

## Практичне заняття

**Тема 4.** Енергія атомних орбіталей. Спектри атомів. Атомні терми.

### План

1. Вступ. Історія виникнення сучасної моделі атома за Бором.
2. Поняття про спектральні лінії та серії для атома Гідрогену.
3. Енергія атомних орбіталей.
4. Властивості багатоелектронних атомів. Атомні терми.
5. Приклади практичного застосування.

### Література

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. - 476 с.
2. Стрижак П.Є. Квантова хімія: Підр. Для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. -458 с.
3. Курта С.А. Будова речовини: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. - 162 с.
4. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.

### Вступ

У 1890 р. шведський учений Ю. Рідберг встановив взаємозв'язок між різними серіями випромінювання, що спостерігалися. Його ідеї розвинув швейцарський фізик В. Рітц . Він вивів комбінаційний принцип Рідберга - Рітца, згідно з яким хвильові числа спектральних ліній можна представити у вигляді характерних для атомів даного елемента величин , званих термами . В оптичній спектроскопії часто застосовують термін « спектральний терм » , маючи на увазі під цим

значення  $T = - E/2\pi\hbar c$  , розраховане для атомів від кордону іонізації і виражається в  $\text{см}^{-1}$  .

Вводячи позначення:

$$T(m)=R/m^2, T(n)=R/n^2$$

рівняння що описують спектральні лінії атомів водню, можна узагальнити у вигляді різниці двох функцій цілих чисел :

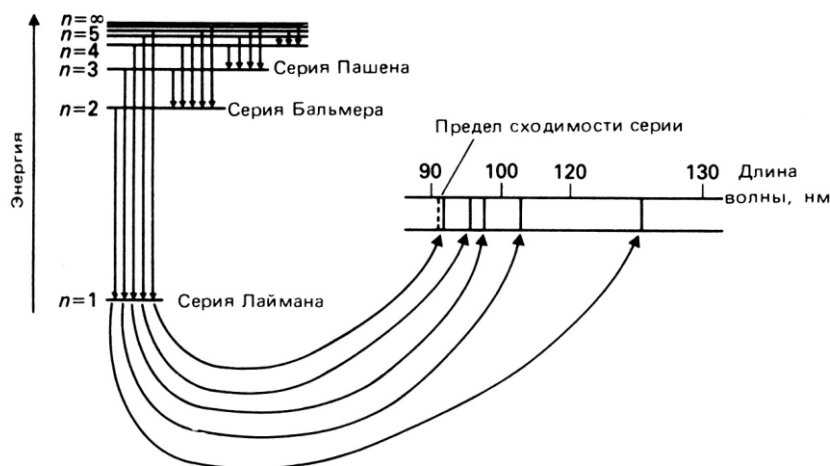
$$\nu = T ( m ) - T ( n )$$

Таким чином , для атома водню вся система термів виходить з однієї загальної формули :

$$T=R/n^2 (n=1, 2, \dots)$$

Пізніше датський фізик Н. Бор пов'язав значення чисел  $n$  в цих рівняннях з « Квантовими числами » ( порядковими номерами) енергетичних рівнів електрона в атомі водню . Коли цей електрон знаходиться в своєму основному стані , його квантове число  $n = 1$  . Кожна лінія серії Лаймана відповідає поверненню порушеної електрона з одного з вищих енергетичних рівнів в основний стан. Серія Бальмера відповідає поверненню електронів з різних високо розташованих енергетичних рівнів у перший збуджений стан ( на рівень з квантовим числом  $n = 2$ ). Серія Пашена відповідає поверненню електронів на рівень з квантовим числом  $n = 3$  (другий збуджений стан ) .

Звернемо увагу на те , що лінії кожної серії по мірі зменшення довжини хвилі поступово наближаються до деякого межі . Довжина хвилі такої межі збіжності для кожної серії



Відповідність між електронними переходами і спектральними лініями атомарного водню. Визначається відповідною пунктирною лінією на малюнках. У міру збільшення квантового числа енергетичні рівні електрона в атомі водню все більше згущуються , наближаючись до деякого межі . Межі збіжності спектральних серій відповідають переходам електронів , що знаходяться на цих найвищих енергетичних рівнях.

