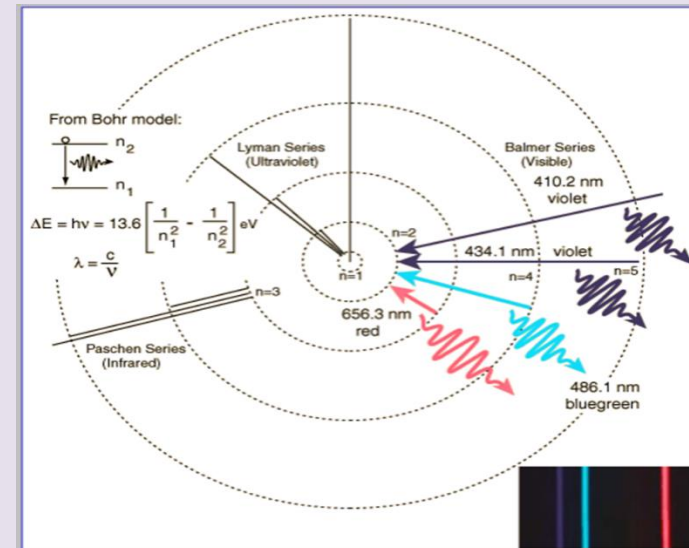


Лекція 8

Властивості багатоелектронних атомів. Терми атомів.

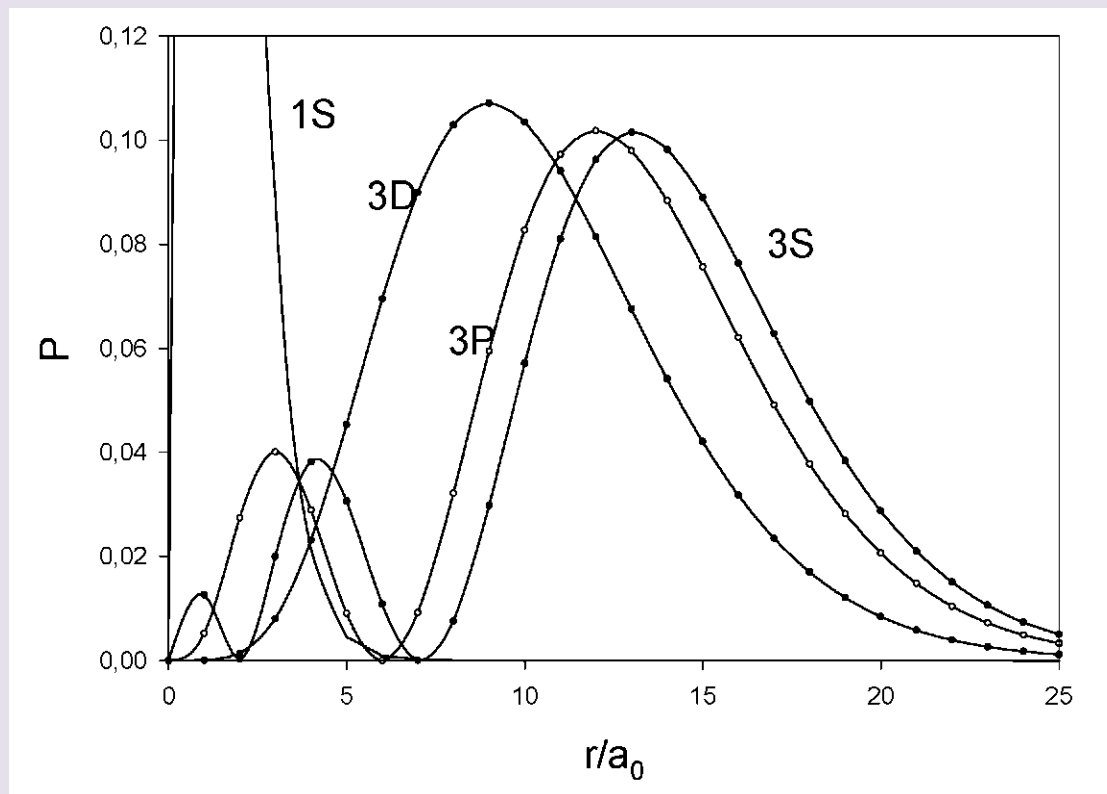
План

1. Потенціали іонізації атомів.
2. Квантові числа багатоелектронних атомів.
3. Терми атомів у наближенні спин-орбітальної взаємодії.
4. Властивості спектрів багатоелектронних атомів.



