

Строения атома

Лекция 5

Окончательное решение

$$\bullet \psi(r, \vartheta, \phi) = R_{n,l}(r) * Y_{l,m}(\vartheta, \phi) = f(n,l,m)$$

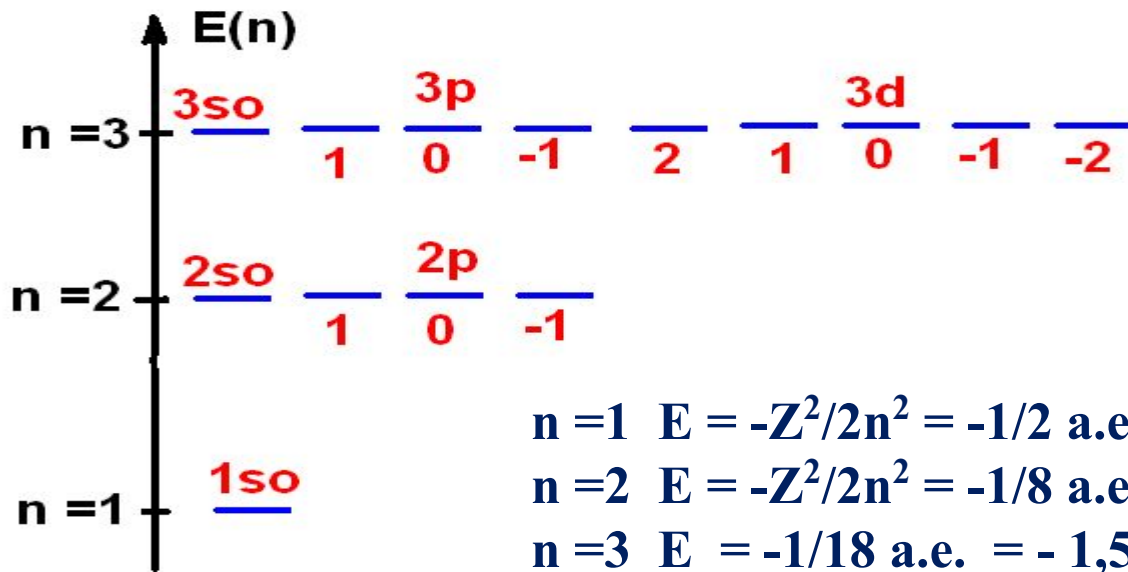
$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = f(n)$$

Атомная орбиталь (АО) это волновая функция описывающая состояние электрона в атоме H и зависящая от трех квантовых чисел

$$АО \equiv nlm$$

Энергетическая диаграмма.

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ (СГСЕ)} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2 (4\pi \epsilon_0^2)} \text{ (СИ)} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ (ат.е.)}$$



$$n=1 \quad E = -Z^2/2n^2 = -1/2 \text{ а.е.} = -1/2 * 27,2 \text{ эВ} = -13,6 \text{ эВ}$$

$$n=2 \quad E = -Z^2/2n^2 = -1/8 \text{ а.е.} = -3,4 \text{ эВ}$$

$$n=3 \quad E = -1/18 \text{ а.е.} = -1,51 \text{ эВ}$$

Правила отбора для переходов с АО

- Состояние атома с наименьшей энергией $E(n)$ называют основным состоянием $n = 1$
- Правила отбора
 Δn – любое, $\Delta l = \pm 1$
- Это означает, что разрешенными являются переходы лишь с **s-АО на p-АО**, между **p-АО на d-АО** и т.д.
- Вероятность переходов, не разрешенных правилами отбора

Спектральные серии

- $\omega = R_y^* (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

$$R_y = me^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Серия Лаймана 1s \square np $n_1 = 1$ $n_2 = 2, 3, 4, 5, \dots$

