

КВАНТОВАЯ И ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

РАЗДЕЛ

АТОМ.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Абрик Ибрагимович Валишев, к.ф. - м.н., профессор
? Марлен Еновкович Топчиян, д.ф. - м.н., профессор

ЛЕКЦИЯ 18.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

А.И. Валишев волновых функций

ФОРМУЛИРОВКА БОРА.

Формулировка Бора

Бор. Последовательность, свойства элементов связаны с зарядом ядра (не массой)

Свойства атома определяются структурой внешней электронной оболочки (оптическими электронами)

Построение электронной оболочки по Бору.

✓ **Каждый следующий электрон присоединяется согласно принципу Паули.**

Максимальное число электронов с заданными n, l в подоболочке:

$$N_{n,l} = 2(2l + 1); \quad s(e^-) \rightarrow 2, \quad p(e^-) \rightarrow 6, \quad d(e^-) \rightarrow 10, \dots$$

При заданном n в оболочке = $2n^2$:

$$K - 2e^-, \quad L - 8e^-, \quad M - 18e^-, \quad N - 32e^-$$

Формулировка Бора

В чисто кулоновском поле энергия электронного уровня зависит только от главного квантового числа $n \sim -1/n^2$

$$E_n = -\frac{Zme^4}{2\hbar^2 n^2}$$

Заполнение оболочек происходит **не** последовательно! в порядке нарастания n . Следующая оболочка с большим n начинает заполняться до полного насыщения предыдущей оболочки. Проявляется зависимость энергии от квантового числа l .

Качественная модель. Потенциальная энергия взаимодействия 2-х электронов положительна.

Добавка к кулоновской энергии электрона в поле ядра зависит от формы орбиты – от квантового числа l .

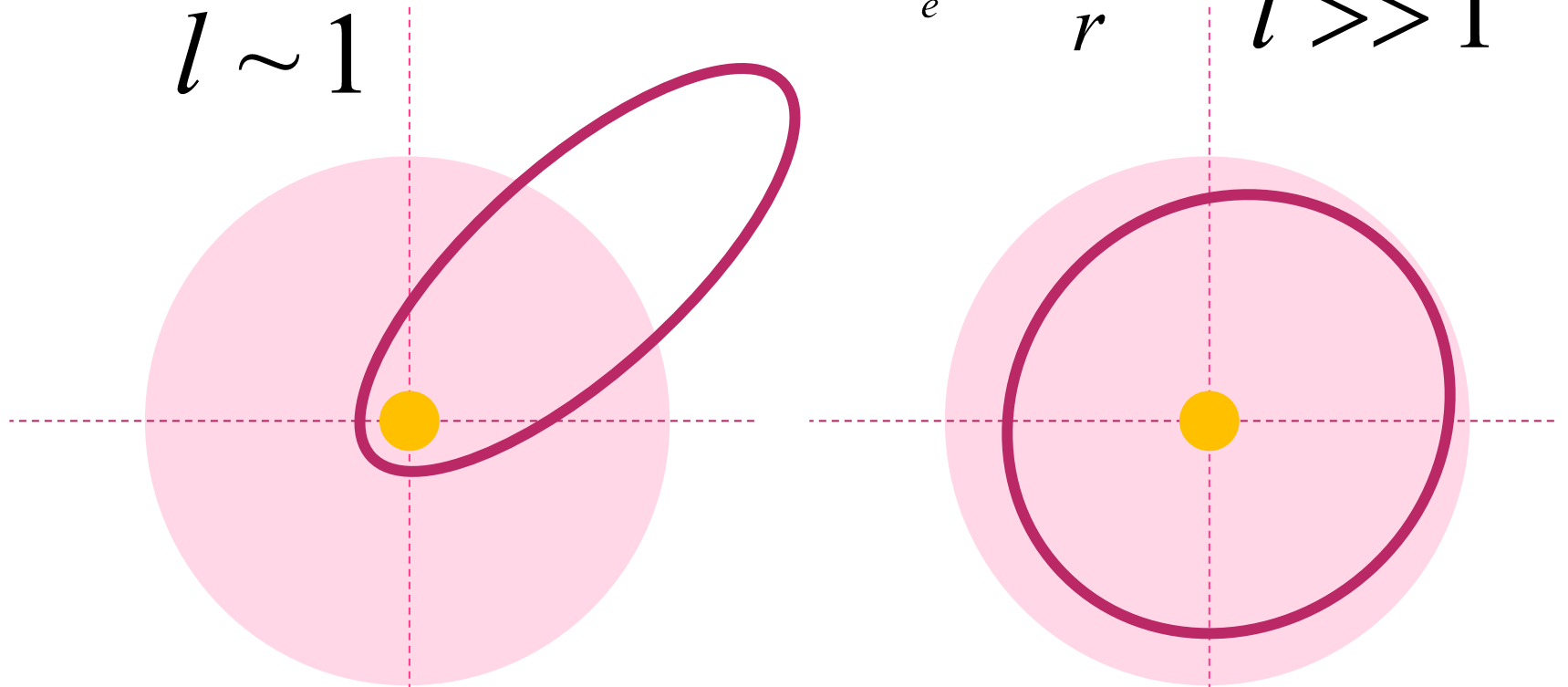
При больших l орбита круговая - ΔE велико, при малых l ΔE невелико

