenia i multipolowego rozkładu gęstości elektronowej jonu centralnego.
- Dokonano **przeglądu struktury multipolowej swobodno-jonowych stanów elektronowych** na różnych poziomach sprzężeń wewnątrz-jonowych. Skatalogowano multipolową charakterystykę 923 *p*-, *d*- oraz *f*- stanów elektronowych.
- Wykorzystując zależności pomiędzy drugim momentem rozszczepienia poziomów energetycznych jonu centralnego a odpowiadającymi maksymalnym i minimalnym rozszczepieniami określono **granice dopuszczalnych rozszczepień stanów elektronowych w polu krystalicznym**. Informacje te są pomocne przy asygnacji i weryfikacji obserwowanych spektrów energetycznych.
- Określono **fundamentalny warunek dla parametryzacji poprawnej fizycznie** oparty na drugim momencie rozszczepienia.

VARIA

Lista publikacji

1. *J. Mulak, M. Mulak*, J. Phys. A. Math. Theor. 38 (**2005**), 6081..
2. *J. Mulak , M. Mulak*, phys. stat. sol. (b) 243 (**2006**), 2796.
3. *J. Mulak, M. Mulak*, J. Phys. A, Math. Gen., 39 (**2006**), 6919.
4. *J. Mulak, M. Mulak , R. Gonczarek*, phys. stat. sol. (b) 244 (**2007**), 505.
5. *J. Mulak, M. Mulak*, J. Phys. A, Math. Theor., 40 (**2007**), 1.
6. *J. Mulak, M. Mulak*, phys. stat. sol. (b) 245 (**2008**), 1156.
7. *J. Mulak, M. Mulak*, phys. stat. sol. (b), 246 (**2009**), 1931.
8. *J. Mulak, M. Mulak*, phys. stat. sol. (b), 247 (**2010**), 202.
9. *J. Mulak, M. Mulak*, phys. stat. sol. (b), 248, (**2011**), 2159.
10. *J. Mulak, M. Mulak*, Journal of Modern Physics, **11**(2), (**2011**), 1373.

Dodatkowe elementy symetrii a dalsza redukcja liczby parametrów

Przykłady

$$C_{4h}(B_{20}, B_{40}, B_{44}, B_{60}, B_{64}) \rightarrow \{O_h, T_d\}(B_{40}, B_{60})$$

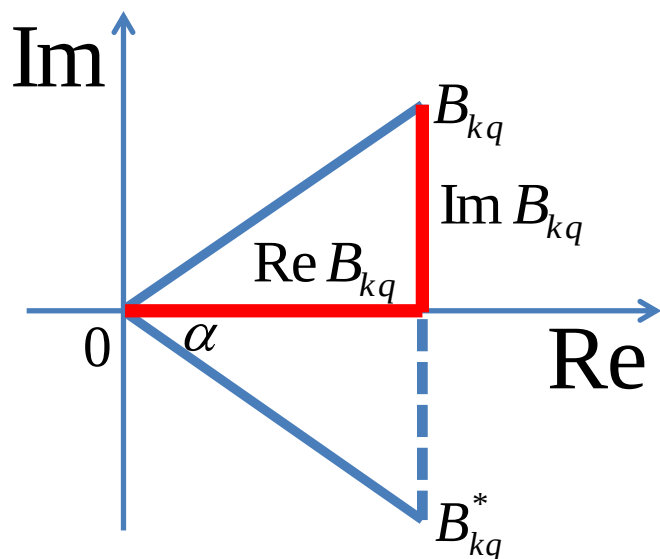
Potencjał o symetrii ikosaedru $\rightarrow$ tylko multipol z $k=6$

Parametry zespolone

Dwa równoważne przedstawienia pary zespolonych, sprzężonych parametrów pola krystalicznego

$$\rightarrow B_{kq} \text{ i } B_{k-q} \text{ gdzie } B_{k-q} = (-1)^q B_{kq}^*$$

$$\rightarrow \operatorname{Re} B_{kq} \text{ i } \operatorname{Im} B_{kq}$$



Zawsze istnieje możliwość eliminacji jednego z parametrów „urojonych”, np. $\operatorname{Im} B_{kq}$ przez obrót układu wokół osi z o kąt α zdefiniowany przez

$$\tan q\alpha = \frac{\operatorname{Im} B_{kq}}{\operatorname{Re} B_{kq}}$$

$$\operatorname{Im} B_{kq} \rightarrow B'_{kq} = \left[(\operatorname{Re} B_{kq})^2 + (\operatorname{Im} B_{kq})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$C_{3h}(B_{20}, B_{40}, B_{60}, \operatorname{Re} B_{66}, \operatorname{Im} B_{66}) \rightarrow D_{3h}(B_{20}, B_{40}, B_{60}, B_{66})$$

Problem inflacji parametrów H_{CF}

Problem nadmiaru parametryzacji formalnie poprawnych (odtworzących spektrum poziomów energetycznych), lecz nierównoważnych i **niefizycznych**.

Nierównoważne parametryzacje mogą się różnić:

- (i) globalnym 2-gim momentem rozszczepienia
- (ii) podziałem takiego samego σ^2 na $\sigma^2 = \sum_{k=2,4,6} \sigma_k^2$
- (iii) różną wzajemną orientacją multipoli przy tym samym σ i σ_k

Równoważne parametryzacje mogą różnić się liczbą parametrów gdy w transformowanym układzie symetria otoczenia nie ulega zmianie.