Ефект екранування

- Енергії ϵ_i залежать не тільки від головного квантового числа n і заряду ядра Z , але і від орбітального числа l . Наприклад, орбіталі $3s$, $3p$, $3d$ в багатоелектронних атомах мають різну енергію $\epsilon_{3d} > \epsilon_{3p} > \epsilon_s$.



Енергія орбіталей

Отже, в ряду 3s - 3p - 3d:

а) збільшується ефективність екранування;

б) зменшується енергія взаємодії електрону з ядром;

в) зростає енергія орбіталі.

Зниження енергії орбіталі зменшується із ростом головного квантового числа, тобто різниця енергій $\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{2s} > \varepsilon_{3p} - \varepsilon_{3s} > \varepsilon_{4p} - \varepsilon_{4s}$ і так далі.

Принцип побудови електронної оболонки багатоелектронного атома

– Заповнення АО електронами відбувається в порядку збільшення енергії орбіталей.

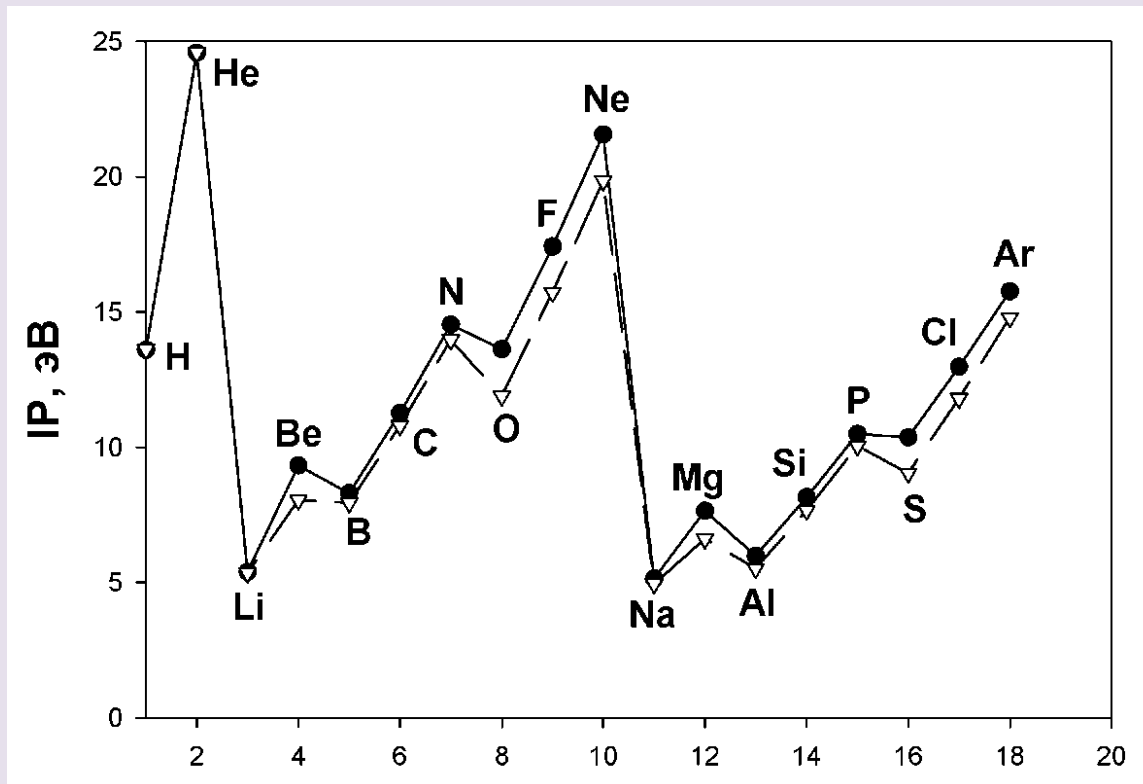
Виняток - атоми перехідних металів, де спочатку заповнюються більш високі s-орбіталі, а d-орбіталі залишаються вакантними.

– Виконується принцип Паулі.

– АО з однаковими n і l заповнюються так, щоб сумарний спін електронів був максимальним, тобто заповнюється максимальне число орбіталей з різними m (*правило Хунда*).

