

Многоэлектронный атом

Лекция 6

Принцип Паули

Для атома He имеет 2 электрона на 2-х АО

$1s_0$

Обозначение $\sigma(m_s)$: $\uparrow\alpha$ $m=1/2$; $\downarrow\beta$ $m=-1/2$

- $$\Psi = 1/(4!)^{1/2} [1s_0\alpha(1)1s_0\alpha(2)]$$
$$[1s_0\beta(1)1s_0\beta(2)]$$

- Раскроем выражение без коэффициентов

- $$\Psi = 1s_0\alpha(1)*1s_0\beta(2) - 1s_0\beta(1)*1s_0\alpha(2)$$

- Произведем перестановку электронов 1,2 на 2,1

$$P_{12}\Psi = -[1s_0\alpha(2)*1s_0\beta(1) - 1s_0\beta(2)*1s_0\alpha(1)] = -1*\Psi$$

- **Волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов (Поступат**

Правила заполнения электронов по АО

1. Принцип водородоподобия, т.е. электроны во многоэлектронных атомах M заполняются также, как в атоме H
2. Принцип минимума энергии
3. Принцип Паули
4. Правила Хунда на вырожденных АО

Правила Хунда

(Выбор основного терма с E_{\min})

- $E \sim T = f(S, L, J)$
- 1 - Низшей энергией обладает терм с наивысшей мультиплетностью (или с максимальным значением S).
- 2 - При равных значениях S , минимуму энергии отвечает терм с максимальным значением L

Правила Хунда

- 3 - При равных значениях S и L терму с мин. энергии отвечает
 - 3.1 терм с минимальным значением $J = L-S$, если подуровень заполнен менее чем на половину. ($np^1, np^2, nd^1, nd^2, nd^3, nd^4$)
 - 3.2 во всех остальных случаях терм с $J = L+S$. (np^3, np^4, nd^5, nd^6)

Примеры записи термов основного состояния

$$T = {}^{2S+1}L_J \quad L = |\Sigma m| \quad S = |\Sigma m_s|$$

Символ терма	S	P	D	F	G	H
L	0	1	2	3	4	5

Спин **Мультиплетность**

Обозначение

$S = 0$ **$M = 2S+1 = 1$**

Синглет

$S = \frac{1}{2}$ **$M = 2S+1 = 2$**

Дуплет

$S = 1$ **$M = 2S+1 = 3$**

Триплет

$S = \frac{3}{2}$ **$M = 2S+1 = 4$**

Квартет

Микросостояния

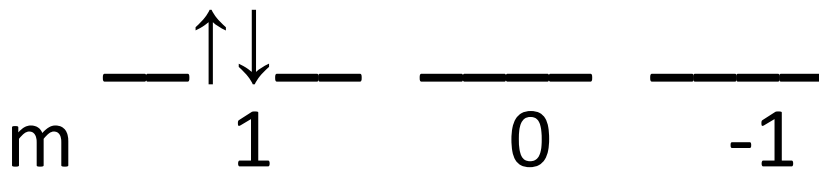
Электронная конфигурация атома углерода



- Рассмотреть расположения 2-х p - эл-нов.



$$L = 1 + 0 = 1 \quad S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad L = 1 - 1 = 0 \quad S = 0$$



$$L = 1 * 2 = 2 \quad S = 0$$

$$L = |\sum m| \quad S = |\sum m_s|$$

Правила заполнения вырожденных уровней в атоме

- 1. Вырожденные уровни заполняются начиная с АО с max значением m .
- 2. Второй и другие эл-ны занимают следующие по значению m АО.
- 3. После того как все АО заняты одним эл-ном, начинается заполнение АО вторым эл-ном с

Спин-орбитальное квантовое число

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \quad J - \text{квантовое число полного (резльтирующего) момента}$$