Liczba wymaganych parametrów obniża się wtedy o liczbę swobodnych kątów rotacji układu (np. dla C_1 redukcja o 3 parametry: z 27 do 24).

Klasyfikacja jonów z częściowo niewypełnioną powłoką elektronową

Jony metali przejściowych:

3dⁿ: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu

4dⁿ: Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag

5dⁿ: La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au

Lantanowce: [pierwiastki ziem rzadkich]

4fⁿ: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Aktynowce:

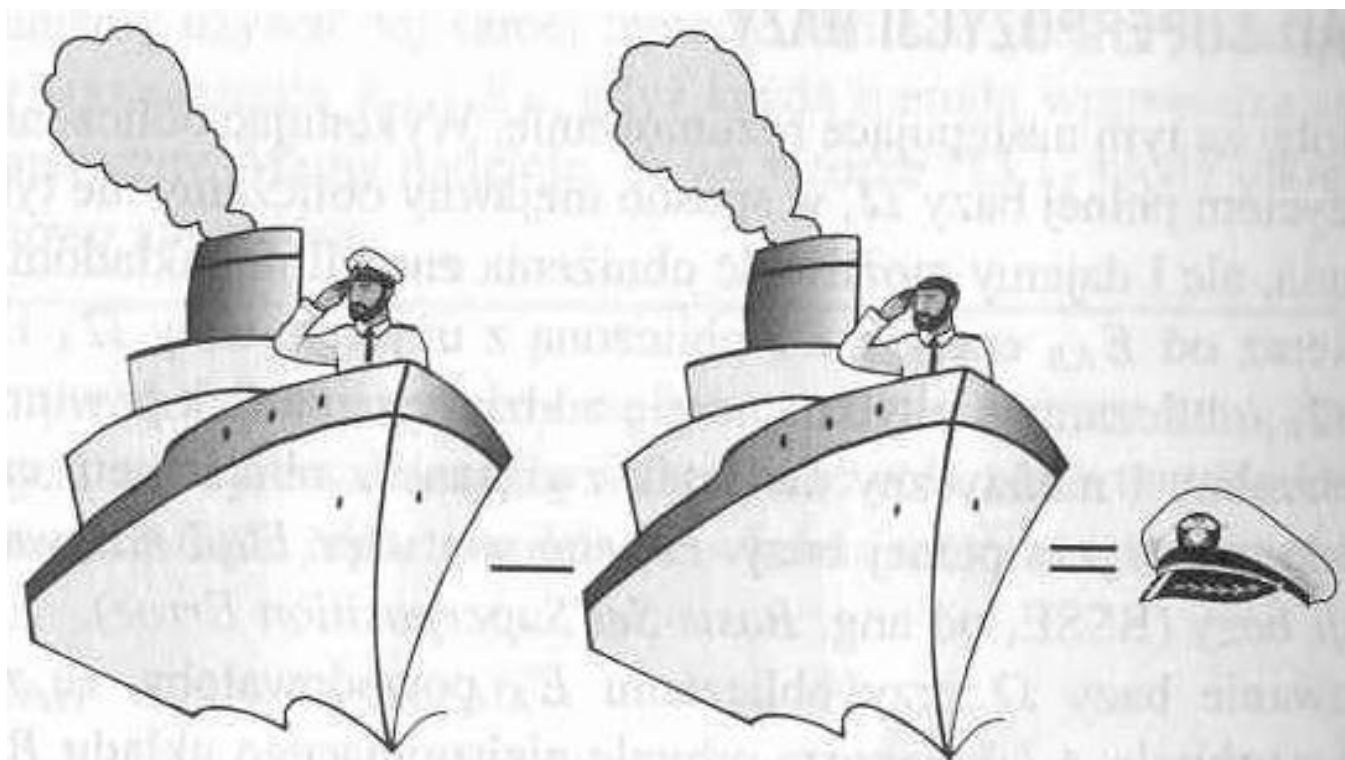
5fⁿ: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, E, Fm, Md, No, Lw

[illegible]

H																	
Li	Be															H	He
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	106	107	108	109				Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Actinides