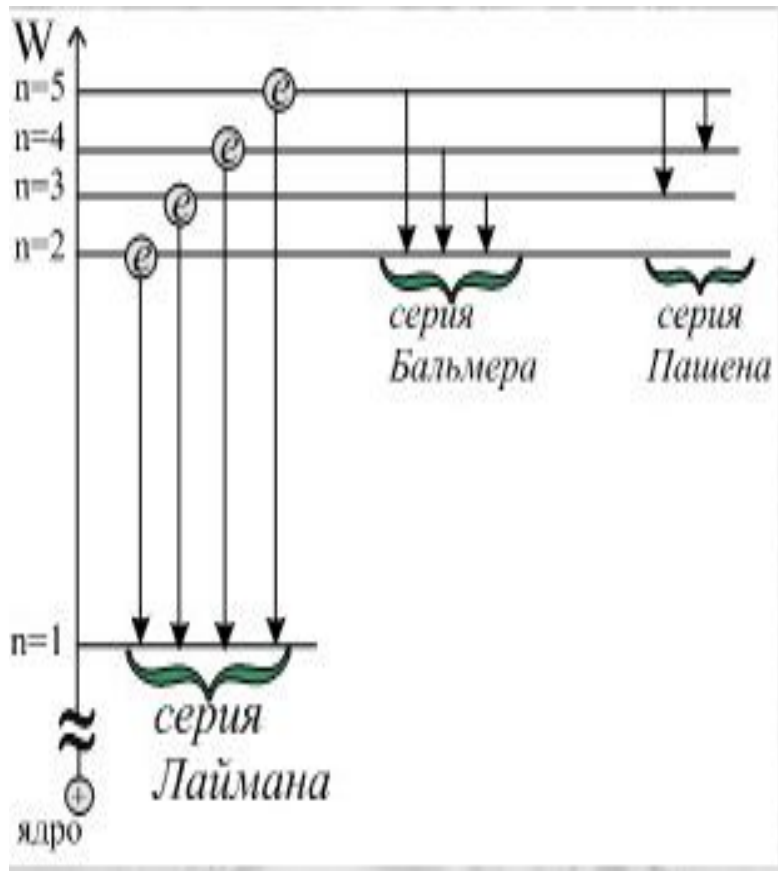
Серия Бальмера 2p \square ns $n_1 = 2$ $n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$

Серия Пашена $n_1 = 3$ $n_2 = 4, 5, 6, 7, \dots$

Серия Брэкетта $n_1 = 4$ $n_2 = 5, 6, 7, 8, \dots$

Серия Пфунда $n_1 = 5$ $n_2 = 6, 7, 8, 9, \dots$

Правила отбора спектральных переходов



$\Delta l = \pm 1$ Δn -
любое

$n = 1, l = 0$ - **1s**

$n = 2, l = 0, 1$ - **2s, 2p**

$n = 3, l = 0, 1, 2$
3s, 3p, 3d

$n = 4, l = 0, 1, 2, 3$ -
4s, 4p, 4d, 4f

Взаимосвязь квантовых чисел l и m

Угловой момент количества движения электрона квантуется по уравнению:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad L_z = m \cdot \hbar$$

Также квантуется и проекция углового момента количества движения на ось Z (m), отсюда $m = 0, \pm 1$

Спин электрона.

(Уленбек и Гаудсмит)

- Для объяснения расщеплений в атомных спектрах в магнитном поле ввели **понятие спин электрона S**.
- **Величина собственного момента количества движения электрона и его проекция на ось Z**

$$\left| \vec{S} \right| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad S_z = m_s \cdot \hbar$$

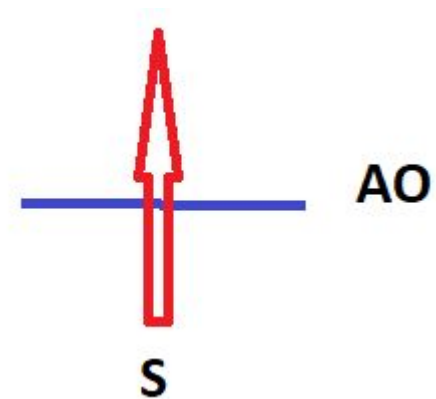
$$s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad \text{ат.ед}$$