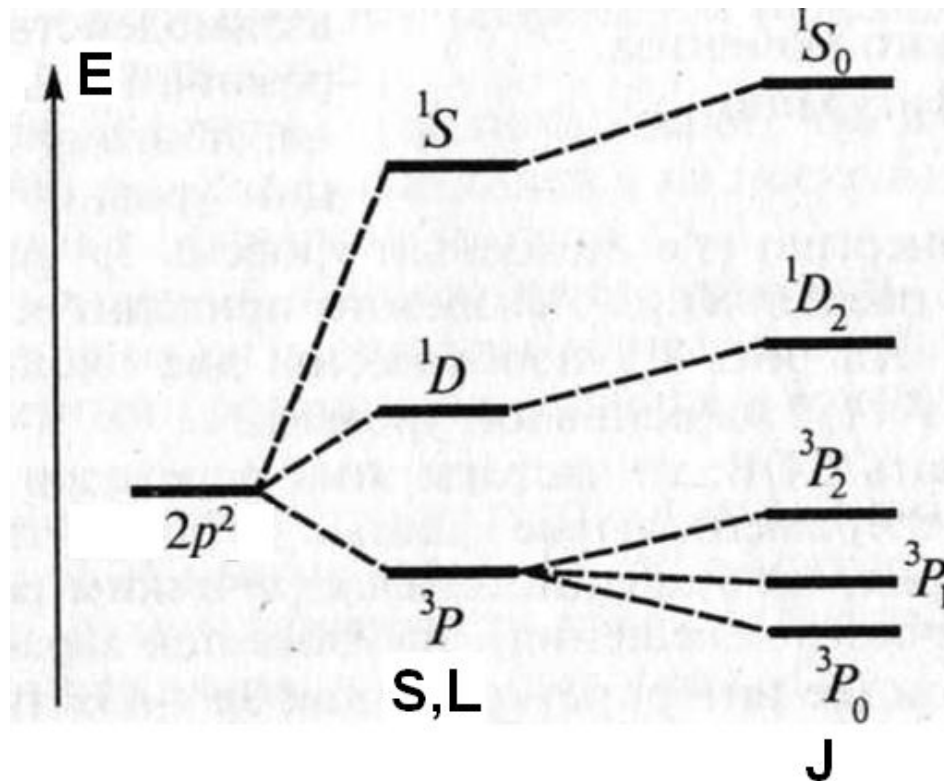
- **L-S связь (связь Рассел-Саундерса)**
- **Ряды Клебша -Гордона:**
 $J = L+S, L+S -1, \dots, L-S$
с шагом $\Delta J = 1$
- **Общее число вырожденных состояний для терма равно $g_j = (2L + 1)(2S + 1)$**

Общее число вырожденных состояний для терма

- $g_j = (2L + 1)(2S + 1)$
 - $^1S \longrightarrow L=0; S=0 J=0 \quad ^1S_0 \quad g_j=1$
 - $^1D \longrightarrow J=L+S=2+0, \quad L-S=2-0, \quad J=2$
имеем терм $^1D_2 \quad g_j=5$
 - $^3P \longrightarrow L+S=1+1=2, \quad L-S=0, \quad J=2, 1, 0.$
имеем три терма $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 \quad g_j=9$
- $^1S_0 \quad ^1D_2 \quad ^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2$