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



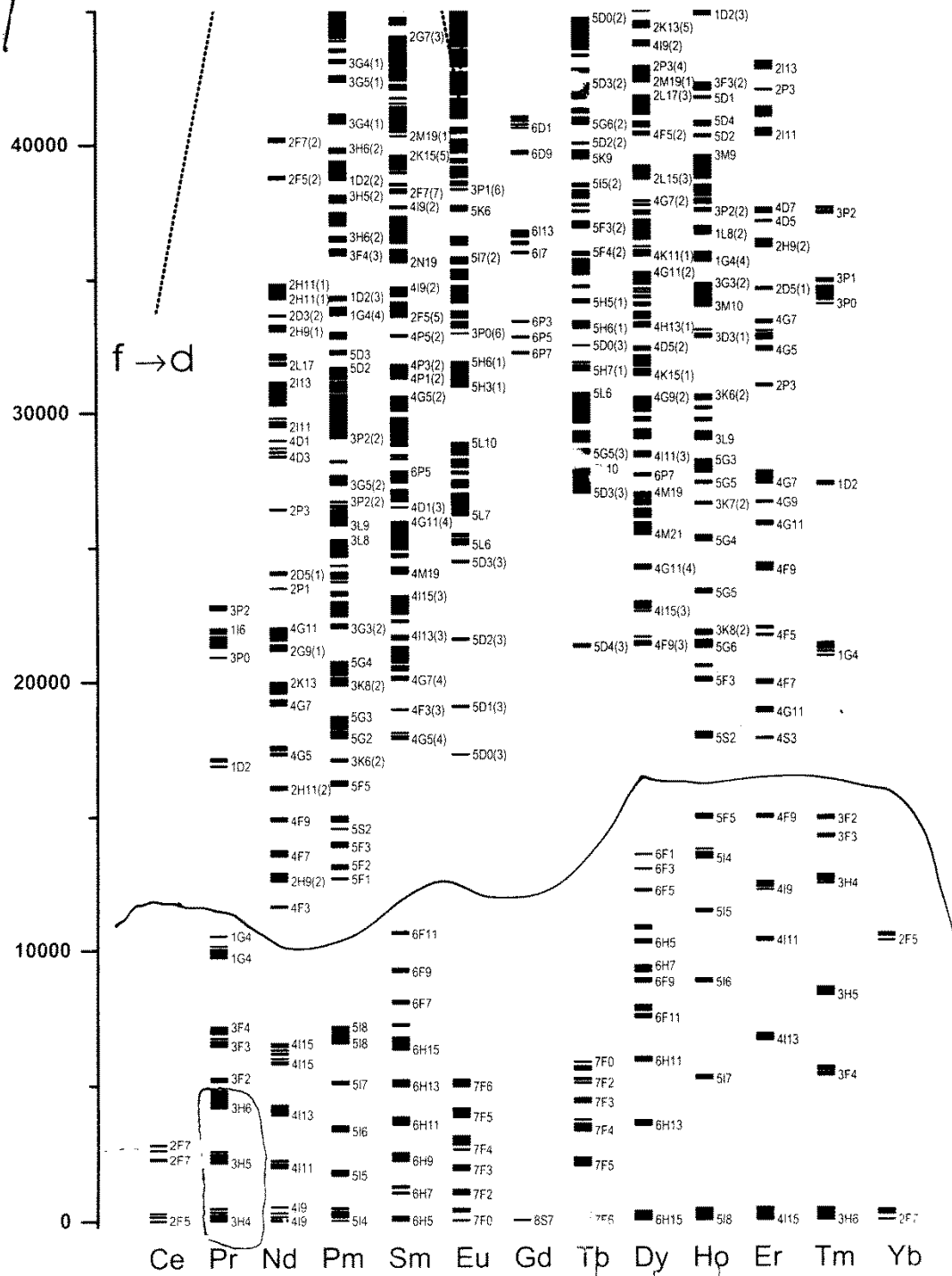
L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 2005

Symbol 3- j $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$

Liczba przedstawiająca jaką część stanu wypadkowego $|j_3 m_3\rangle$ stanowi stan $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$

Symbol 6- j $\begin{Bmatrix} J & J & k \\ L & L & S \end{Bmatrix}$

Przemnożony przez $(2J+1)$ ujawnia jaką część stanu końcowego $|SLJ\rangle$ jest odpowiedzialna za efekt jego oddziaływania z 2^k -polową częścią $H_{\text{CF}} \rightarrow$ konieczność separacji $|SL\rangle$ z $|SLJ\rangle$