Формулировка Бора

$$\Delta W_{e^-} = \frac{e^2}{r}$$

$$l \gg 1$$

$$l \sim 1$$



$$\Delta W_{e^-} (l \sim 1) \ll \Delta W_{e^-} (l \gg 1)$$

Периодический закон

Правило сумм.

1. Из двух вакантных позиций электрона меньшей энергией обладает та, которая имеет меньшее значение $n + l$
2. При одинаковых суммах $n + l$ энергия меньше в состоянии с меньшим n

Оболочка	K	L	M	N	O	P	Q
n	1	2	3	4	5	6	7
l	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3	0,1,2,3...	0,1,2...	0,1,...
$n+l$	1	2,3	3,4,5	4,5,6,7	5,6,7,8,...	6,7,8,...	7,8...
порядок	1	2,3	3,4,6	5,7,9,12*	8,10,13,16*	11,14,17.	15...
количество	2	2+6	2+6+10	2+6+10+14.	2+6+10+14.	2+6+2..	2

Периодический закон

||| **Порядок заполнения уровней и подуровней в многоэлектронных атомах:**

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, ...

Последовательность заполнения оболочек

- 1. K, L оболочки заполняются последовательно. Водород (H) - терм основного состояния (ОС) $^2S_{1/2}$**
- 2. He – Заполнена K оболочка. Энергия основного состояния 24,58 эВ. Терм ОС 1S_0 – 2 электрона с $s=+1/2, -1/2$**
- 3. Li – 3-й электрон в L оболочке – конфигурация 2s. Энергия связи $\varepsilon(2s) < \varepsilon(1s)$ поскольку поле ядра экранировано. Терм ОС $^2S_{1/2}$**

Периодический закон

Последовательность заполнения оболочек

4. Be – 4-й электрон заполняет 2s подоболочку.

Терм ОС - 1S_0

5. B – 5-й электрон в 2p состоянии. Терм ОС $^2P_{1/2}$

6. C Конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$.2 эквивалентных электрона в p состоянии. Терм ОС 3P_0 . Менее половины электронов – минимальное J в ОС.

Be, ..., 10. Ne. Заполнение L оболочки 1 (2s)

электрон + 6 (2p) электронов. Энергия ОС Ne – 21,56 эВ, терм ОС - 1S_0

Заполненные оболочки отождествляются с периодами таблицы Менделеева

Периодический закон

Последовательность заполнения оболочек

1-й период – заполнена K оболочка – 2 элемента

2-й период - заполнена L оболочка – 8 элементов

11. Na. Заполнение M оболочки + по правилу сумм (3s) электрон.

11 Na, ..., 18 Ar Заполнение M оболочки + (3s) + (3p)

18. Ar Энергия ОС Ar 15,76 эВ. Терм ОС Ar 1S_0

3-й период заполнен

Начинается 4-й период.