Энергетические состояния атома С

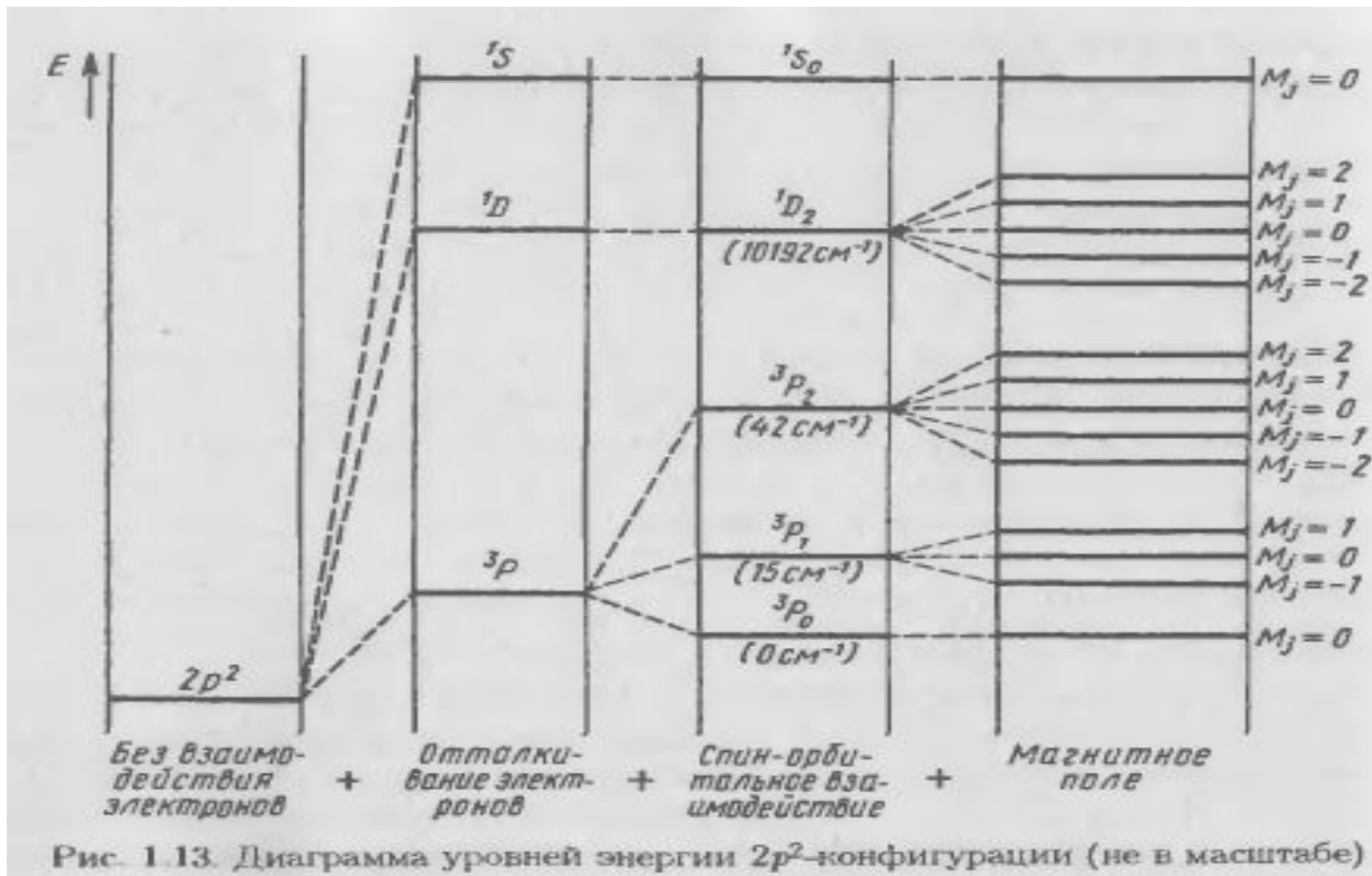
1S_0 1D_2 3P_0 , 3P_1 , 3P_2



Эффект Зеемана

Расщепление энергетических уровней в магнитном поле.

