

Полный момент импульса электрона

С механическими моментами связаны магнитные моменты. В результате их взаимодействия происходит сложение моментов орбитального и спинового в полный момент импульса электрона. Символическая запись:

$$M_j = M_l + M_s;$$

где j – квантовое число полного момента.

Правило сложения угловых

моментов одинаковы для спинов и орбитальных моментов, \Rightarrow полный момент определяется аналогично орбитальному моменту.

$$M_j = \hbar \sqrt{j(j+1)};$$

$$j = l + s = l \pm \frac{1}{2};$$

Полный момент импульса электрона

Квантовое число j – полуцелое и положительное,

$$\text{при } l = 0, \quad j = s = 1/2.$$

Спин может быть сонаправлен орбитальному моменту, тогда они складываются:

$$j = l + s,$$

и может быть противоположен, тогда

$$j = l - s,$$

проекции полного момента:

$$M_{jz} = \hbar m_j;$$

$$m_j = j, j - 1, \dots - j;$$

т.е. возможны $2j + 1$ состояния,

отличающиеся значениями m_j

Полный момент импульса электрона

В случае $l = 0$, квантовое число полного момента j имеет только одно значение: $j = s = 1/2$, в остальных случаях – два значения.

Орбитальный и спиновый моменты взаимодействуют друг с другом. Энергия этого взаимодействия зависит от взаимной ориентации, \Rightarrow расщепление энергетических уровней. \Rightarrow каждый уровень, начиная с $l = 1$ расщепляется на два подуровня. Все уровни, кроме s , имеют дублетную структуру.

Полный момент импульса электрона

Уровни (или термы) имеют
символическое обозначение:

$${}^{\nu}L_j$$

где L – символ состояния, определяемого квантовым числом l , только большими латинскими буквами; **S, P, D, F**;

ν – мультиплетность: $\nu = 2s + 1$.

Примеры:

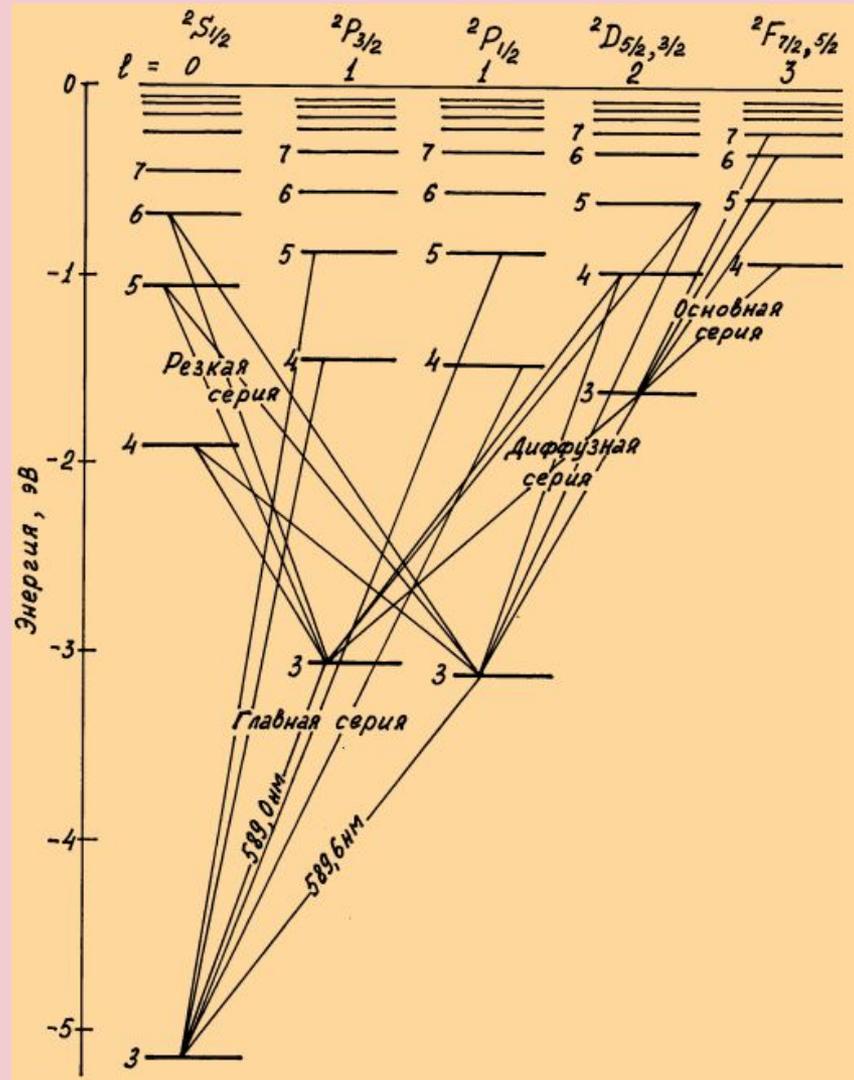
$${}^2S_{1/2}$$

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

$${}^2P_{3/2}$$

Уровни щелочных металлов

Исследования спектральных линий щелочных металлов приборами с большой разрешающей способностью показали, что линии являются двойными, т.е. образуют тонкую структуру. Спектральные линии из нескольких компонент называются мультиплетами, а количество компонент — мультиплетностью.



Уровни щелочных металлов

Элемент	Серия	Переход	Длина волны, нм
Li	главная	$2^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$	323,260
		$2^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$	323,263
Na	главная	$3^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	330,232
		$3^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	330,298
K	главная	$4^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$	404,414
		$4^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$	404,720
Cs	главная	$6^2S_{1/2} - 7^2P_{3/2}$	455,535
		$6^2S_{1/2} - 7^2P_{1/2}$	459,317

Тонкая структура

Для щелочных металлов расщепление энергетических уровней мало по сравнению с расстоянием между основными уровнями.

Для $\text{Li} \sim 10^{-5} \text{ эВ}$,

Для $\text{Cs} \sim 10^{-1} \text{ эВ}$.

Тонкая структура уровней и спектральных линий атомов щелочных металлов обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. У водорода тоже была экспериментально обнаружена тонкая структура, но расщепление энергетических уровней оказалось слишком мало и обычно им пренебрегают.

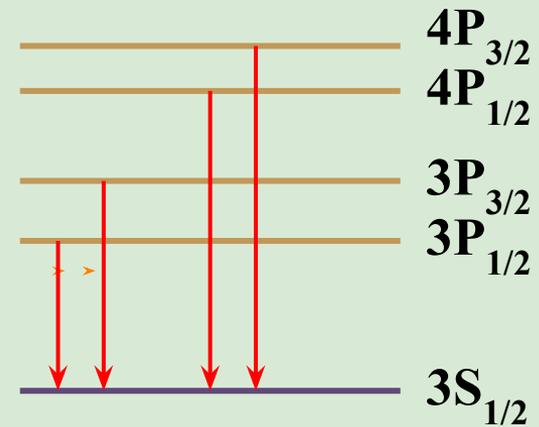
Тонкая структура

Правило отбора для $j \Rightarrow \Delta j = 0, \pm 1.$

Закономерности: главная серия:

переход $np \rightarrow s \Rightarrow$ две
близкорасположенные линии.

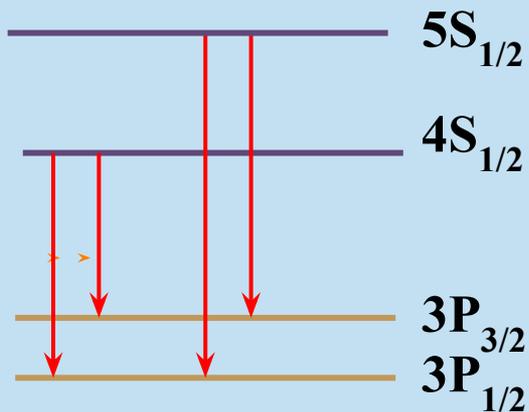
Расщепление разных
энергетических p – уровней
различно, \Rightarrow разное расщепление
линий.