19. K. Конкуренция мест по правилу сумм. В M оболочке 10 вакантных для d электронов. Сумма $n+l = 5$. В N оболочке у (4s) электрона $n+l = 4$.

Предыдущий 3-й содержит 8 элементов, не 18.

20. Ca 2 (4s) электрона.

Периодический закон

Последовательность заполнения оболочек

4-й период заканчивается Kr – инертный газ с полностью заполненными K,L,M,N оболочками. В N оболочке конфигурация $4s^24p^6$. Терм ОС 1S_0

.....

.....



Особенности d, f электронов

В классике точки поворота s, p электронов при больших радиусах по- сравнению с d, f .

s, p орбиты более вытянуты, чем d, f .

При $n=4$ орбиты f электронов окружности. d, f электроны имеют средние расстояния от ядра меньше, чем s, p . d, f меньше влияют на химические, оптические свойства атома.

При заполнении вакантных s, p состояний (элементы главных групп) химические свойства меняются сильно.

Главная группа начинается со щелочного металла (слабо связан s электрон, терм ОС $^2S_{1/2}$) заканчивается инертным газом (ns^2np^6 , терм ОС 1S_0)

Особенности d, f электронов

Три переходные группы с заполнением d подоболочек.

Группа Fe (Sc, Ti, V, ..., Ni) – заполнение $3d$ сост.

Группа Pd (Y, Zr, Nb, Mo, ..., Pd) – заполнение $4d$

Группа Pt (Lu, Hf, Ta, W, ..., Pt) – заполнение $5d$

Химические, оптические свойства в пределах группы отличаются слабо. Происходит конкуренция заполнения d подоболочки, принадлежащей предыдущей оболочке с заполнением s подоболочки следующей оболочки.

После ${}_{40}\text{Zr}$ (конфигурация $4d^2 5s^2$) следует ${}_{41}\text{Nb}$ (конфигурация $4d^4 5s$) вместо $4d^3 5s^2$. Максимальное число элементов в переходных группах – 8 (не 10 = макс. числу электронов d)

Особенности d, f электронов

||| Пример. ${}_{46}\text{Pd}$ Завершает собственную группу. Появляется 2 электрона (9,10 в 4d) в d подоболочке N оболочки, при этом исчезает 1 электрон в O оболочке. Следующий элемент ${}_{47}\text{Ag}$ относится к главной последовательности т.к. заполняется подоболочка 5s.

Существенные особенности заполнения вакансий f подоболочек.

1. Группа редкоземельных элементов. (лантаниды)
Заполняется 4f подоболочка в конкуренции с 5d

Внешняя подоболочка $6s^2$ неизменна.

Лантаниды: ${}_{58}\text{Ce}$, ${}_{59}\text{Pr}$, ${}_{60}\text{Nb}$, ..., ${}_{69}\text{Tm}$, ${}_{70}\text{Yb}$. - имеют сходные химические свойства. (помещены Менделеевым в одну клетку!).

Добавляемые электроны имеют $n=4$, $l=3$, внешняя подоболочка

$n=6$, $l=0$

Особенности d,f электронов

Добавляемые электроны с $n=4, l=3$, находятся глубоко внутри атома. По теории Бора радиус орбит $\sim n^2$. 4f электроны слабо влияют на химические и оптические свойства атома.

2. Группа ${}_{91}\text{Pa}, {}_{92}\text{U}, {}_{93}\text{Np}, \dots, {}_{58}\text{No}$. – актиниды.
Заполняется 5f подболочка (в конкуренции с 6d) при неизменной внешней структуре $7s^2$



ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ.