Спин-орбиталь электрона

- $\chi_i = \Psi(n, l, m) * \sigma(m_s) = f(n, l, m, m_s)$
- Спин-орбитальный момент количества движения электрона

$$\left| \vec{J} \right| = \left| \vec{L} \right| + \left| \vec{S} \right|$$

$$\left| \vec{J} \right| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

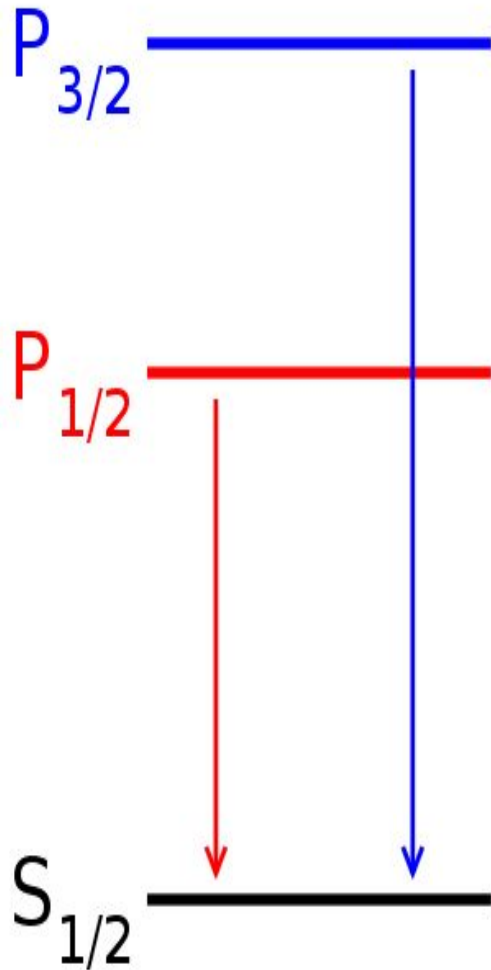


J - Спин-орбитальное квантовое число

Спин – орбитальное расщепление линий

- J меняется от $l + S$ до $l - S$
- Рассмотрим АО- $2p_m$ на которой 1 электрон.
- Для p -АО $l = 1$, $S = m_s = \frac{1}{2}$
- $J = l + S = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$;
- $J = l - S = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$
- Имеем состояния $P_{3/2}$ и $P_{1/2}$

Тонкая структура спектральных линий



- Дублетная **тонкая структура**, за счет J (Спин-орбитального взаимодействия).
- Эффекты, описание которых связано с такими поправками, называют **релятивистскими**.
- Энергия СОВ $E_{(COB)}$ зависит от заряда ядра атома химического элемента. причем

Типы СОВ атомов

Нормальная связь Рассел-Саундерса.

Орбитальные моменты
взаимодействуют между собой сильнее
чем со спиновыми моментами.

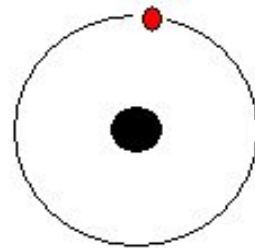
$$\left| \vec{J} \right| = \left| \vec{L} \right| + \left| \vec{S} \right| \quad \left| \vec{L} \right| = \left| \sum \vec{l} \right| \quad \left| \vec{S} \right| = \left| \sum \vec{s} \right|$$

j - j СВЯЗЬ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

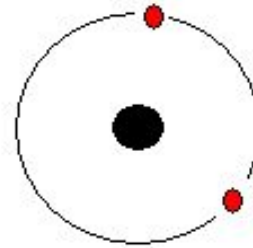
$$\left| \vec{j} \right| = \left| \vec{l} \right| + \left| \vec{s} \right| \quad \left| \vec{J} \right| = \left| \sum \vec{j} \right|$$