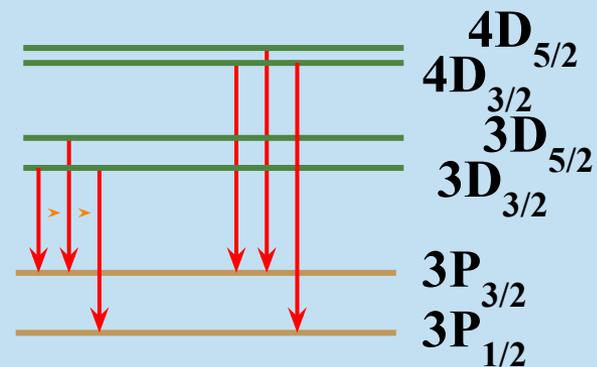
Главная серия:

Тонкая структура

Резкая серия : переход $ns \rightarrow p$, s – уровень не расщепляется \Rightarrow две линии из-за расщепления p – уровня \Rightarrow расщепление линий всегда одинаково. Диффузная серия: переход $nd \rightarrow p$, расщепляются оба уровня d и p , но из четырех переходов один запрещен отбором ($d_{5/2} \rightarrow p_{1/2}$) \Rightarrow три линии (сложный дублет), расщепление линий разное и для d небольшое \Rightarrow нечеткое.



Резкая серия:



Диффузная серия:

Многоэлектронные атомы

Каждый электрон в атоме обладает орбитальным M_l

и собственным M_s

моментами. $\Rightarrow M_J$

соответствующие магнитные моменты, \Rightarrow

взаимодействие между ними.

Орбитальный и спиновый моменты складываются в результирующий момент

\Rightarrow возможны два случая.

Многоэлектронные атомы

Орбитальные моменты взаимодействуют между собой сильнее чем со спинами, аналогично спины тоже сильнее взаимодействуют между собой, \Rightarrow