З іншими елементами все було не так просто. Незважаючи на те , що комбінаційний принцип мав універсальне значення , розділити спектри випускання на серії вдавалося тільки для лужних і лужноземельних металів. Спектри інших елементів , наприклад , заліза , не піддавалися простому опису.

До початку ХХ століття був накопичений величезний спектроскопічний матеріал. Однак описати його в рамках єдиної теорії ще не було можливим. Першочерговою проблемою залишалося питання про те , як повинен бути влаштований атом , щоб його будова пояснювало реально спостережуваний лінійний характер спектрів випускання .

Після того , як в 1897 р. Джозеф Томсон відкрив електрон , висувалися різні гіпотези , покликані пояснити будову атома. Найбільшу популярності набула модель Томсона , яку охрестили моделлю «Сливового пудингу». Ця гіпотеза дозволяла правильно оцінити розміри атома , але не могла пояснити лінійчатий характер оптичних спектрів . Ханс Гейгер і Ернест Марсден були студентами Резерфорда . У 1910 - 1911 рр.. вони проводили експерименти , в яких бомбардували тонкі листки золотої фольги пучком  $\alpha$  - частинок. Одні  $\alpha$  - частинки проходили початковий напрямком . На загальний подив , приблизно 1 з 20 000 часток відхилялася назад (лінія С). Згідно з припущенням Резерфорда , частинки зазнають зіткнення з серцевиною атома – його ядром. Це спостереження змусило Резерфорда висунути нову модель будови атома. В результаті

проведених дослідів Резерфорд прийшов до висновку, що майже вся маса атома сконцентрована в малому позитивно зарядженому ядрі. Цим відкриттям були закладені основи сучасних уявлень про будову атома. Необхідно відзначити, що формула Резерфорда справедлива не тільки в класичній, а й у квантовій теоріях.

На підставі результатів цього досвіду Е. Резерфорд зробив такі висновки:

- 1 . У центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро ;
- 2 . Практично вся маса атома зосереджена в ядрі ;
- 3 . Розміри ядра дуже малі в порівнянні з розмірами самого атома.

Після цього Резерфорд передбачив існування протона і показав , що його маса більш ніж в 1800 разів повинна перевищувати масу електрона. У 1911 р. в результаті аналізу результатів свого досвіду Е. Резерфорд запропонував свою знамениту планетарну модель будови атома. Згідно цієї моделі будова атома можна уподібнити будовою Сонячної системи. У центрі атома знаходиться мале за розмірами позитивне ядро , в якому зосереджена практично вся маса атома. Навколо ядра по кругових орбітах на досить великій відстані обертаються негативно заряджені електрони. Атом в цілому електрично нейтральний , оскільки сумарний заряд електронів компенсує позитивний заряд атомного ядра.

### **Модель будови атома по Н. Бору**

У 1913 р. Н. Бор застосував ідею квантування енергії до теорії будови атома , планетарна модель якого є наслідком з результатів дослідів Е. Резерфорда . Розгляд такого руху на основі класичних уявлень призводило до парадоксального результату – неможливості стабільного існування атомів, оскільки згідно з класичною електродинаміки , електрон не може стійко рухатися по орбіті, оскільки обертовий електричний заряд повинен випромінювати електромагнітні хвилі і , отже , втрачати енергію. Отже, радіус його орбіти повинен зменшуватися , і за час порядку  $10^{-8}$  с., електрон повинен впасти на ядро. Це означало, що закони класичної фізики не застосовуються до руху електронів в атомі, тому що атоми існують і надзвичайно стійкі. Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював у вигляді постулатів :