$$g_j = (2L + 1)(2S + 1)$$



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы														Э Л Е М Е Н Т О В													
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII													
1	H 1 1,008																							2 4,003	He			
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81	B	6 12,01	C	7 14,01	N	8 16,0	O	9 19,0	F													10 20,18	Ne		
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,98	Al	14 28,09	Si	15 30,97	P	16 32,06	S	17 35,45	Cl														18 39,95	Ar	
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	Sc 21 44,96	22 47,9	Ti	23 50,9	V	24 52,0	Cr	25 54,94	Mn	26 55,85	Fe	27 58,93	Ni 58,71													
	29 63,55	Cu	30 65,4	Zn	31 69,7	Ga	32 72,59	Ge	33 74,92	As	34 78,96	35 79,9	Se	Br												36 83,80	Kr	
5	Rb 37 85,47	Sr 38 87,6	Y 39 88,9	40 91,2	Zr	41 92,9	Nb	42 95,94	Mo	43 (99)	Tc	44 101,1	Ru	45 102,9	Rh	46 106,4												
	47 107,9	Ag	48 112,4	Cd	49 114,8	In	50 118,7	Sn	51 121,75	52 127,6	Sb	53 126,9	Te	I												54 131,3	Xe	
6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,3	* La 57 138,9	72 178,5	Hf	73 180,9	Ta	74 183,8	W	75 186,2	Re	76 190,2	Os	77 192,2	Ir	78 195,1												
	79 196,9	Au	80 200,6	Hg	81 204,4	Tl	82 207,2	Pb	83 208,9	84 (210)	Bi	85 (210)	Po	At												86 (222)	Rn	
7	Fr 87 (223)	Ra 88 (226)	** Ac 89 (227)	104 (261)	Db	105 (262)	Jl	106 (263)	Rf	107 (264)	Bh	108 (265)	Hs	109 (266)	Mt	110 (271)												

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Термы основного состояния

- Элементы 2-го периода

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 1,008							(H)		2 4,003 He
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81 B	6 12,01 C	7 14,01 N	8 16,0 O	9 19,0 F			10 20,18 Ne
T	$2S_{1/2}$	$1S_0$	$2P_{1/2}$	$3P_0$	$4S_{3/2}$	$3P_2$	$2P_{3/2}$			$1S_0$

Периодическая система элементов.

1. Период это квант. оболочка с $n = \text{const}$.
2. Каждый период начинается с атома щелочного металла и заканчивается атомом инертного газа с ns^2np^6 . Терм любого атома с полностью заполненным подуровнем ($l = \text{const}$) – 1S_0
3. Элементы главных и побочных групп отличаются характером заполнения орбиталей и имеют **одинаковые электронные конфигурации** валентного слоя и следовательно

Периодическая система элементов.

- 4 Магнитные свойства атомов. При наличие неспаренных электронов - атом парамагнетик и в противоположном случае - диамагнетик.**
- 5. Устойчивость элементов по подуровням зависит может быть количественно оценена по величине потенциала ионизации - ПИ.**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В			
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	H 1 1,008								(H)			2 4,003 He
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81 B	6 12,01 C	7 14,01 N	8 16,0 O	9 19,0 F					10 20,18 Ne
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,98 Al	14 28,09 Si	15 30,97 P	16 32,06 S	17 35,45 Cl					18 39,95 Ar
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	21 44,96 Sc	22 47,9 Ti	23 50,9 V	24 52,0 Cr	25 54,94 Mn	Fe 26 55,85	Co 27 58,93	Ni 28 58,71		
	29 63,55 Cu	30 65,4 Zn	31 69,7 Ga	32 72,59 Ge	33 74,92 As	34 78,96 Se	35 79,9 Br					36 83,80 Kr
5	Rb 37 85,47	Sr 38 87,6	39 88,9 Y	40 91,2 Zr	41 92,9 Nb	42 95,94 Mo	43 [99] Tc	Ru 44 101,1	Rh 45 102,9	Pd 46 106,4		
	47 107,9 Ag	48 112,4 Cd	49 114,8 In	50 118,7 Sn	51 121,75 Sb	52 127,6 Te	53 126,9 I					54 131,3 Xe
6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,3	* La 57 138,9	72 178,5 Hf	73 180,9 Ta	74 183,8 W	75 186,2 Re	Os 76 190,2	Ir 77 192,2	Pt 78 195,1		
	79 196,9 Au	80 200,6 Hg	81 204,4 Tl	82 207,2 Pb	83 208,9 Bi	84 [210] Po	85 [210] At					86 [222] Rn
7	Fr 87 [223]	Ra 88 [226]	** Ac 89 [227]	104 [261] Db	105 [262] Jl	106 [263] Rf	107 [264] Bh	Hs 108 [265]	Mt 109 [266]	Ds 110 [271]		