все орбитальные моменты M_l

складываются в общий орбитальный момент M_L

а спины M_s в общий спин M_S

затем они складываются в полный момент атома M_J

\Rightarrow **Связь Рессель – Саундерса.**

Многоэлектронные атомы

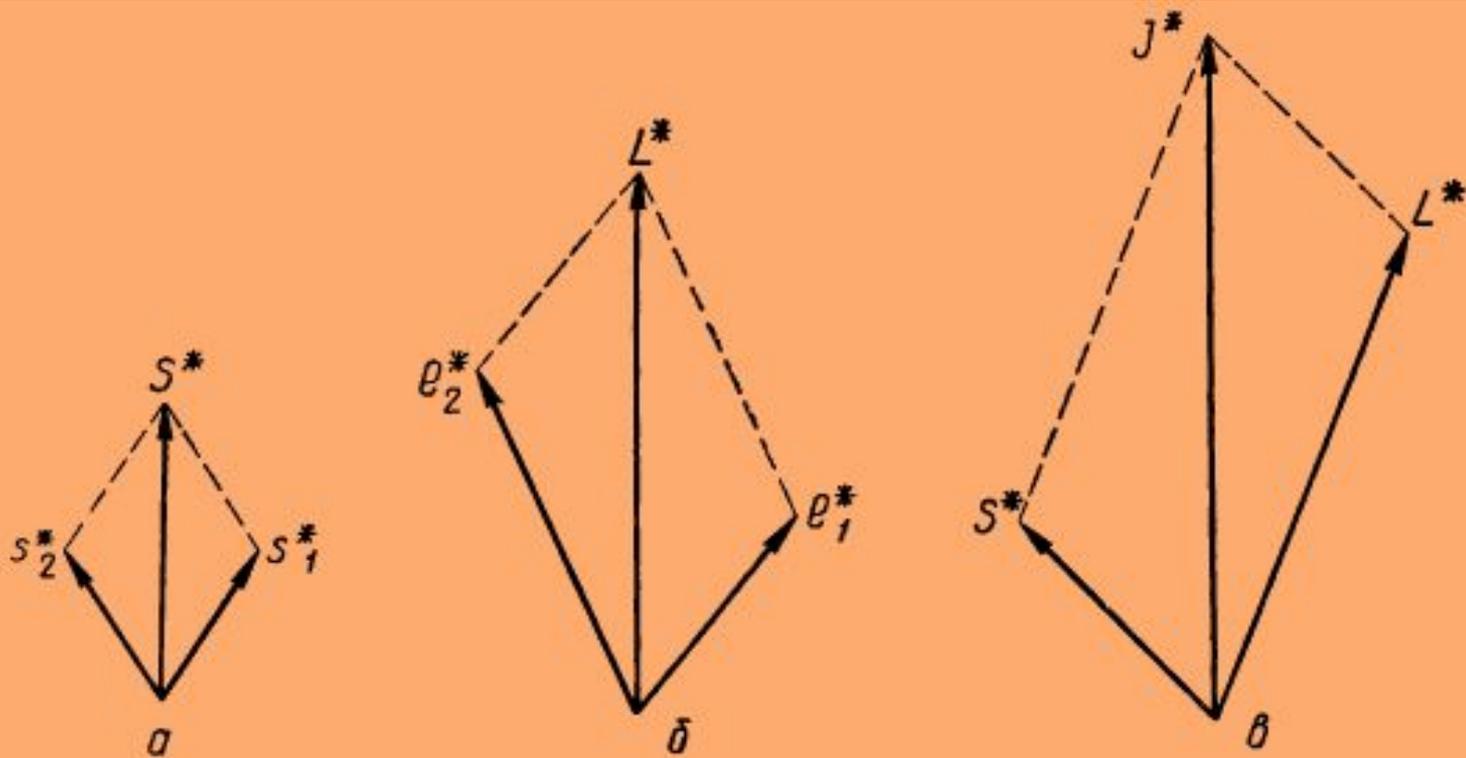


Рис. 4. Векторная модель двух электронов, иллюстрирующая LS -взаимодействие (связь Рассел—Саундерса):

a — спин—спиновое; $б$ — орбитально—орбитальное; $в$ — спин — орбитальное.