Потенціал іонізації (IP)

IP - мінімальна енергія, необхідна для видалення електрона з атома на $r = \infty$. При видаленні електрону з електронейтрального атома X говорять про перший потенціал іонізації.



Закономірності зміни IP

- В групі періодичної системи IP знижується зі збільшенням атомного номера, що зв'язано зі збільшенням розміру атома.
- В періоді IP зростає зліва направо, але є винятки. Наприклад, $IP(Be) > IP(B)$ або $IP(N) > IP(O)$. Що зв'язано з особливою стійкістю замкнутих оболонок ns^2 , а також стійкістю конфігурацій з максимальною мультиплетністю ns^2np^3 , що відповідає правилу Хунда.

Квантові числа багатоелектронного атома

- При сильній міжелектронній взаємодії доцільно говорити лише про повний орбітальний і спіновий момент сукупності електронів. Для них справедливі вирази:

$$|\bar{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}, \quad |\bar{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}.$$

- *де L і S - відповідно повне орбітальне і повне спінове квантові числа.*

Визначення L, S

L визначається через значення l окремих електронів.

Замкнуті електронні оболонки s^2, p^6, d^{10} мають $L = 0$.

Повне орбітальне квантове число розраховують враховуючи електрони тільки незаповнених оболонок.

Для двох електронів з орбітальними квантовими числами l_1 і l_2 ($l_1 > l_2$) квантове число L приймає значення:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 - l_2 + 1), (l_1 - l_2),$$

всього $2l_2 + 1$ значення. Наприклад, для атома Карбону $1s^2 2s^2 p^2$ $l_1 = l_2 = 1$ (два р-електрони) $L = 0, 1, 2$.

Стани з різними L позначають таким чином:

$$L \quad 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5$$

позначення $S \ P \ D \ F \ G \ H$

Повне квантове число S знаходять за тими ж правилами.

Проекції повного орбітального M_L і повного спінового M_S моментів

Всього $2L+1$ значень

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L + 1, -L,$$

Всього $2S + 1$ значень

$$M_S = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S,$$

Величина $2S + 1$ визначає мультиплетність стану:

S	$2S + 1$	стан
0	1	синглет
1/2	2	дублет
1	3	триплет
3/2	4	квартет і т.д.

Спін-орбітальна взаємодія

- Взаємодія магнітних полів, обумовлених орбітальним рухом електрону і його спіном, називається *спін-орбітальною взаємодією*.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad |\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}.$$

J - квантове число повного кутового моменту атома, що приймає позитивні цілі або напівцілі значення:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| + 1, |L - S|.$$

- При $L > S$ число можливих значень рівне $J = 2S + 1$, при $L < S$, $J = 2L + 1$.

Проекція повного моменту на вісь Z :

$$M_J = J, J-1, \dots, -J + 1, -J, \text{ всього } 2J + 1 \text{ значень.}$$

Терми атомів у наближенні спін-орбітальної взаємодії

Визначений енергетичний стан атома називається *атомним термом* і позначається $^{2s+1}L_J$

Порядок розміщення термів згідно правил Хунда:

- Терм основного стану завжди має найвище значення спінової мультиплетності.
- Якщо декілька термів мають однакову мультиплетність, то найстабільнішим буде той, який має максимальне L .
- Для конфігурацій, заповнених менше ніж наполовину, найстабільнішим є терм з мінімальним значенням J і навпаки.

Визначення терма найстійкішого стану

- Написати електронну конфігурацію атома;
 - Розподілити електрони в частково заповненій оболонці так, щоб
 - отримати максимальну мультиплетність атома;
 - заповнити комірки з максимальним значенням квантового числа m ;
- За сумою одноразово заповнених комірок визначити L ;
- Розрахувати сумарний спіні $2S + 1$;
 - Розрахувати $L - S$ для оболонок, заповнених менше ніж наполовину, або $L + S$ - для інших випадків.

Приклади

Атом Карбону (p -оболонка) - $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, $2S + 1 = 3$.

Можливі значення $M_L = l + 0$; $l - l$; $0 - l$, тобто $L = 1$ (P -стан).

Відповідно до третього правила Хунда $J_{min} = S - L = 0$.

Отже, найстійкіший стан атома Карбону P_0 .