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Термы основного состояния

- Элементы 2-го периода

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 1,008							(H)		2 4,003 He
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81 B	6 12,01 C	7 14,01 N	8 16,0 O	9 19,0 F			10 20,18 Ne
T	$2S_{1/2}$	$1S_0$	$2P_{1/2}$	$3P_0$	$4S_{3/2}$	$3P_2$	$2P_{3/2}$			$1S_0$

Заполнение электронов с 1 по 3 период

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		a	
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	б			
1	1	H ВОДОРОД 1,008																He ГЕЛИЙ 4,003	2
2	2	Li ЛИТИЙ 6,941	Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B БОР 10,811	C УГЛЕРОД 12,011	N АЗОТ 14,007	O КИСЛОРОД 15,999	F ФТОР 18,998										Ne НЕОН 20,179	10
3	3	Na НАТРИЙ 22,99	Mg МАГНИЙ 24,312	Al АЛЮМИНИЙ 26,982	Si КРЕМНИЙ 28,086	P ФОСФОР 30,974	S СЕРА 32,064	Cl ХЛОР 35,453										Ar АРГОН 39,948	18



Д.И. Менделеев
1824 - 1907



Заполнение 3d,4d -АО

- $4s < 3d < 4p$

4	4	K КАЛИЙ 39.102	Ca КАЛЬЦИЙ 40.08	Sc СКАНДИЙ 44.956	Ti ТИТАН 47.88	V ВАНАДИЙ 50.941	Cr ХРОМ 51.996	Mn МАРГАНЕЦ 54.938	Fe ЖЕЛЕЗО 55.845	Co КОБАЛТ 58.933	Ni НИКЕЛЬ 58.7	
	5	Cu МЕДЬ 63.546	Zn ЦИНК 65.37	Ga ГАЛЛИЙ 69.72	Ge ГЕРМАНИЙ 72.64	As АРСЕН 74.922	Se СЕЛЕН 78.96	Br БРОМ 79.904				Kr КРИПТОН 83.8

- **Cr** $4s^2 3d^4$ \square $4s^1 3d^5$ **Cu** $4s^2 3d^9$ \square $4s^1 3d^{10}$

5	6	Rb РУБИДИЙ 85.468	Sr СТРОНЦИЙ 87.62	Y ИТРИЙ 88.906	Zr ЦИРКОНИЙ 91.224	Nb НИОБИЙ 92.906	Mo МОЛИБДЕН 95.94	Tc ТЕХНЕЦИЙ 98	Ru РУТЕНИЙ 101.07	Rh РОДИЙ 102.906	Pd ПАЛЛАДИЙ 106.4	
	7	Ag СЕРЕБРО 107.868	Cd КАДМИЙ 112.41	In ИНДИЙ 114.82	Sn ОЛОВО 118.69	Sb СУРЬМА 121.75	Te ТЕЛЛУР 127.6	I ИОД 126.905				Xe КСЕНОН 131.3

- **Rh** $5s^2 4d^7$ \square $5s^1 4d^8$ **Ru** $5s^2 4d^6$ \square $5s^1 4d^7$
- **Ni** $5s^2 4d^8$ **Pd** $5s^2 4d^8$ \square $5s^0 4d^{10}$

Заполнение nf- АО

- $6s < 4f$ - лантаноиды
- $7s < 5f$ - актиноиды

$$6n < 4f(n - 2)$$

- La $6s^2 5d^1 4f^0$
- Eu $6s^2 5d^1 4f^6$ □
 $6s^2 5d^0 4f^7$

6	8	Cs 55 ЦЕЗИЙ 132,905	Ba 56 БАРИЙ 137,34	57-71 ЛАНТАНОИДЫ
---	---	---------------------------	--------------------------	---------------------

ЛАНТАНОИДЫ														
57 La ЛАНТАН 138,905	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИЙ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,925	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУРБИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛОЦЕЦИЙ 174,967
АКТИНОИДЫ														
89 Ac АКТИНИЙ [227]	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,029	93 Np НЕПУТЧИЙ [237]	94 Pu ПУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КУРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙН [252]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛУТЦИЦИЙ [260]

Возбужденное состояние атома

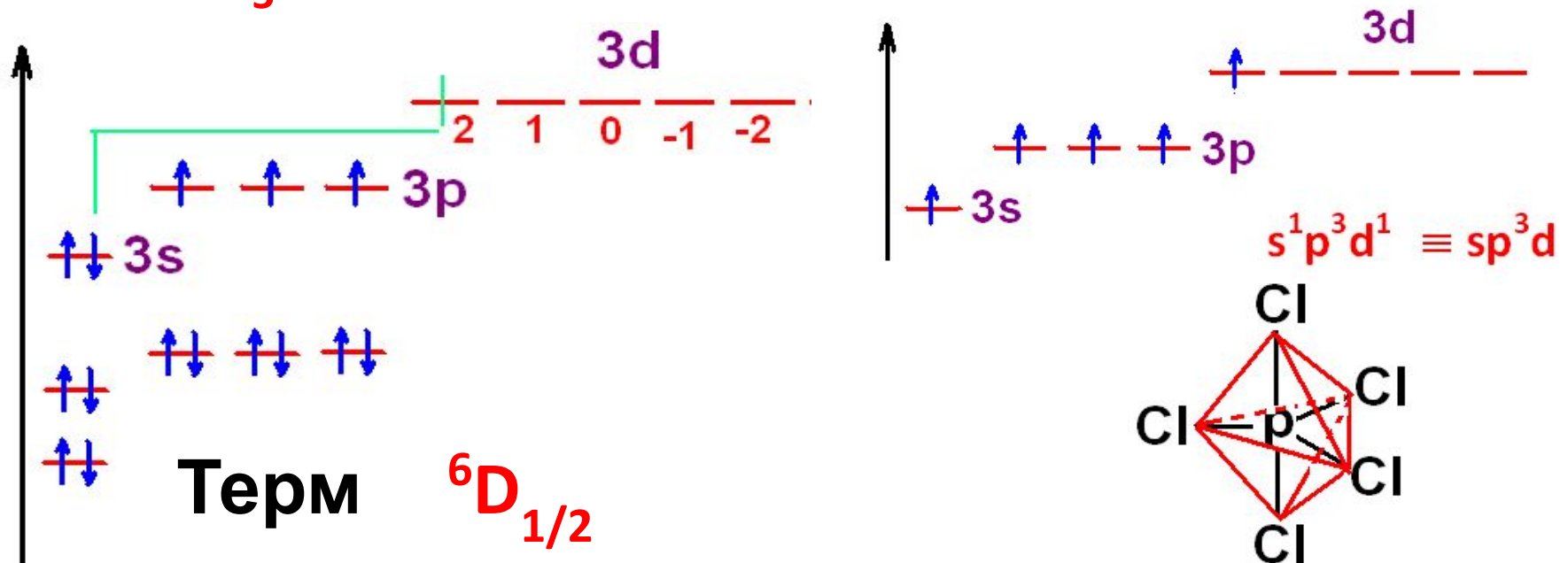
- Если электрон переходит с одной АО на другую с большей E , то такое состояние является **возбужденным**. Энергетически оно менее выгодно в атоме, зато более выгодно в молекулах.
- Терм **основного и возбужденного** состояния различаются.
- При переходе электрона с основного на возбужденный уровень должны действовать правила отбора для многоэлектронного атома

Возбужденное состояние атома

- Рассмотрим атом фосфора – $3s^2 3p^3 3d^0$

Терм $^4S_{3/2}$

- Это трехвалентное состояние – PH_3
- Рассмотрим возбужденное состояние в PCl_5 :



Потенциал ионизации (I)