*Перший постулат Бора .*

Електрон в атомі може знаходитися тільки в стаціонарних чи квантових станах з дискретними значеннями енергії  $E_n$  , в яких атом не випромінює енергії. Для стаціонарних станів момент кількості руху електрона дорівнює цілому кратному постійної Планка :

$$M = n\hbar = n ( h/2\pi )$$

*2 - ий постулат Бора .*

При переході з одного стаціонарного стану в інший атом випускає або поглинає квант енергії , частота якого визначається співвідношенням :

$$E_n - E_m = h\nu = \hbar\omega$$

Для пояснення стійкості атомів Н. Бор припустив , що з усіх орбіт , що допускаються класичної механікою для руху електрона в електричному полі атомного ядра, реально здійснюються лише ті , які задовольняють певним умовам квантування . В атомі існують (як в осциляторі ) дискретні рівні енергії. Ці рівні підпорядковуються певній закономірності , виведеної Бором на основі комбінації законів механіки Ньютона з умовами квантування , вимагають , щоб величина дії для класичної орбіти була цілим кратним постійної Планка. Бор постулював , що , перебуваючи на певному рівні енергії (тобто здійснюючи допустиме умовами квантування орбітальний рух ) , електрон не випромінює світлових хвиль. Випромінювання відбувається лише при переході електрона

з однієї орбіти на іншу, тобто з одного рівня енергії  $E_n$ , на інший з меншою енергією  $E_m$ , при цьому народжується квант світла з енергією, рівною різниці енергій рівнів, між якими здійснюється перехід. Н. Бор застосував свою теорію для пояснення будови самого атома водню. Він показав, що швидкість  $v$ , отже, кінетична енергія електрона обернено пропорційна номеру борівської орбіти

$$v = \omega / \hbar = e^2 Z / n \hbar$$

При цьому радіус дозволеної стаціонарної орбіти виявився прямопропорційний  $n^2$ :

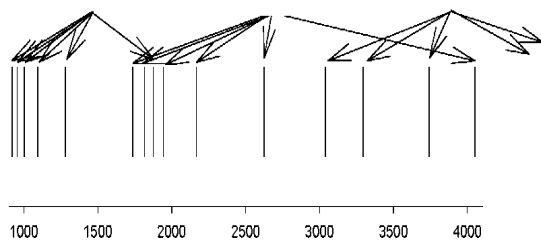
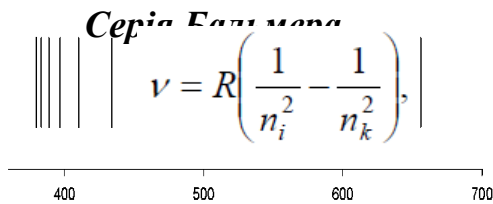
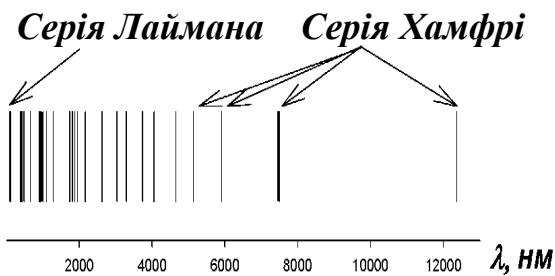
$$r = \hbar^2 n^2 / m_0 e^2 Z$$

Енергія електрона може бути описана виразом:

$$E = m_0 e^4 Z^2 / \hbar^2 n^2$$

Н. Бор отримав правильну формулу для частот спектральних ліній атома Н, що охоплює сукупність відкритих раніше емпіричних формул.