Атом	Конфігурація	L	S	J	Терм
Mg	... $3s^2$	0	0	0	1S_0
P	... $3p^3$	0	$3/2$	$3/2$	$^4S_{3/2}$
S	... $3p^4$	1	1	2	3P_2
Cl	... $3p^5$	1	$1/2$	$3/2$	$^2P_{3/2}$
Ti	... $4s^2 3d^2$	3	1	2	3F_2

Властивості спектрів багатоелектронних атомів

в багатоелектронному атомі перехід з електронного рівня i , з ψ_i на рівень k з функцією ψ_k дозволений, якщо відмінний від нуля інтеграл:

$$\vec{D}_{ki} = \langle \Psi_k | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | \Psi_i \rangle,$$

Розрахунки D_{ki} показують, що для багатоелектронного атома виконуються правила відбору:

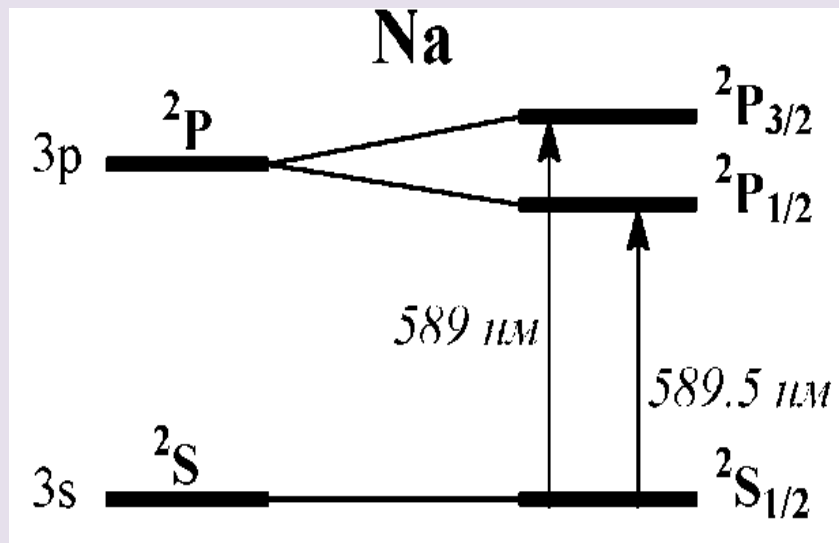
- $\Delta S = 0$ (закон збереження мультиплетності).
- $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$, при цьому перехід із стану з $L = 0$ в стан з $L = 0$ заборонений. Відповідно, $J = 0 \rightarrow J = 0$ - також заборонений перехід.
- В зовнішньому полі енергія рівня залежить від M_J . Правила відбору доповнюються співвідношенням $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Дублетна структура спектрів лужних металів

Причиною дублетної структури спектрів атомів лужних металів є спін-орбітальна взаємодія, що розщеплює кожен рівень з

$L = 1$ і $S = 1/2$ на два рівні з $J = 1/2$ і $3/2$,

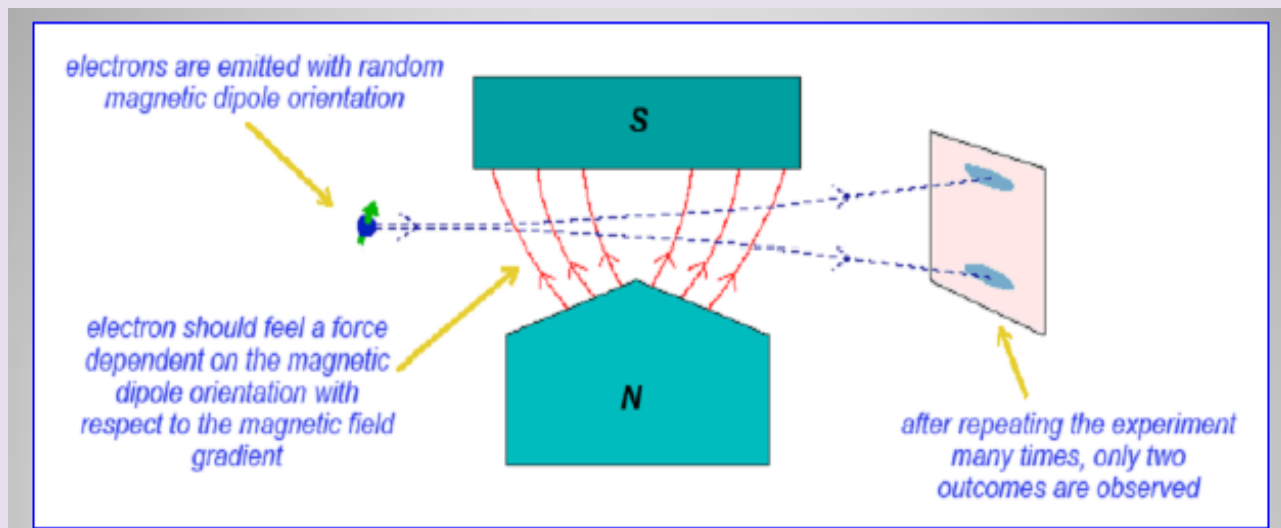
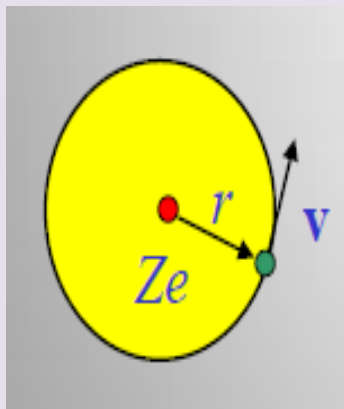
тоді як s-рівні з $L = 0$ не зв'язані спін-орбітальною взаємодією.