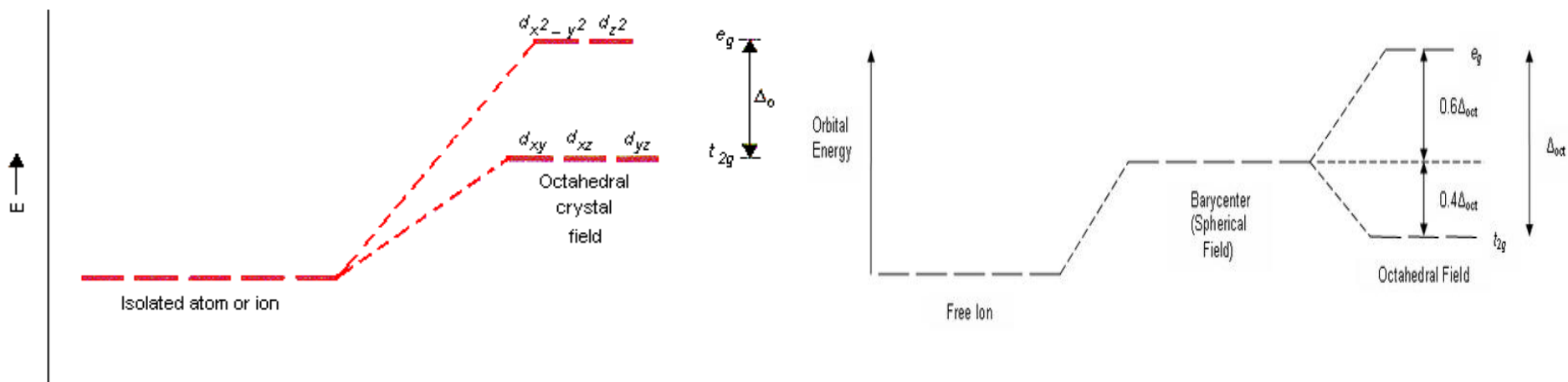
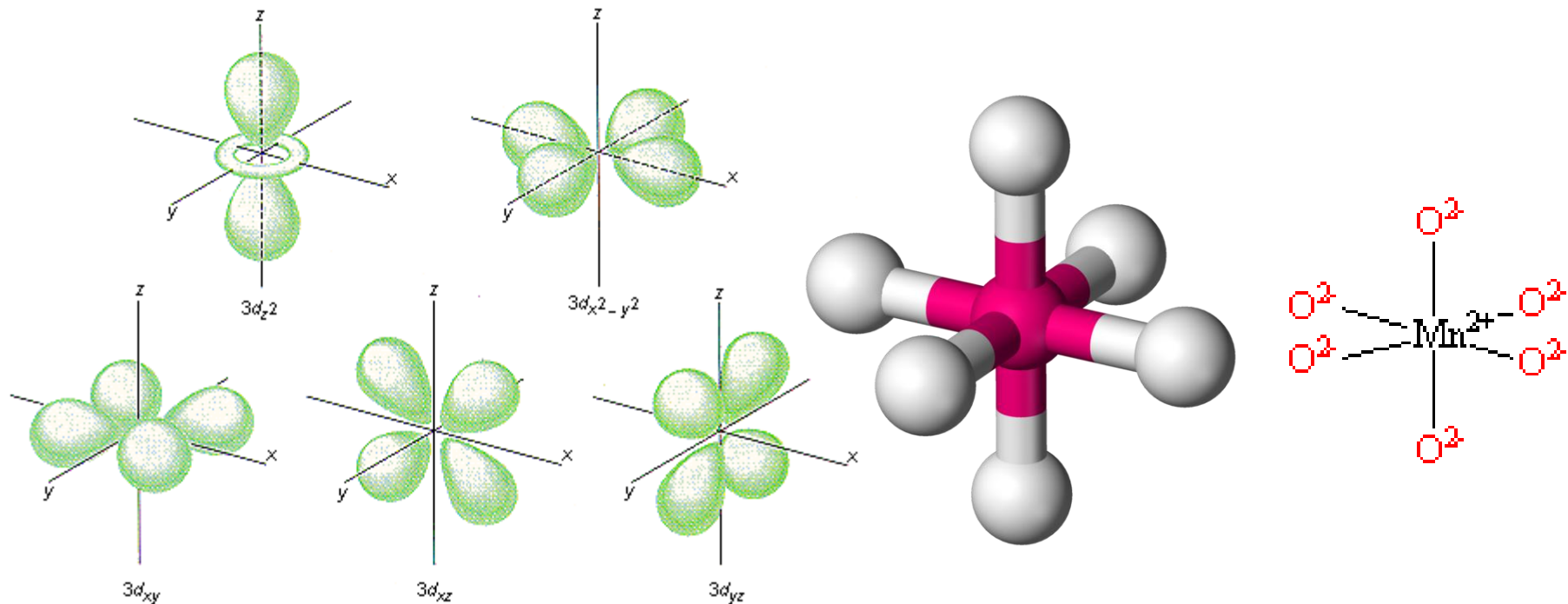


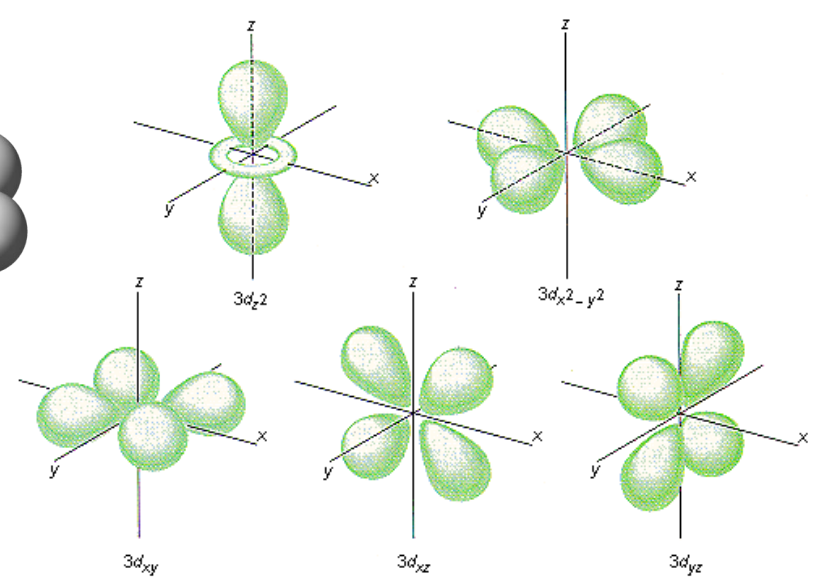
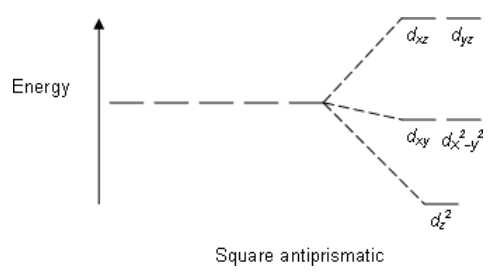
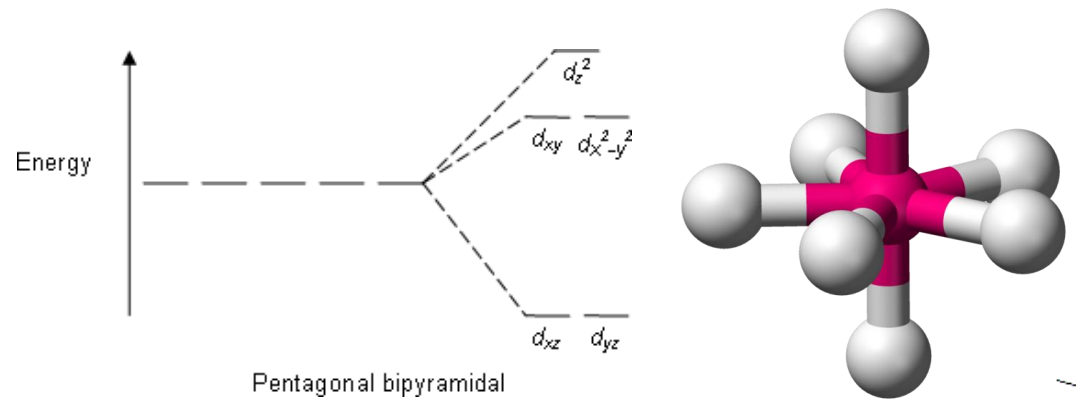
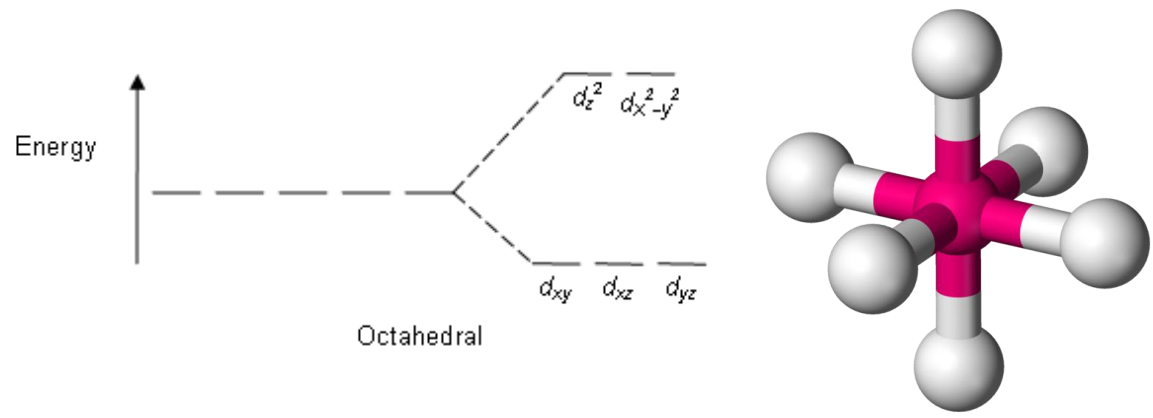
Kolory kompleksów metali przejściowych