Многоэлектронные атомы

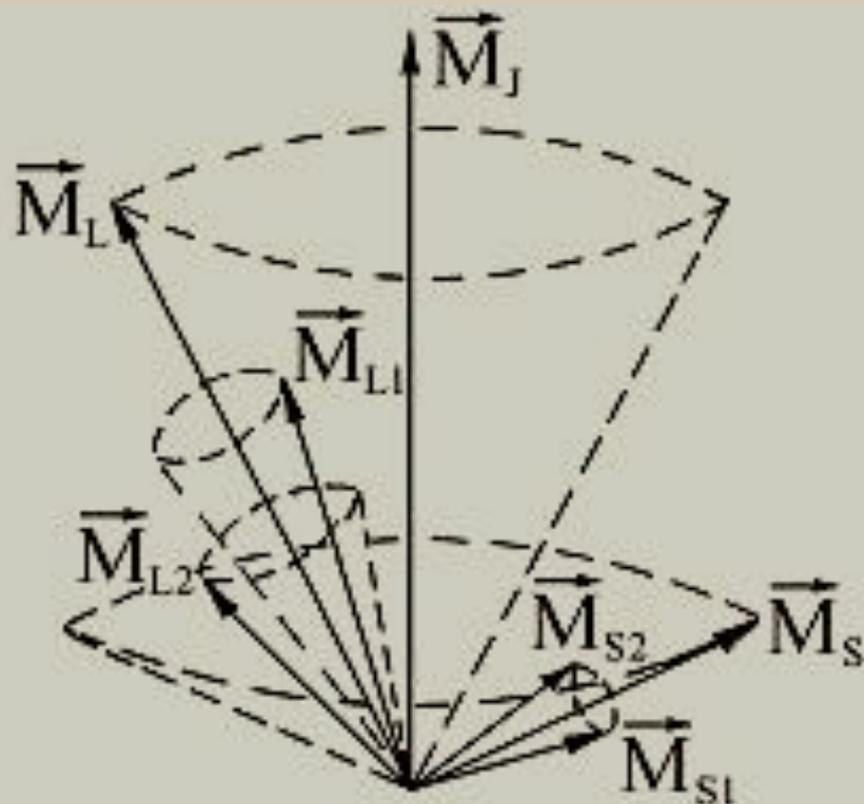


Рис. 4. Схема сложения орбитального и спинового моментов импульсов атома с двумя валентными электронами при LS -связи

Многоэлектронные атомы

Второй случай:

орбитальный момент M_l и спин M_s

каждого электрона складываются в полный момент M_j

а затем моменты M_j

всех электронов складываются в полный момент атома M_J

Это так называемая

$j - j$ СВЯЗЬ,

наблюдается у тяжелых атомов.

Многоэлектронные атомы

Сложение моментов происходит по квантовым законам.

Процедура:

Сложение двух моментов:

квантовое число $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|,$

потом так же с третьим и т.д.

l_i всегда целое число, $\Rightarrow L$ тоже всегда целое число.