Многоэлектронный атом

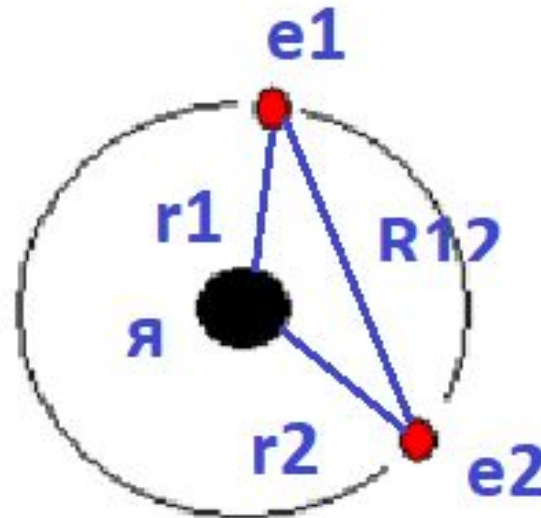
- Сравним две модели для атомов H и He



H



He



Многоэлектронный атом.

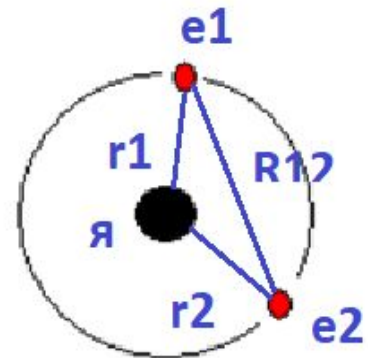
- Рассмотрим модель атома He с двумя e.
- $T = \sum_i T_i = T_{e1} + T_{e2} + T_{я} = T_{e1} + T_{e2}$, т.к. $T_{я} = 0$
(приближение Борна – Оппенгеймера.)

$$U = U_{e1я} + U_{e2я} + U_{e1e2}; U_{e1я} = Z^*e^2/r_1 = Z/r_1 \text{ (a.e.)}$$

$$U_{e1e2} = q^2_e/r_{12} = e^2/r_{12} = 1/r_{12} \text{ (a.e.)}$$

$$H = 1/2\nabla_{e1}^2 + 1/2\nabla_{e2}^2 + Z/r_1 + Z/r_2 -$$

Вывод - Точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронн



Приближенные методы решения уравнения

Шредингера

- **Нулевое приближение.**

Пренебрежении отталкиванием

электронов: $\sum \sum 1/r_{ij} = 0$

$$E_{\text{He}} = 2 * E_{\text{H}} = -2 * Z^2 / 2n^2 = -4 \text{ а.е.}$$

$$E_{\text{эксп}} = 2,904 \text{ а.е.}$$

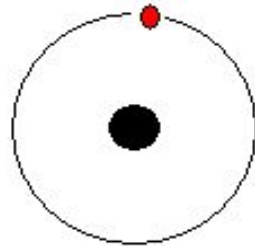
- **1 приближение - идея водородоподобия** . Реализована в методе Слейтора.
- **2 приближение - метод самосогласованного поля (ССП)**. Реализована в методе Хатри-Фока.

Метод Слейтера.

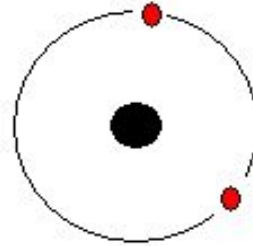
- **Джон Слейтер 1901- 1976 гг.**
Американский физик, профессор,
директор отдела физики в
Массачусетском технологическом
институте. В 1926- 1932 гг опубликовал
основополагающие работы в области
квантовой химии (детерминант
Слейтера, атомная орбиталь
Слейтеров-ского вида STO)

Метод Слейтера.