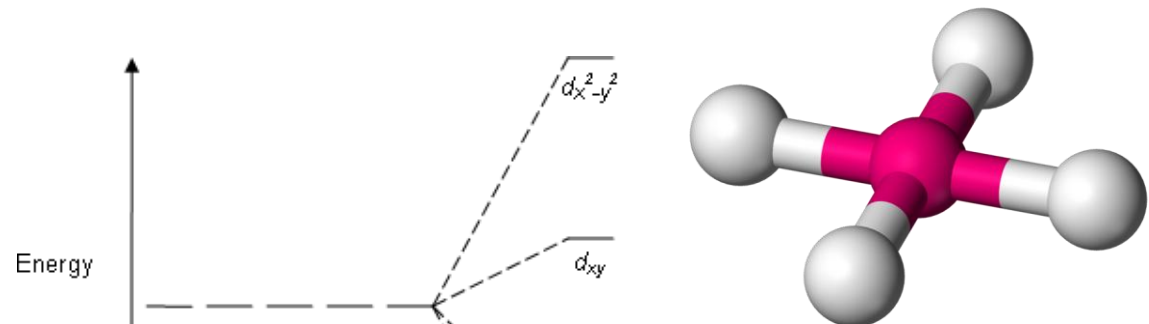


Koło kolorów → jaki kolor przybierze kompleks przy jednej absorbcji w spektrum widzialnym.

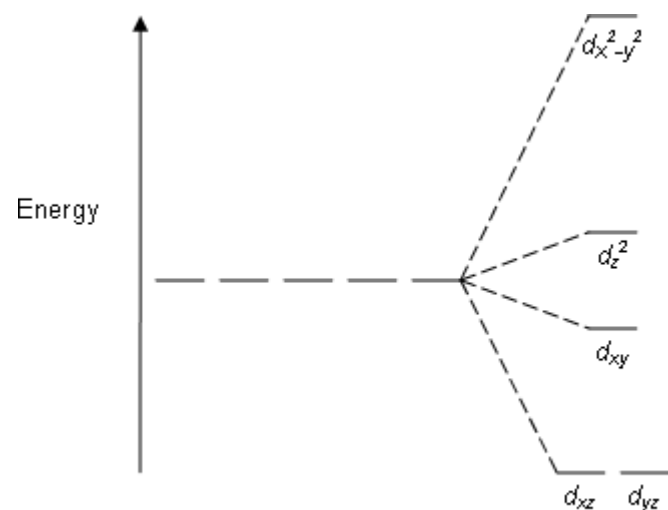
Np. pochłonięcie fotonu czerwonego → kolor zielony