Спін електрона

Досліди, що підтвердили існування спіна:

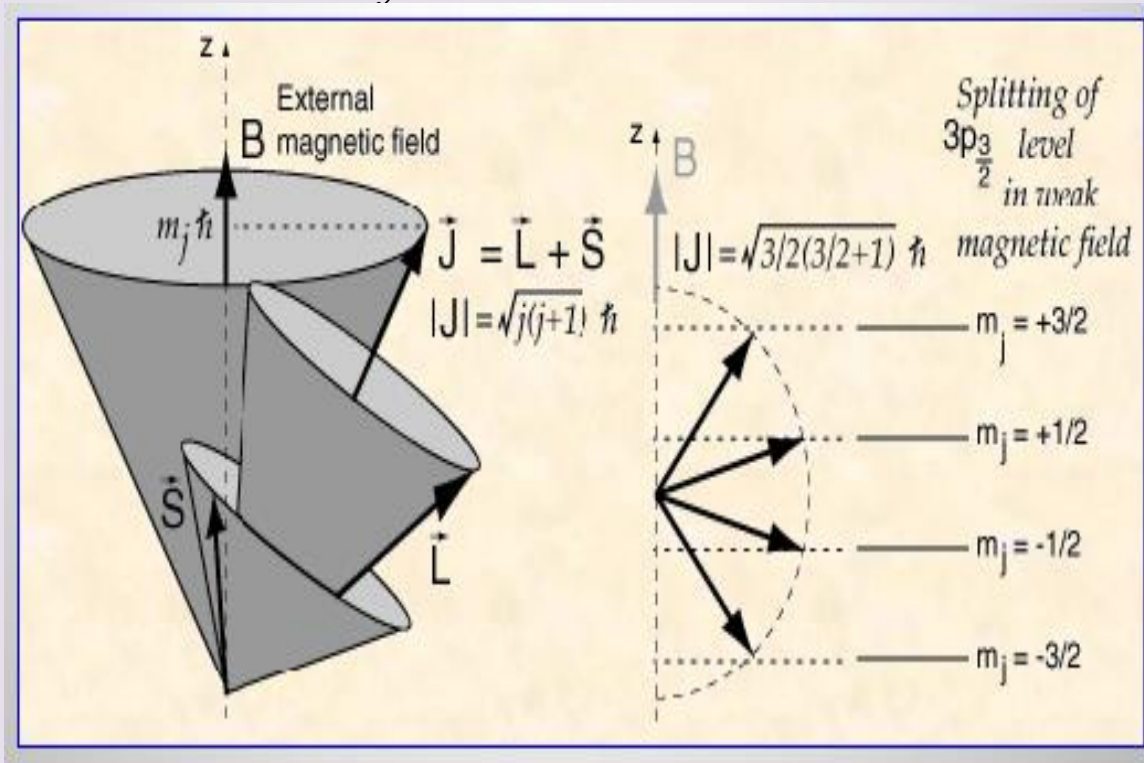
1. У 1922 р. Штерн і Герлах пропускали пучок атомів Н через сильно неоднорідне магнітне поле, пучок розділився на два (в s-стані $l=0$, $m=0$).