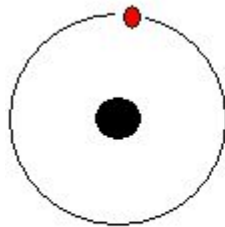
- Сравним две модели для атомов H и He



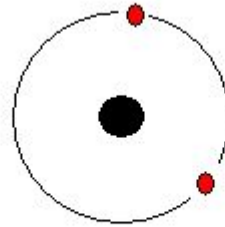
H



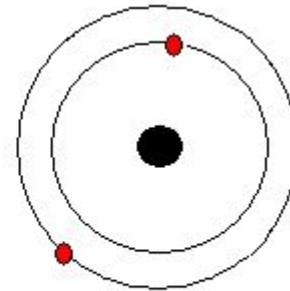
He



H



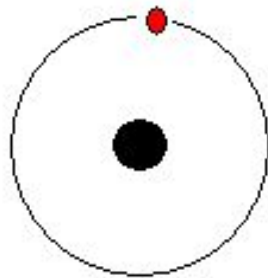
He



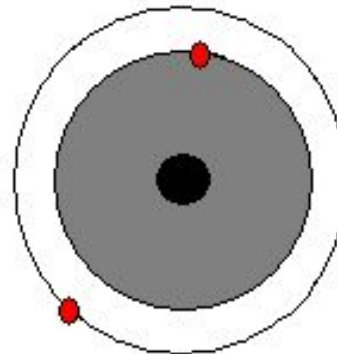
He*

Метод Слейтера.

- Используем идею водородополобия



H



He*

Заряд ядра Z

$Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma$

появилась форма ядра,

т.е

зависимость от l

Метод Слейтера.

В метода Слейтера реализована идея водородоподобия, т.е. вместо модели многоэлектронного атома, рассматривается одноэлектронное приближение.

- Роль остальных электронов тогда сводится к экранированию заряда ядра - создание оболочки сферической формы.

Метод Слейтера.

$$H = 1/2 \nabla_{e_1}^2 + 1/2 \nabla_{e_2}^2 + Z/r_1 + Z/r_2 - 1/r_{12}$$

$$(1/2 \nabla_{e_1}^2 + 1/2 \nabla_{e_2}^2 + E + Z/r_1 + Z/r_2 - 1/r_{12}) \Psi = 0$$

для двух электронов

$$(1/2 \nabla_{e_1}^2 + (E + Z_{\text{эфф}}/r_1)) \Psi = 0$$

для 1-го электрона,

$$1/2 \nabla_{e_2}^2 + (E + Z_{\text{эфф}}/r_2) \Psi = 0$$

для 2-го электрона

Атомная орбиталь

$$\psi(r, \phi, \vartheta) = R_{n,l}(r) * \theta_{l,m}(\vartheta) * \Phi_m(\phi) = f(n,l,m)$$

$$\underline{Z_{эфф}} = Z - \sigma$$

$$E = Z_{эфф}^2 / 2n_{эфф}^2 = f(n_{эфф}) = f(n, l)$$

- Величины $n_{эфф}$ и n связаны между собою.

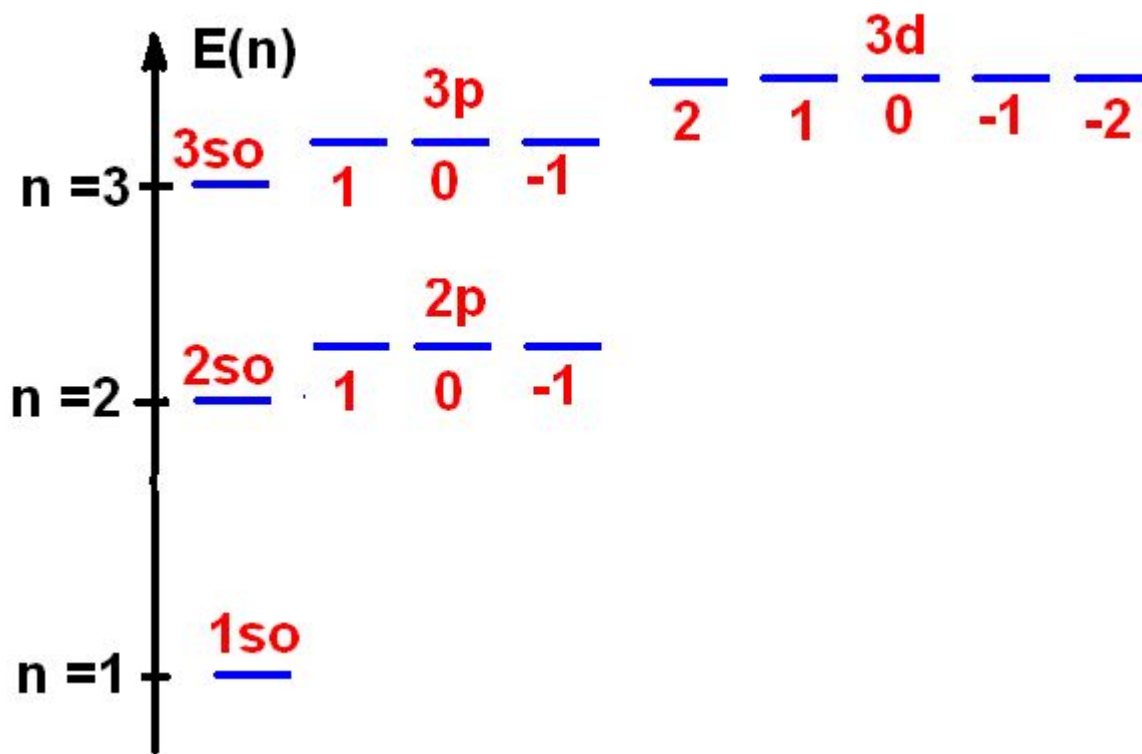
n	1	2	3	4	5	6
$n_{эфф}$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Константы экранирования σ и эффективные заряды $Z_{эфф}$ ядер атомов.