## 2. Поняття про спектральні серії



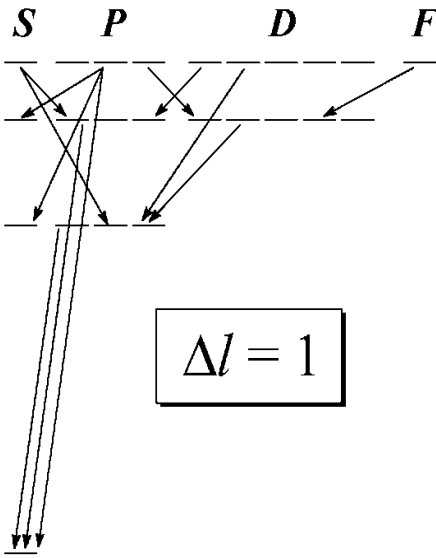
Поглинання і випромінювання світла, відповідно, і спектральні переходи атома підпорядковуються правилу частот Бора. Враховуючи вираз для енергії АО, отримаємо, що частота кванту **поглинутого** світла в результаті переходу із стану з головним квантовим числом  $n_i$ , в більш високоенергетичний стан з головним квантовим числом  $n_k$  визначається співвідношенням:

$$h\nu = \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$

І навпаки, збуджений Гідрогенподібний атом, в якому електрон знаходиться у високоенергетичному стані дезактивується, переходить в стійкіший стан. Частота кванту світла, що **випромінюється** визначається за наведеним вище співвідношенням.

В спектроскопії добре вивчений спектр випромінювання атомарного Гідрогену. Він складається із декількох **спектральних серій**, хвильові числа яких визначаються формулою:

$R$  - постійна Рідберга (введена шведським фізиком Й.Р. Рідбергом в 1890 р.),



$n_i$  і  $n_k$  – цілі числа. Як бачимо із порівняння двох останніх рівнянь, квантова механіка пояснює закономірності спектру випромінювання атома Гідрогену, розкриває фізичний зміст чисел  $n_i$ ,  $n_k$  і постійної Рідберга:

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3},$$

$c$  - швидкість світла у вакуумі.

Для кожної спектральної серії  $n_i$  постійне, а числа, що визначають верхні рівні,  $n_k = n_i + 1, n_i + 2, \dots$ . Так, для  $n_i = 1$  і  $n_k = 2, 3, \dots$  виходить серія Лаймана, частоти ліній якої лежать в далекій УФ-області; при  $n_i = 2$  і  $n_k = 3, 4, \dots$  отримують серію Бальмера, її лінії лежать у видимій і ближній УФ областях; при  $n_i = 3$  і  $n_k = 4, 5, \dots$  - серія Пашена, розміщена в ІЧ-області. В далекій ІЧ-області лежать серії Брекета ( $n_i = 4$ ), Пфунда ( $n_i = 5$ ) і Хамфрі ( $n_i = 6$ ). Формула для спектральних серій Гідрогенподібних атомів відрізняється від наведеної вище коефіцієнтом  $Z^2$ , як це і впливає із результатів квантово-механічного опису.

Спектри атомів характеризуються не тільки значеннями квантів світла, що поглинаються або випромінюються, але і ймовірностями цих процесів, що відображається інтенсивністю свічення чи поглинання світла.

### Основні формули

1. Момент імпульсу електрона на стаціонарній орбіті

$$m v_n r_n = n \hbar, n = 1, 2, \dots,$$

**Серія Пашена Серія Брекета Серія Пфунда**

де  $m$  - маса електрона;  $v_n$  - швидкість електрона на  $n$ -й стаціонарній орбіті;  $r_n$  - радіус електрона на  $n$ -й стаціонарній орбіті;  $n$  - головне квантове число;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  - стала Планка.

2. Енергія фотона, що випромінюється атомом водню при переході з одного стаціонарного стану в інший

$$\mathcal{E} = \hbar \omega = E_k - E_n,$$

де  $\omega$  - циклічна (колова) частота випромінювання;  $k$  і  $n$  – головні квантові числа стаціонарних станів, між якими відбувається перехід ( $k > n$ ).

3. Радіуси стаціонарних орбіт електрона в атомі водню

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} \cdot n^2, n = 1, 2, \dots,$$

де  $\epsilon_0$  – електрична стала;  $e$  – величина заряду електрона.