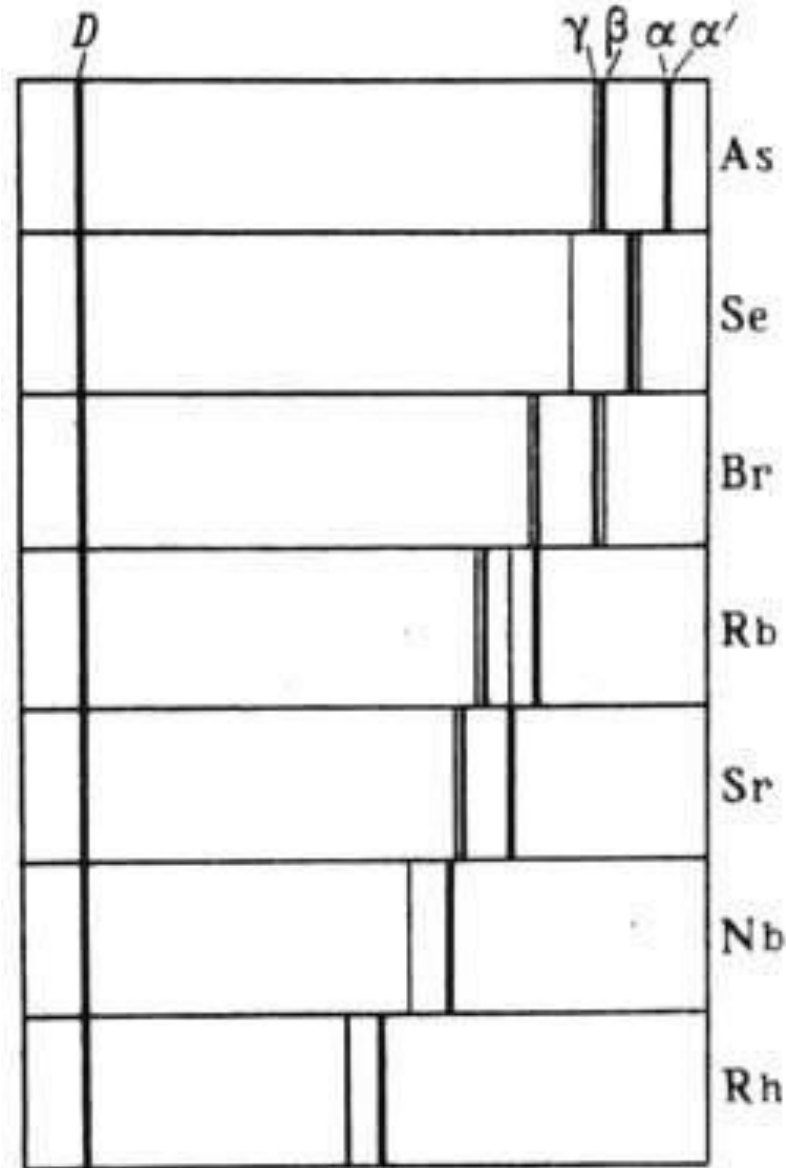
Характеристическое

рентгеновское излучение

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при заполнении вакантного места в одной из внутренних оболочек атома. Спектр х.р.и. имеет характер сходный со спектром водорода с постоянной $Ry \approx Ry_H * Z^2$ Характеристический рентгеновский спектр (Х.с.) атома хим. элемента является однозначной характеристикой атома. Индивидуальность Х. с. сохраняется при вступлении атома в хим. соединение. По спектральному положению и интенсивности линий (характеристических линий) выполняется рентг. спектральный анализ. Х. с. лежат в области $5 \cdot 10^{-3}$ -10нм.

Характеристическое

излучение



Характеристическое

рентгеновское излучение

Линии X. с. возникают при переходе электрона с одной из внеш. электронных оболочек на вакантную, более близкую к атомному ядру внутр. оболочку. Вакансии на внутр. оболочках атомов образуются при бомбардировке вещества электронами, ускоренными электрич. полем.

Линии X. с. группируются в серии. Серию составляют линии, образующиеся при всех разрешённых переходах электронов с более внеш. оболочек на одну и ту же вакантную, более близкую к ядру оболочку K-, L-, M-, N- или Q -оболочку. Серии обозначают буквами K, L, M, N, Q (в порядке возрастания длины волны λ). Внутри серии линии обозначаются греч. буквами: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и т. д.