Атом	He	Li	Be	B	C	N	O	F
Z	2	3	4	5	6	7	8	9
σ	0,3	1,7	1,95	2,4	2,75	3,1	3,45	3,80
$Z_{эфф}$	1,7	1,30	2,05	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20

Энергетическая диаграмма

$E = f(n, l)$



Выводы

1. Результат одноэлектронного приближения – это зависимость $E = f(n, l)$ вместо $E = f(n)$ для атома H. Снимается вырождение E по l .
2. Главное квантовое число n потеряло физический смысл для многоэлектронной модели.

Выводы

2. **Угловые часть** волновой функции полностью **совпадает с $Y(\vartheta, \phi)$** для атома водорода.
3. **Радиальная часть** волновой функции **индивидуальна для каждого атома** и не может быть представлена в простом виде.

Распределение атомных орбиталей по энергии.

- Принцип минимума энергии.

- Энергия АО увеличивается в ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p$$

- Начиная с $n = 4$ наблюдается нарушение в заполнении

уровней, т.к. $n \neq n_{\text{эфф}}$ и $E(4s)$ становится меньше чем $E(3d)$

ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

- **Клечковский Всеволод Маврикиевич - советский агрохимик, академик ВАСХНИЛ . Родился в Москве.**
- **Основное направление исследований - применение метода меченых атомов в агрохимии.**

ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

$$E = f(n, l)$$

- 1. Энергия уровня **растет** с **ростом**
(n + l)
- 2. При **одинаковых** значениях **(n + l)** минимуму энергии соответствует АО с **минимальным значением n.**