Потенциал ионизации I_i



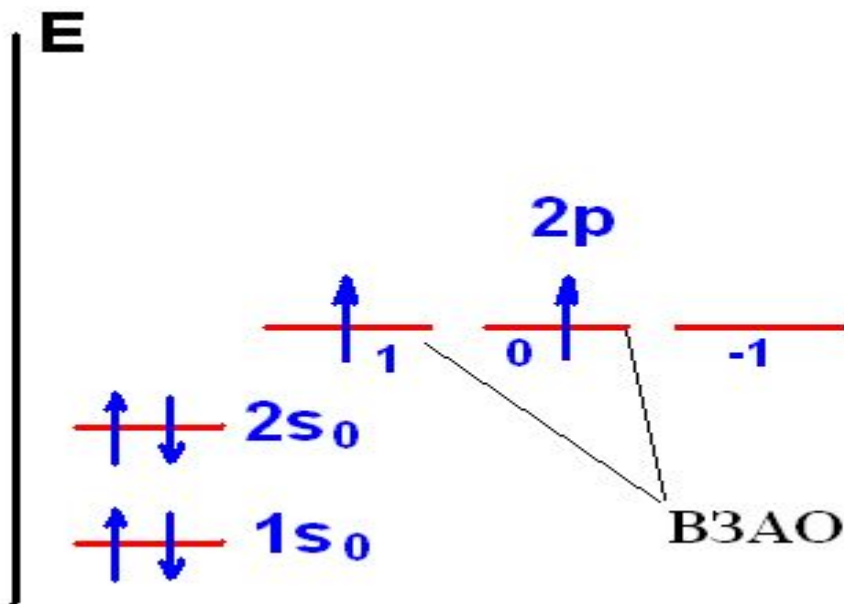
$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

Удаление на бесконечно большое расстояние первого электрона – называют **первым вертикальным потенциалом ионизации I_v** . Для такого ПИ справедлива теорема