$$L_{max} = \sum l_i,$$

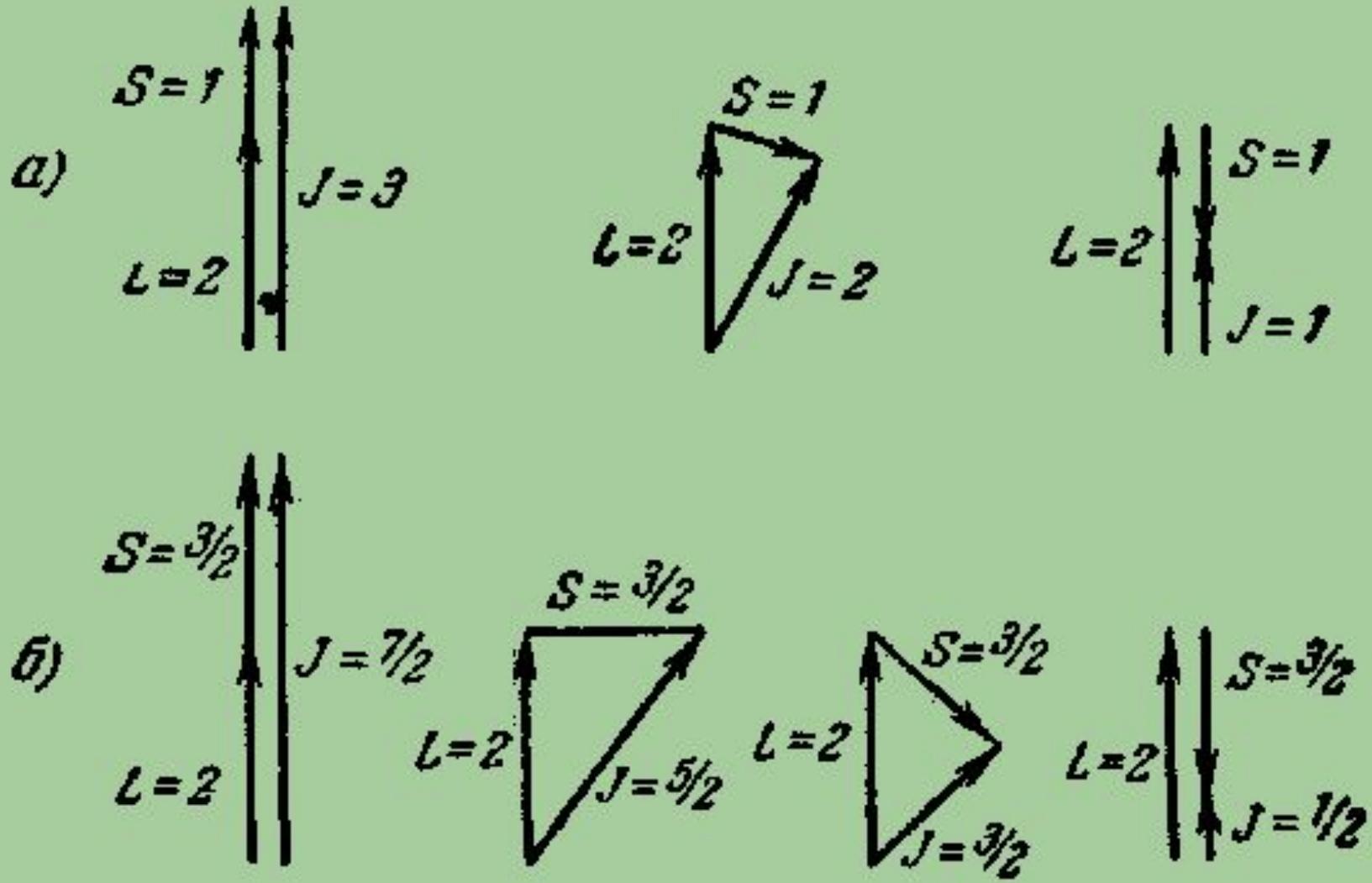
$$L_{min} = \sum |\pm l_i|_{min}$$

\Rightarrow суммарный момент может быть нулем.

Процедура сложения спинов такая же.

$S_{max} = \sum s_i = n \cdot \frac{1}{2}$ При четном количестве принимает целые значения от 0 до $n \cdot \frac{1}{2}$. При нечетном – полуцелые значения от $\frac{1}{2}$ до $n \cdot \frac{1}{2}$.

Многоэлектронные атомы



Многоэлектронные атомы

При данных L и S квантовое число результирующего момента J будет целым или полуцелым, в зависимости от S , т.е. при четном количестве электронов – целое, при нечетном – полуцелое.

Терм атома

$${}^{\nu}L_j$$

– под L подразумевается одна из букв: S, P, D, F;

символ содержит сведения о всех квантовых числах атома.

$$\nu = 2S + 1.$$

При $S < L$ дает мультиплетность.

Т.е. количество подуровней, различающихся числом J .

Многоэлектронные атомы

Энергия атома зависит от взаимной ориентации всех моментов L_l L_s и суммарных L_L L_S между собой.

Правила отбора:

$$\Delta L = 0 \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0 \pm 1$$

Магнитный момент атома

Определенное экспериментально гиромагнитное соотношение для орбитального момента совпадает с классическим.

$$\mu_L = \frac{-e\hbar}{2m} L_L = \frac{-e\hbar}{2m} \sqrt{L(L+1)} = -\mu_B \sqrt{L(L+1)};$$

$$\hat{\mu}_z = -\mu_B m_L;$$

Гиромагнитное соотношение для спина в два раза больше классического \Rightarrow

$$\mu_S = \frac{-e\hbar}{m} L_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)};$$

Из за удвоенного магнетизма спина, гиромагнитное соотношение для полного момента:

$$\mu_J = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)};$$

$$\mu_{Jz} = -\mu_B g m_J;$$

Магнитный момент атома

Фактор Ланде:

$$g = \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} + 1;$$

Если $S = 0$, то $J = L$ и $g = 1$,

если $L = 0$, то $J = S$, и $g = 2$.