Задание

$$AO \equiv nlm$$

l 0 1 2 3

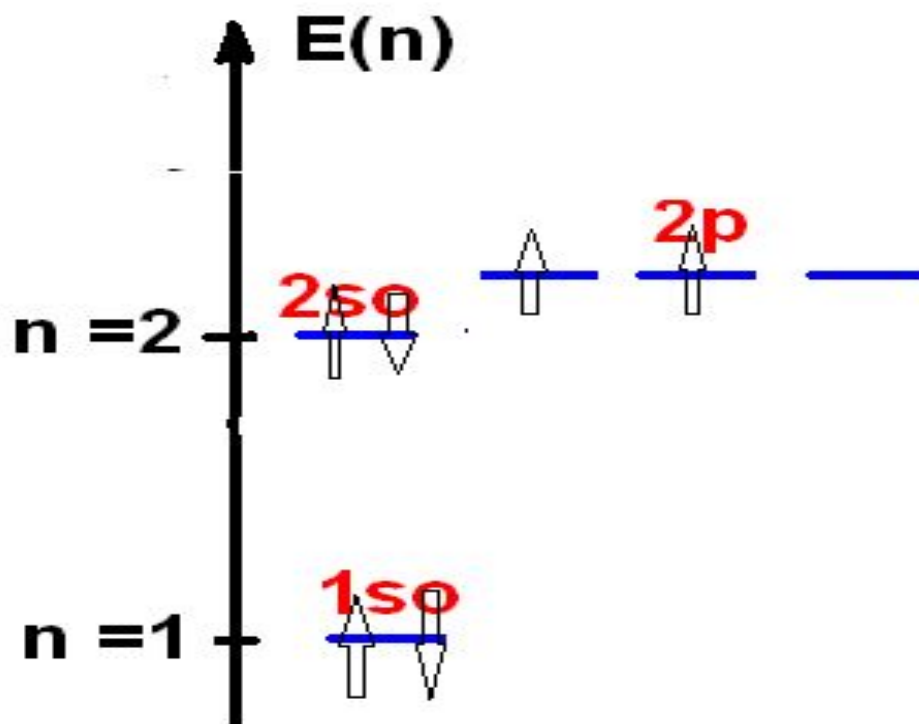
AO s p d f

- Проверим на $3d_m$ и $4s_0$ и для $3d$ и $4p$
- $3d \quad (n + l) = ?$
- $4s \quad (n + l) = ?$
- $4p \quad (n + l) = ?$
- $E(3d) < ? > E(4s) \quad E(3d) < ? > E(4p)$

Проверка

- Проверим на 3d и 4s и для 3d и 4p
 - 3d $n = 3$ $l = 2$ $(n + l) = 5$
 - 4s $n = 4$ $l = 0$ $(n + l) = 4$
 - 4p $n = 4$ $l = 1$ $(n + l) = 5$
 - $E(3d) > E(4s)$ $E(3d) < E(4p)$
- $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d = 4f < 5p$

Энергетическая диаграмма атома С



Полная волновая функция атома.

- Состояние системы содержащей несколько электронов описывается полной волновой функцией, учитывающей квантовые состояния для всех электронов, т.е. совокупностью спин-орбиталей электронов χ_i .

$$\chi_{ат} = \prod \chi_i$$

Полная волновая функция атома

- **ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ**

называется распределение электронов атома по различным квантовым состояниям (**или спин-орбиталям**).

$$\prod_i n_i^{N_i},$$

где N_i - количество электронов на данной АО

или подуровне (**для всех АО с одинаковым l**).

- Например для атома H - $1s^1$, He - $1s^2$,
- C - $1s^2 2s^2 2p^2$

АТОМНЫЙ ТЕРМ

- Атомный терм, является энергетической характеристикой многоэлектронного атома для схемы Рассел -Саундерса

$$T = {}^{2S+1}L_J$$

- $M = 2S+1$ - мультиплетность терма
- S, L, J – квантовые числа результирующих **спинового**, **орбитального** и **спин-орбитального** моментов.

Мультиплетность терма

- **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

- $$S = \left| \sum m_s \right|$$

Квантовое число L

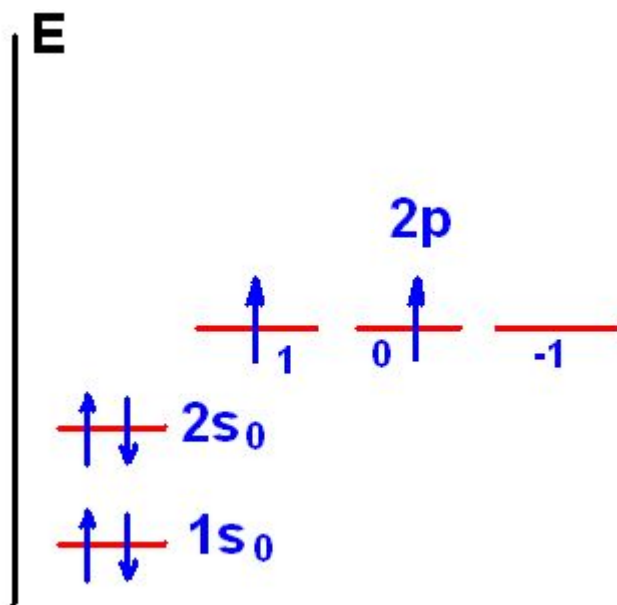
- Символ терма определяется по величине квантового числа L