Характеристическое

рентгеновское излучение

Пример. К линия – переход с оболочек $n \geq 2, l$ на оболочку с $n=1, l=0$. Частота перехода:

$$\omega = \frac{(E_{n,l} - E_{1,0})}{\hbar}$$

L_α серия – переход в состояние $2s_{1/2}$

L_β серия – переход в состояние $2p_{1/2}$

L_γ серия – переход в состояние $2s_{3/2}$

Х. с. отличаются единообразием: для всех элементов х.с. состоят из малого числа аналогично расположенных спектр. линий, с одинаковой тонкой структурой. Связь частот излучения с ат. номером Z определяется законом Мозли. При увеличении Z весь Х. с. смещается в область коротких волн, при этом относит. расположение линий сохраняется



ЗАКОН МОЗЛИ.

Эмпирически установлено соотношение между частотой рентгеновской линии спектра (х.с.) с атомным номером элемента

$$\sqrt{\omega} = A \cdot (Z - \delta);$$

$A = const$ для всех элементов

$\delta = const$ для одной серии

Пример. Для всех α линий:

$$A = \sqrt{\frac{3Ry}{4}}; \quad Ry \text{ константа Ридберга}$$

Для серии K_α

$$\sqrt{\omega} = A \cdot (Z - \delta) \Rightarrow \text{серия } K_\alpha$$

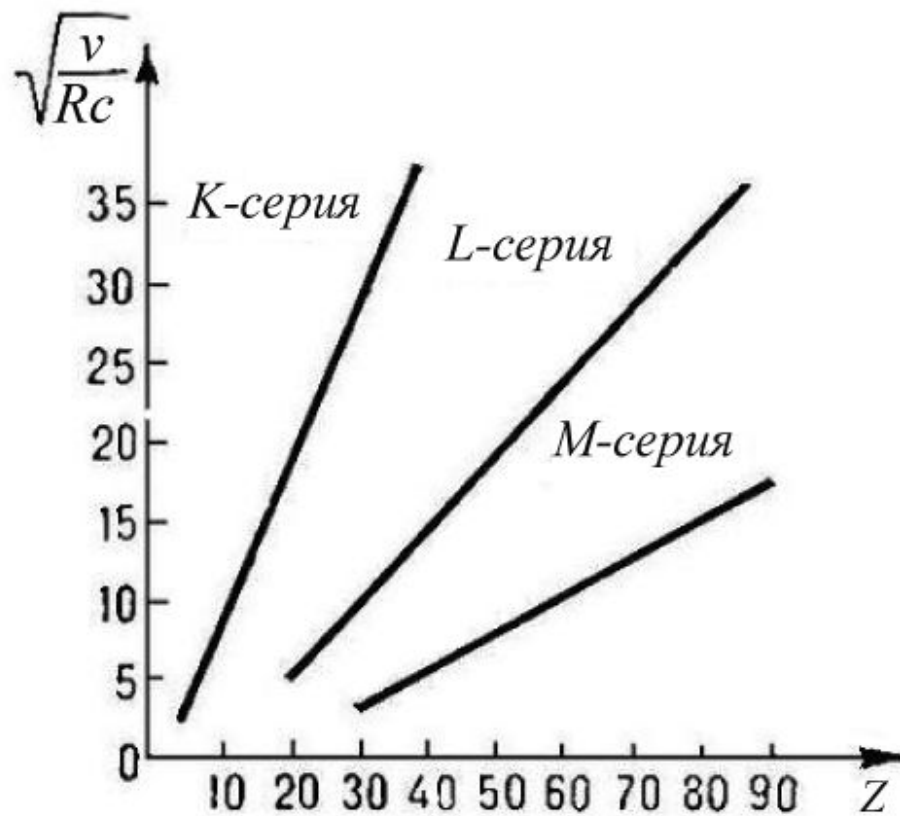
$$\omega = \frac{3}{4} Ry \cdot (Z - \delta)^2 = Ry \cdot (Z - \delta)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

Заряд ядра Z заменен на $Z - \delta$ вследствие экранировки кулоновского поля ядра электронами внутренних оболочек.

$$\omega = T(n_1, l_1) - T(n_2, l_2)$$

$$T(n, l) = \frac{[Z - \delta(n, l)]^2}{n^2}, \quad \delta(n, l) \ll Z$$

Закон Мозли





Интернет ресурс

<http://:edu.ci.nsu.ru>

Курс лекций

Задачник





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

ЖЕЛАЮ УСПЕХОВ!