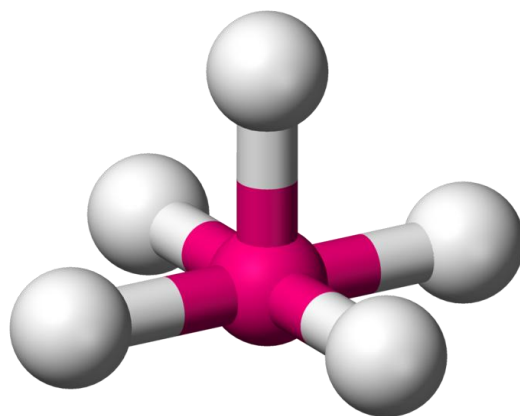
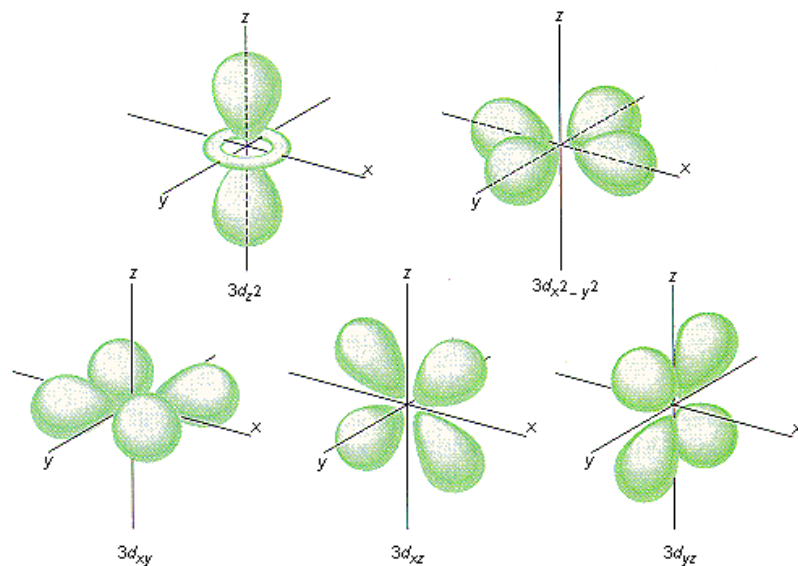


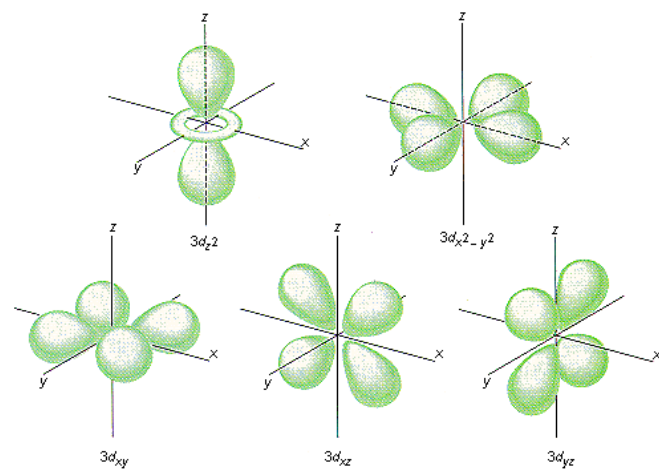
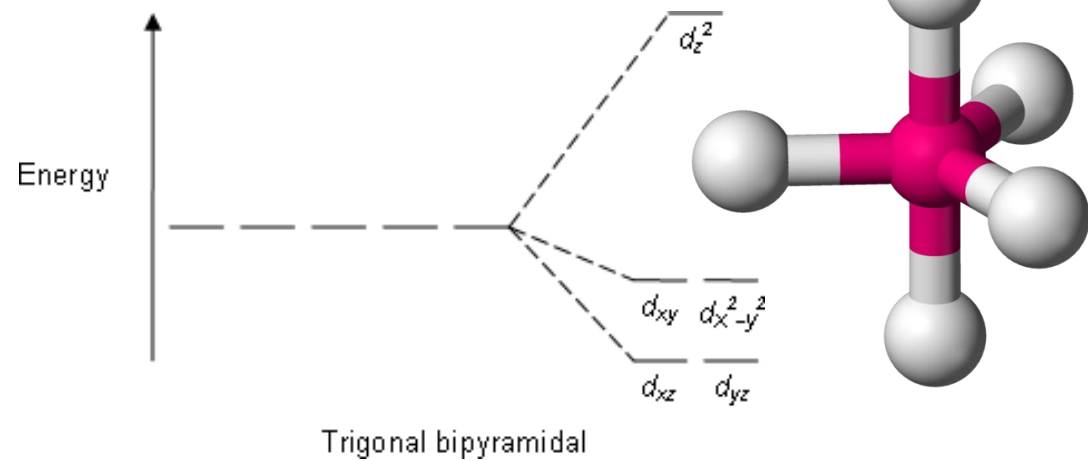
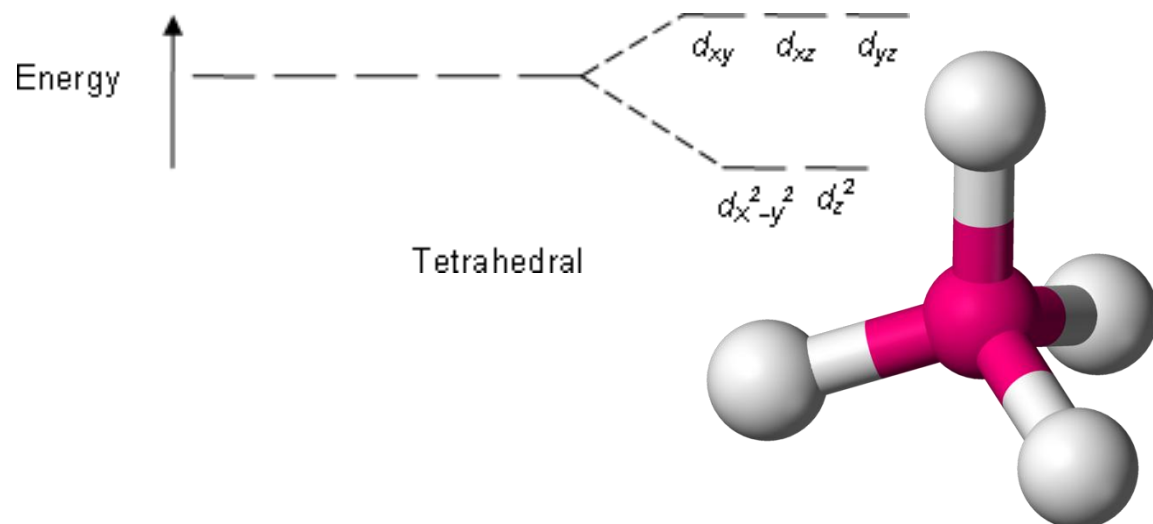