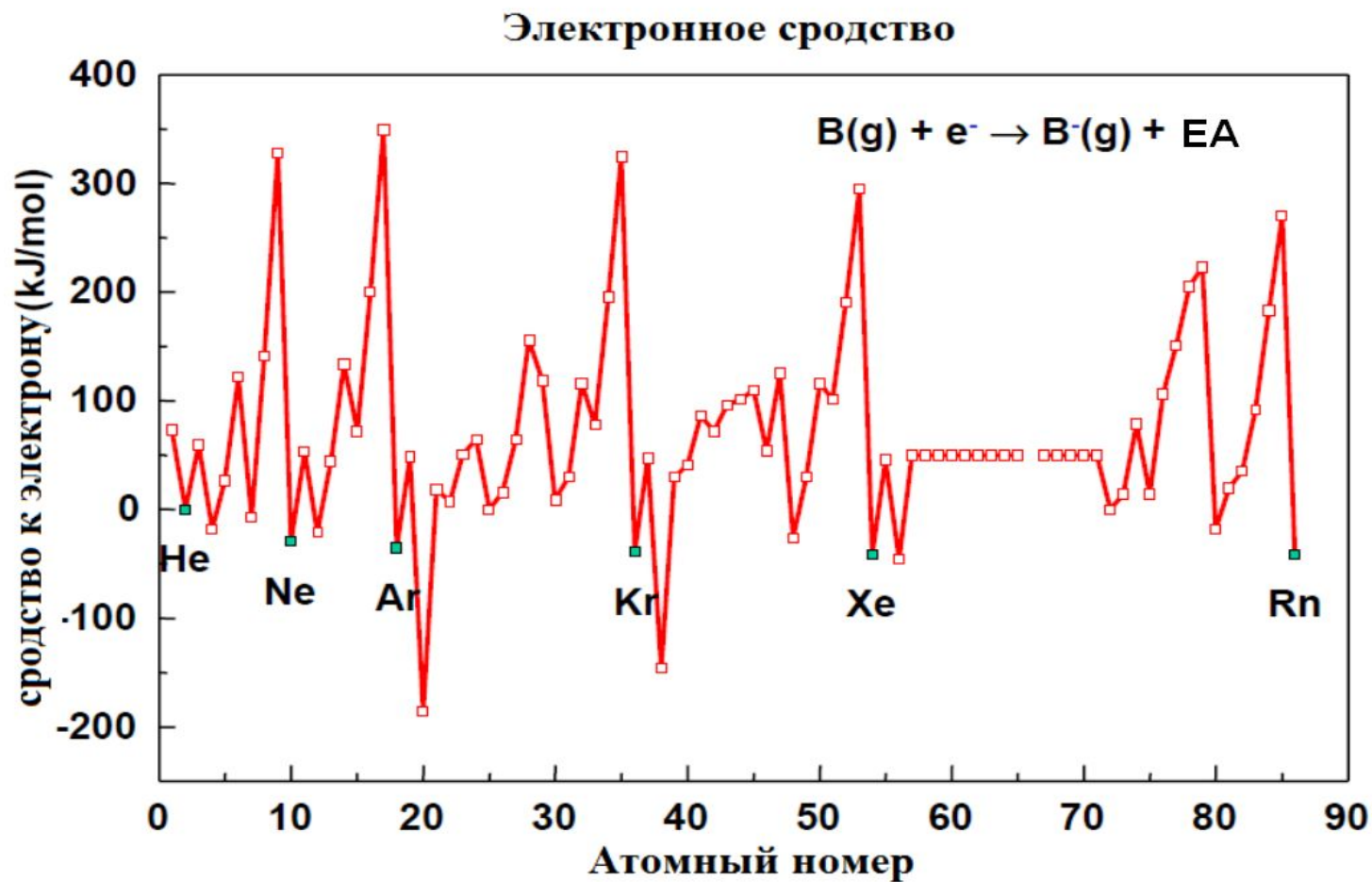
Кумпанса $E_{\text{ВЗАО}} = -I_v$

Энергетическая диаграмма атома С

- $E_{\text{ВЗАО}} = -I_V$



Сродство к электрону (EA)



Электроотрицательность

атома

- Электроотрицательность χ_p - это их способность к притяжению валентных электронов, т.е. смещение электронного облака в сторону одного из атомов (Полинг). Именно этот атом является электроотрица-тельным.
- Полинг создал первую шкалу χ_p , основанную на термохимических данных

$$\chi_{p,M} - \chi_{p,X} = Q^{1/2}$$
$$M_2 + X_2 = 2MX + Q$$

где Q – тепловой эффект реакции

Электроотрицательность атома

Необходимо постулировать значение χ_r одного из элементов $\square \chi_{r,H} = 0$

Полинг в 1939 г он приписал водороду значение

$\chi_{r,H} = 2,15$, чтобы избежать $\chi_r < 0$ для металлов.

- Малликена предложил квантовохимический метод определения ЭО

$$\chi_M = \frac{1}{2} * (I_{V1} + EA)$$

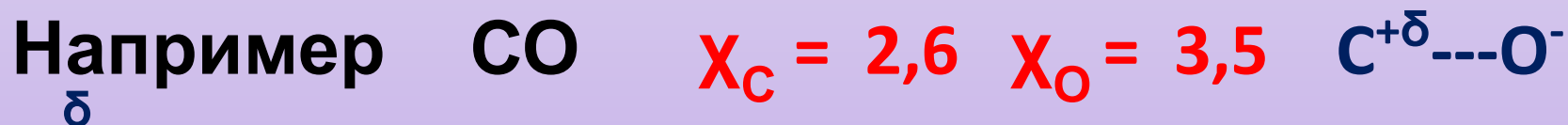
- Связь Малликеновских χ_M и Поллинговых χ_r дается соотношением.

Электроотрицательность атома

- В настоящее время находит применение и шкала **Оллреда –Рохова** 1958 г.

$\chi_{OR} = c(Z^* - d)/r^2 + e$, где c,d,e - константы и r – ковалентный радиус атома

- Шкала электроотрицательности позволяет определить распределение зарядов на связи



Анекдот от МК

- **Пациент у психолога**
 - **Мне кажется, что меня никто не понимает: пустые глаза, равнодушие на лице и абсолютное нежелание слушать**
 - **А чем вы занимаетесь**
 - **Преподаю квантовую химию в университете**