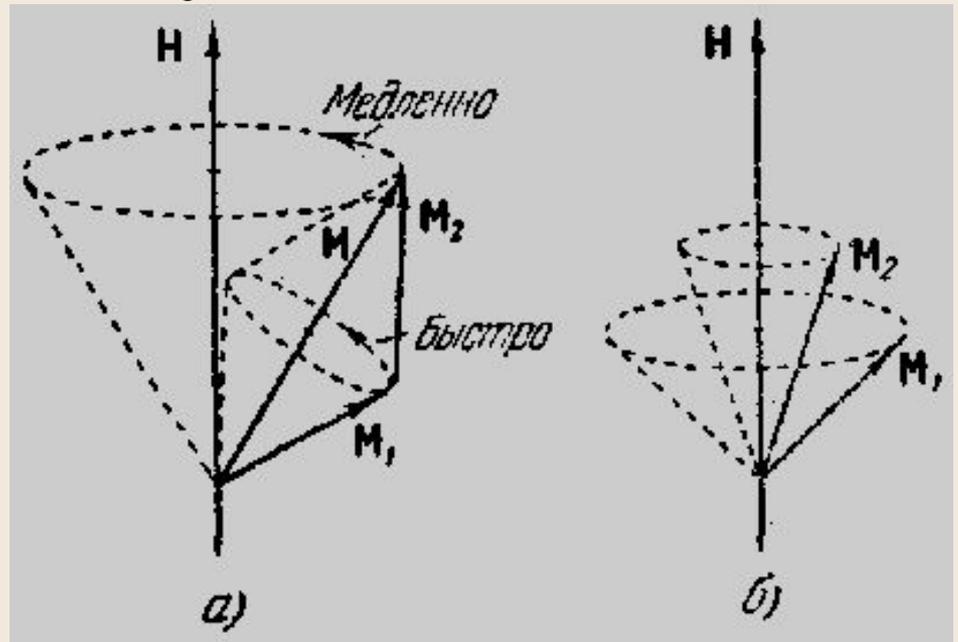
Фактор Ланде может быть нулем и даже иметь значения меньше единицы. Т.е. магнитный момент может быть равен нулю, хотя механический момент отличен от нуля.

Векторная модель атома

Векторная модель – условное построение, совокупность правил, позволяющих получить результаты, подтверждающиеся строгими расчетами.

Если определены только модуль и одна компонента вектора момента, то он может иметь направление по образующей конуса и прецессирует вокруг оси z .

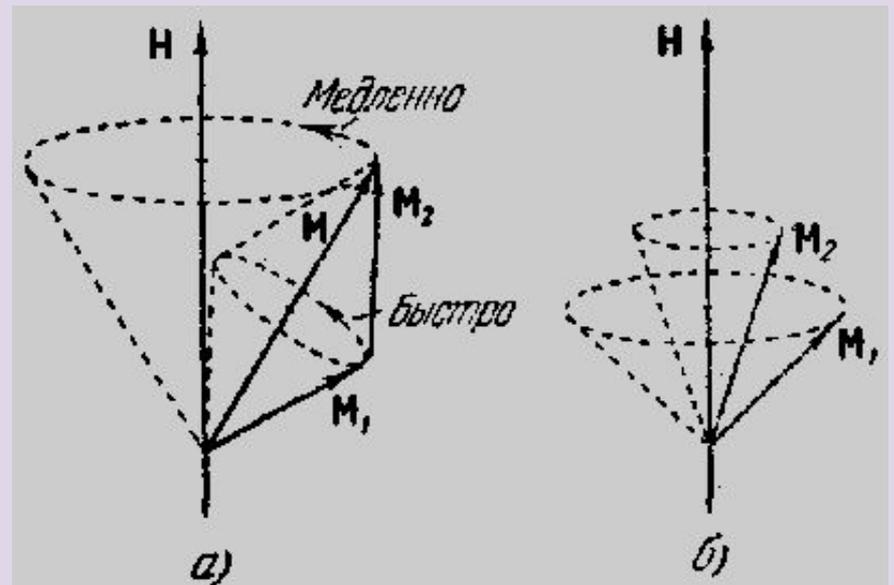
Если по оси z направлено магнитное поле \mathbf{B} (H), то скорость прецессии будет пропорциональна B .