Square planar



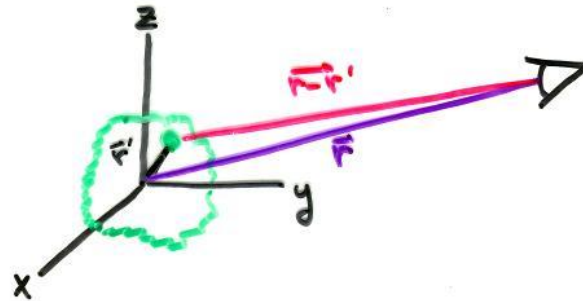
Square pyramidal





ROZWINIĘCIE MULTIPOLOWE

MULTIPOLE EXPANSION

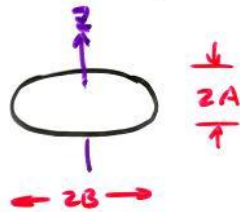


$$PE = GM \iiint \frac{d\vec{r}' \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$= GM \left[\underbrace{\frac{m}{r}}_{\text{monopole}} + \underbrace{\frac{\vec{p} \cdot \hat{r}}{r^2}}_{\text{dipole}} + \underbrace{\frac{\hat{r} \cdot \vec{Q} \cdot \hat{r}}{2r^3}}_{\text{quadrupole}} + \dots \right]$$

For gravitation, no + and - , so no dipole moment.

For an ellipsoidal central mass



$$Q_{zz} = \frac{2}{5} m (A^2 - B^2)$$

$$PE = \frac{GMm}{r} + \frac{GMm(B^2 - A^2)}{5r^3} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \dots$$

So

$$\langle PE \rangle = GMm \left[\langle r^{-1} \rangle + \frac{B^2 - A^2}{10} (3\cos^2\theta - 1) \langle r^{-3} \rangle + \dots \right]$$

Rozwinięcie potencjału rozkładu ładunków na
szereg momentów multipolowych
w układzie sferycznym

$$\frac{1}{\left| \vec{r} - \vec{\xi} \right|} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$r_<$ to mniejszy wektor z pary $\vec{r}, \vec{\xi}$.

$r_>$ to większy wektor z pary $\vec{r}, \vec{\xi}$.

Dla $\vec{r} > \vec{\xi}$ otrzymujemy:

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{r^{l+1}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \cdot \int \rho(\xi) \xi^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') d\tau$$

gdzie **momentem multipolowym** układu ładunków nazywamy wyrażenie

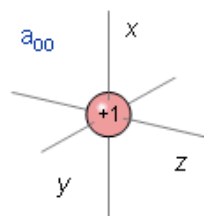
$$q_{lm} = \int_{\tau} \rho(\vec{\xi}) \xi^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') d\tau$$

Multipole najniższych rzędów

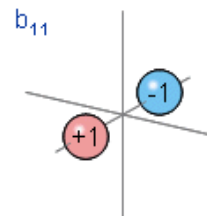
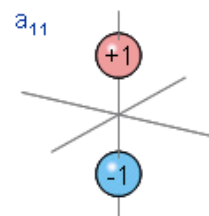
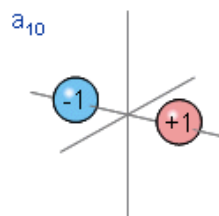
$l=0$	monopolowy	q_0
$l=1$	dipolowy	q_1
$l=2$	kwadrupolowy	q_2
$l=3$	oktupolowy	q_3
$l=4$	hexadekapolowy	q_4

Momenty multipolowe mówią o rozkładzie ładunków i odstępstwach tego rozkładu od symetrii sferycznej.

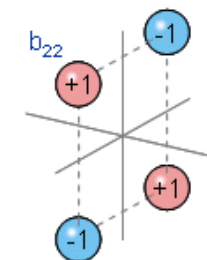
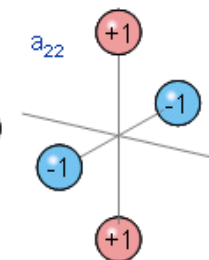
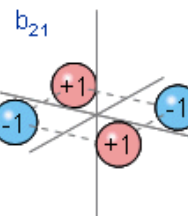
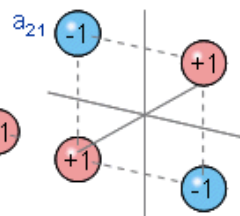
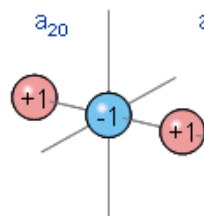
MONOPOLE