4. Енергія атома водню в  $n$ -ому стаціонарному стані

$$E_n = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

5. Узагальнена формула Бальмера

$$\nu = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

де  $\nu$  - частоти спектральних ліній атома водню;

$R$  ( $R = \frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3}$ ) - стала Рідберга;

$k$  ( $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) – головне квантове число, яке визначає серію, до якої належить спектральна лінія (номер енергетичного рівня, на який відбувається перехід електрона)

$k = 1$  – серія Лаймана;

$k = 2$  – серія Бальмера;

$k = 3$  – серія Пашена;

$k = 4$  – серія Брекета;

$k = 5$  – серія Пфунда;

$k = 6$  – серія Хемфрі;

$n$  ( $n = k+1, k=2, \dots, \infty$ ) – головне квантове число, що відповідає енергетичному рівню, з якого відбувається перехід електрона.

**Задача .** Електрон в атомі Н перейшов з 4 енергетичного рівня на 2. Визначити енергію випущеного при цьому фотона.

Дано:

$$n_1 = 2$$

$$n_2 = 4$$

$$\varepsilon - ?$$

Розв'язування

Для визначення енергії фотона скористаємося серіальною формулою для воднево подібних систем

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі фотона;  $R$  – постійна Рідберга;  $Z=1$  – заряд ядра;  $n_1 = 2$  - номер орбіти, на яку перейшов електрон;  $n_2 = 4$  - номер орбіти, з якої перейшов електрон. Енергія фотона виражається формулою

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = R' Z^2 hc \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2)$$

Так як величина  $E_i = R' hc = 13,6 eV$  є енергія іонізації  $\varepsilon_i$  атома водню, то

$$\varepsilon = \varepsilon_i Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3)$$

Здійснивши розрахунки за формулою (3), отримаємо

$$\varepsilon = 13,6 \cdot 1^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) eV = 2,55 eV$$

Відповідь:  $\varepsilon = 2,55 eV$ .

- Атом Н випромінює фотон з довжиною хвилі  $\lambda = 0,121 \text{ мкм}$ . Визначити, на скільки при цьому змінилась кінетична енергія електрона. **(10,2 eV)**
- Визначити найменшу  $\lambda_{min}$  і найбільшу  $\lambda_{max}$  довжини хвиль спектральних ліній водню у видимій області спектру. **(0,365 мкм; 0,656 мкм)**
- Знайти перший потенціал збудження  $U_I$  атома водню. **(10,2 В)**

- Атом водню, що перебуває у збудженому стані, може, повертаючись в основний стан, випромінити  $N = 6$  ліній. Визначити номер  $n$  збудженого стану. (4)
- Збуджений атом водню при переході в основний стан випустив послідовно два кванти світла з довжинами хвиль  $\lambda_1 = 4,0510$  мкм і  $\lambda_2 = 0,09725$  мкм. Визначити енергію  $E_n$  початкового стану атома і відповідне йому квантове число  $n$ . (-0,54 eB,  $n=5$ )
- Двом лініям серії Бальмера атома водню відповідають довжини хвиль  $\lambda_1 = 0,6562$  мкм і  $\lambda_2 = 0,4340$  мкм. Визначити, якій серії належить спектральна лінія, хвильове число  $\nu = 1/\lambda$  якої дорівнює різниці хвильових чисел цих ліній. (серії Пашена)

### 3. Визначення атомних термів

Таблиця

#### Терми нееквівалентних електронів

Електронна конфігурація	Терми
ss	$^1S, ^3S$
sp	$^1P, ^3P$
sd	$^1D, ^3D$
pp	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
pd	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
dd	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
sss	$^2S, ^2S, ^2S$
ssp	$^2P, ^2P, ^4P$
ssd	$^2D, ^2D, ^4D$
spp	$^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$
spd	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$
ppp	$^2S(2), ^2P(6), ^2D(4), ^2F(2), ^4S(1), ^4P(8), ^4D(2), ^4F(1)$
ppd	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(4), ^2G(2), ^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(2), ^4G(1)$
pdf	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(6), ^2G(6), ^2H(4), ^2J(2), ^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(3), ^4G(3), ^4H(2), ^4J(1)$