2. Спектр ліній атомів металів, що мають 1 e виявляються складнішими, ніж це впливає з теорії руху електрону в полі відцентрових сил.

Ефект Зеемана

Розщеплення енергетичних рівнів атома в зовнішньому магнітному полі:

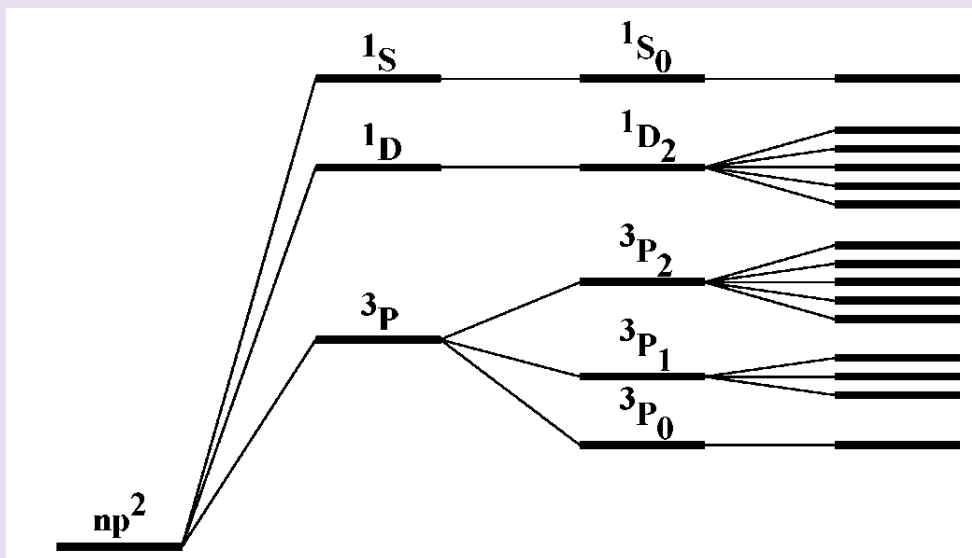


$$\Delta E = -\langle \Psi | \mathbf{p}_m^z \cdot \mathbf{H} | \Psi \rangle$$

$$N = 2J + 1$$

Вектор повного моменту J взаємодіє з вектором напруженості зовнішнього магнітного поля B , або підсилює, або ослаблює його

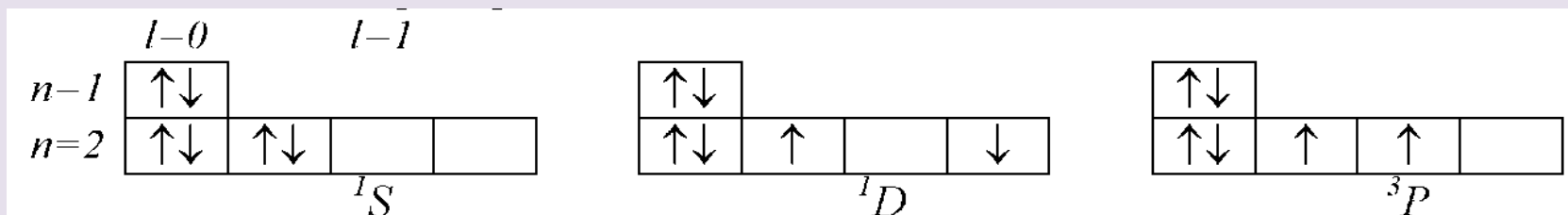
Схема зняття виродження електронних станів багатоелектронного атома



Ефект
екранування

Спін-орбітальна
взаємодія

Ефект
Зеемана



- Якщо у системі реалізується декілька різних станів, в яких вона має одну енергію, то про такі стани говорять, що вони *вироджені*. Число станів, що відповідає даному значенню енергії, називається *кратністю* виродження. Так, стан електрона у гідрогеноподібному атомі описується 4 квантовими числами: n , l , m і s . Енергія електрона залежить лише від головного квантового числа n . Тому має місце виродженість за l , m , s . Кратність виродження

$$g = 2n^2$$

- У багатоелектронних атомах енергія електрона залежить не тільки від n , але і від l . Тому кратність виродженості іноді зберігається лише за s і рівна

$$g = 2s + 1.$$

- Виродженість завжди пов'язана з симетрією системи.

Дякую за увагу !