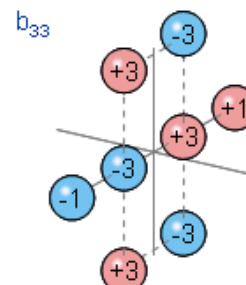
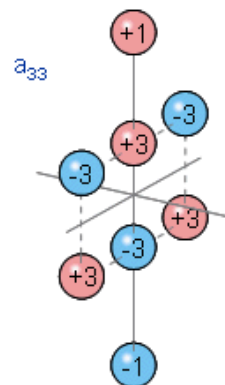
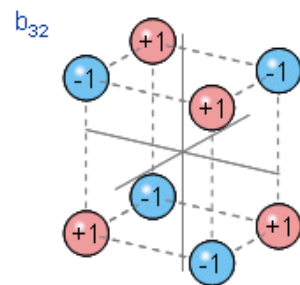
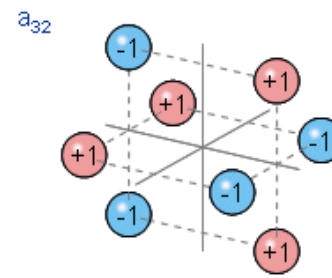
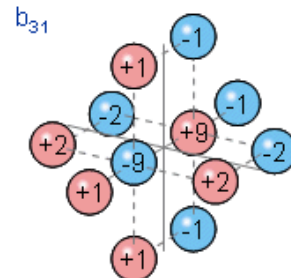
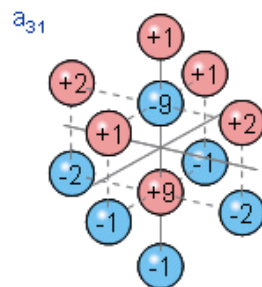
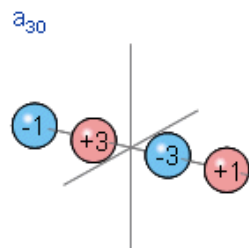
DIPOLE

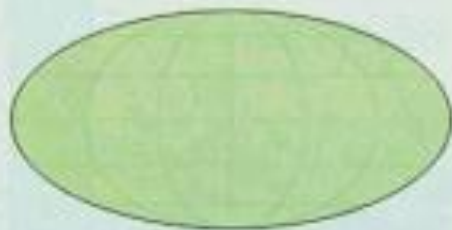


QUADRUPOLE

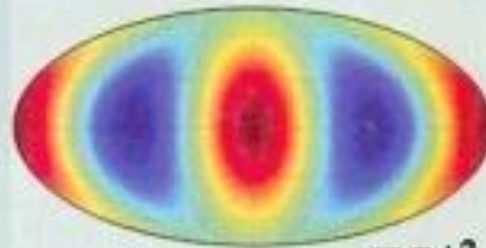


OCTAPOLE



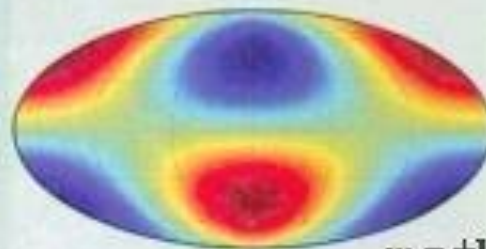


Monopole, $l = 0, m = 0 \uparrow$



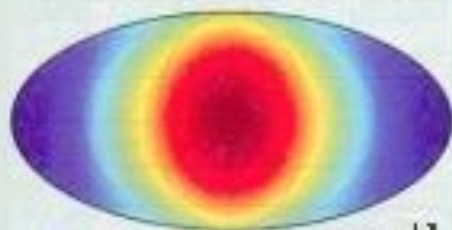
$m = +2$

Quadrupole, $l = 2 \rightarrow$

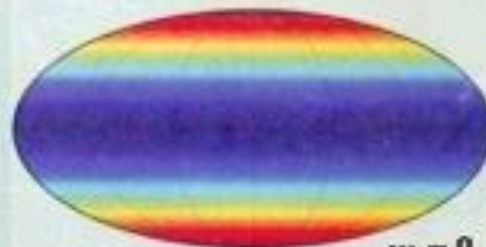


$m = +1$

Dipole, $l = 1 \downarrow$



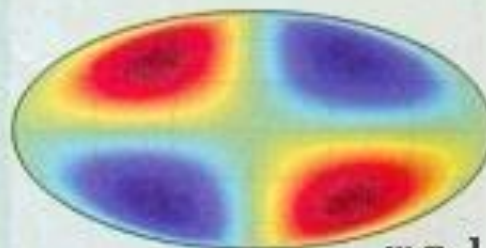
$m = +1$



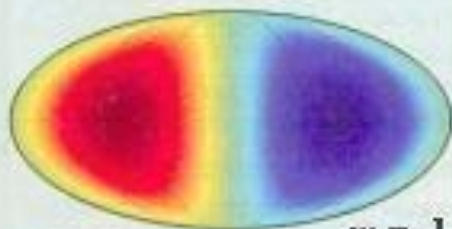
$m = 0$



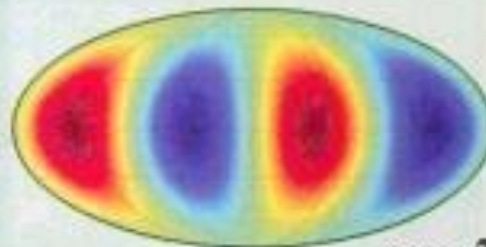
$m = 0$



$m = -1$



$m = -1$



$m = -2$

**Dobra teoria to
najbardziej praktyczna
rzecz.**