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

$$L = |\Sigma m|$$

Энергетическая диаграмма атома С

- Распределение электронов в атоме С



Правила Хунда

1. Терм основного состояния всегда имеет **максимальную** мультиплетность **$M = 2S + 1$**
2. Из двух состояний с одинаковой мультиплетностью минимуму энергии соответствует состояние с **максимальным L**
3. При одинаковых значениях **M** и **L** минимум энергии соответствует терм с **минимальным значением J** при **заполнение уровня менее половины** (**$3p^1, 3p^2, 3d^1, 3d^2, 3d^3, 3d^4$**), во всех остальных случаях терм с **максимальным J**

Микросостояния электронов в С

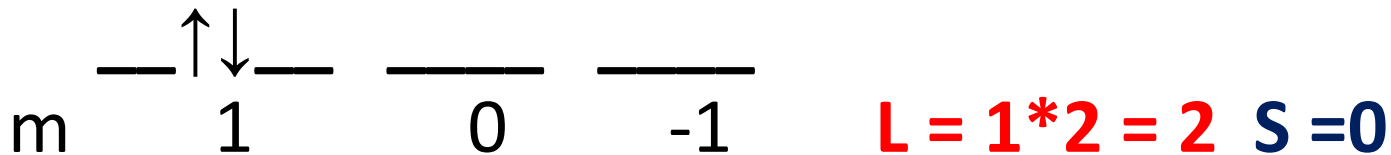
Электронная конфигурация атома
углерода

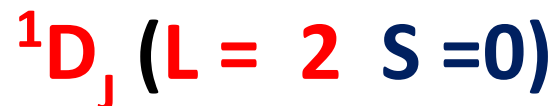
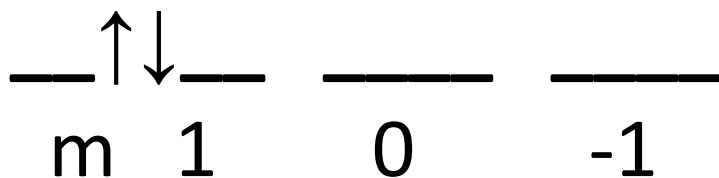
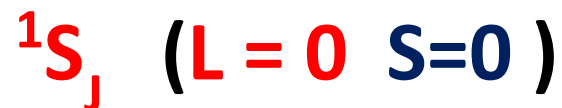
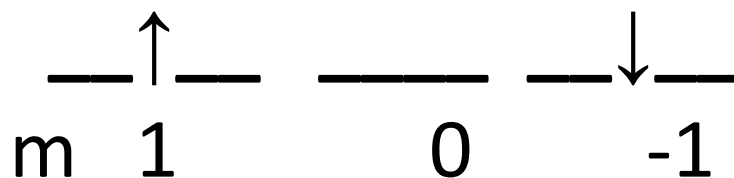
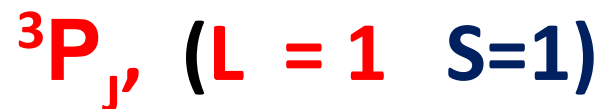
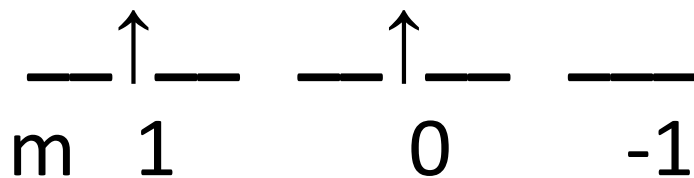


- Рассмотреть расположения **2-х** p-эл-нов.



$$L = 1 + 0 = 1 \quad S = 1/2 + 1/2 = 1 \quad L = 1 - 1 = 0 \quad S = 0$$





Применим правила Хунда :

Минимум энергии соответствует состояние с максимальной мультиплетностью, т.е. 3P_J

Микросостояния электронов в С

Электронная конфигурация атома
углерода $1s^2 2s^2 2p^2$

Имеем Термы 3P_J , 1S_J и 1D_J