Таблиця

#### Терми еквівалентних електронів

Електронна конфігурація	Терми
$s^2$	$^1S$
$p^2$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$p^4$	$^2P$
$p^5$	$^1S$
$p^6$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^2$	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4$	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, G_2, ^1J, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^2H, ^5D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2J, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G$

Якщо компоненти мультиплетного терма енергетично розташовуються в такому ж порядку, як значення  $J$ , тобто найнижчому компоненту відповідає

найменше значення  $J$ , то терм називається *правильним* або *нормальним*. В іншому випадку терм називається *оберненим*. Правило: *мультиплети, утворені еквівалентними електронами, є правильними, якщо заповнено менше половини оболонки, і оберненими, якщо заповнено більше половини оболонки.*

Приклад 1. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Cs.



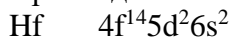
$$L=0$$

$$S=1/2$$

$$J=L+S=1/2$$

$${}^2S_{1/2}$$

Приклад 2. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Hf



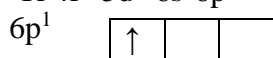
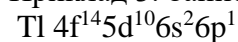
$$L=5$$

$$S=1/2 + 1/2 = 1$$

$$J = 4$$

$${}^3H_4$$

Приклад 3. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Tl.



$$L = 1$$

$$S = 1/2$$

$$J = L - S = 1 - 1/2 = 1/2$$

$${}^2P_{1/2}$$

#### Завдання

1. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Fe.
2. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Ni.
3. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Ta.
4. Записати електронну конфігурацію і терм для атом Re, Ru.
5. Записати електронну конфігурацію і терм для атома Rh, Bi.
6. Записати електронну конфігурацію і терм для атома La.
7. Записати електронну конфігурацію і терм для Pt.

**Задача.** Визначити довжину хвилі  $\lambda$  і енергію  $\varepsilon$  фотона  $K_{\alpha}$ -лінії рентгенівського спектра, що випромінюється вольфрамом при бомбардуванні його швидкими електронами.

#### Розв'язування

При бомбардуванні вольфраму швидкими електронами виникає рентгенівське випромінювання, яке має лінійчатий спектр.

Швидкі електрони, проникаючи всередину електронної оболонки атома, вибивають електрони, які належать електронним шарам.

Найближчий до ядра електронний шар ( $K$ -шар) містить два електрони. Якщо один з цих електронів вибивається за межі атома, то на звільнене місце переходить електрон із вищих шарів ( $L, M, N$ ).



При цьому виникає відповідна лінія  $K$ -серії. При переході електрона з  $L$ -шару на  $K$ -шар випромінюється найбільш інтенсивна  $K_{\alpha}$ -лінія рентгенівського спектра.

Довжина хвилі цієї лінії визначається за законом Мозлі:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R(Z-1)^2, \quad (1)$$

де  $R = 1,1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  – постійна Рідберга;  $Z$  – атомний номер елемента.

З формули (1)

$$\lambda = \frac{4}{3R(Z-1)^2}. \quad (2)$$

Провівши обчислення за формулою (2), отримаємо

$$\lambda = 2,28 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 22,8 \text{ нм}.$$

Знаючи довжину хвилі, визначимо енергію фотона за формулою

$$\varepsilon = \frac{2\pi \cdot \hbar c}{\lambda}, \quad (3)$$

де  $\hbar = h/2\pi$  - постійна Планка,  $c$  - швидкість світла у вакуумі.

Виконаємо розрахунки за формулою (3):  $\varepsilon = 54,4 \text{ кеВ}$ .

Відповідь:  $\lambda = 2,28 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 22,8 \text{ нм}$ ;  $\varepsilon = 54,4 \text{ кеВ}$ .