Векторная модель атома

По правилам векторной модели складываемые моменты L_1 и L_2 прецессируют вокруг направления результирующего момента. Через магнитные моменты они взаимодействуют друг с другом. \Rightarrow Скорость прецессии предполагается пропорциональной интенсивности взаимодействия. И, т.к. определены L и L_z , \Rightarrow вектор L прецессирует вокруг оси z .

Если вдоль оси z направлено поле B (H), то в зависимости от сил взаимодействия моментов между собой и полем возможны два случая.



Векторная модель атома

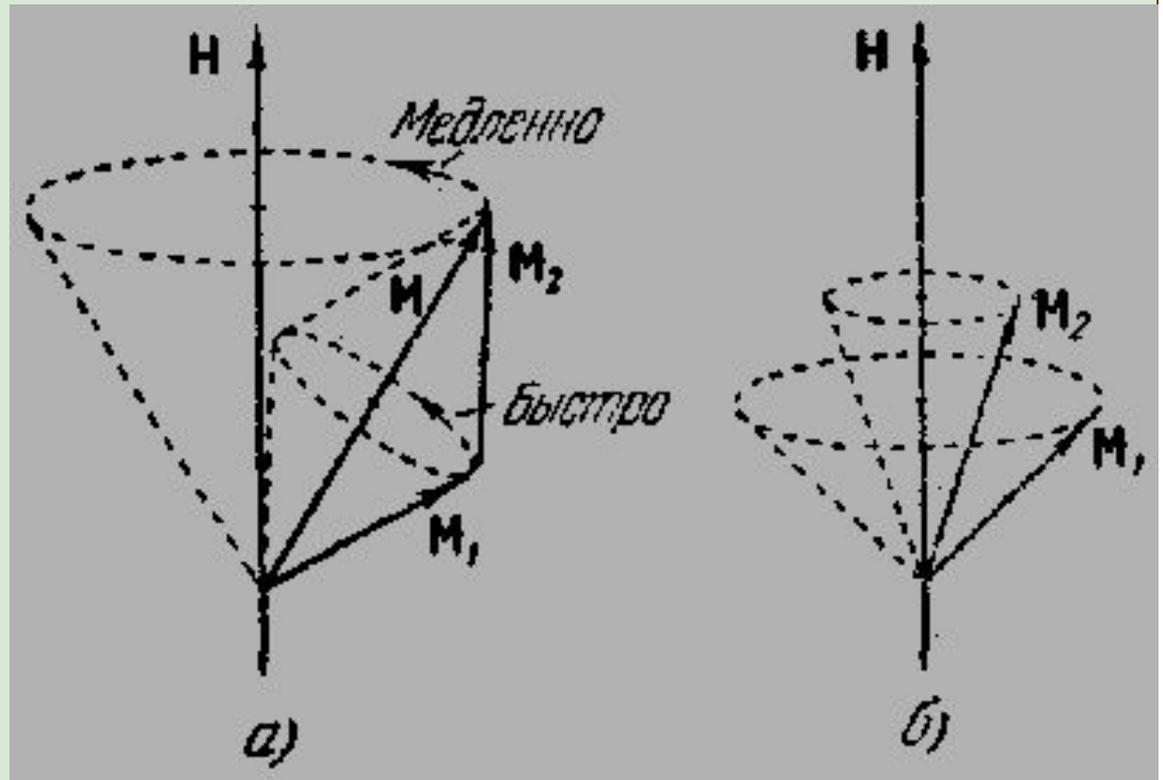
1. Моменты складываются в результирующий момент, который прецессирует вокруг

\vec{B}
 B

и вокруг него прецессируют складываемые моменты.

2. Другой случай: когда L_1 и L_2 по отдельности прецессируют вокруг

\vec{B}
 B



Векторная модель атома

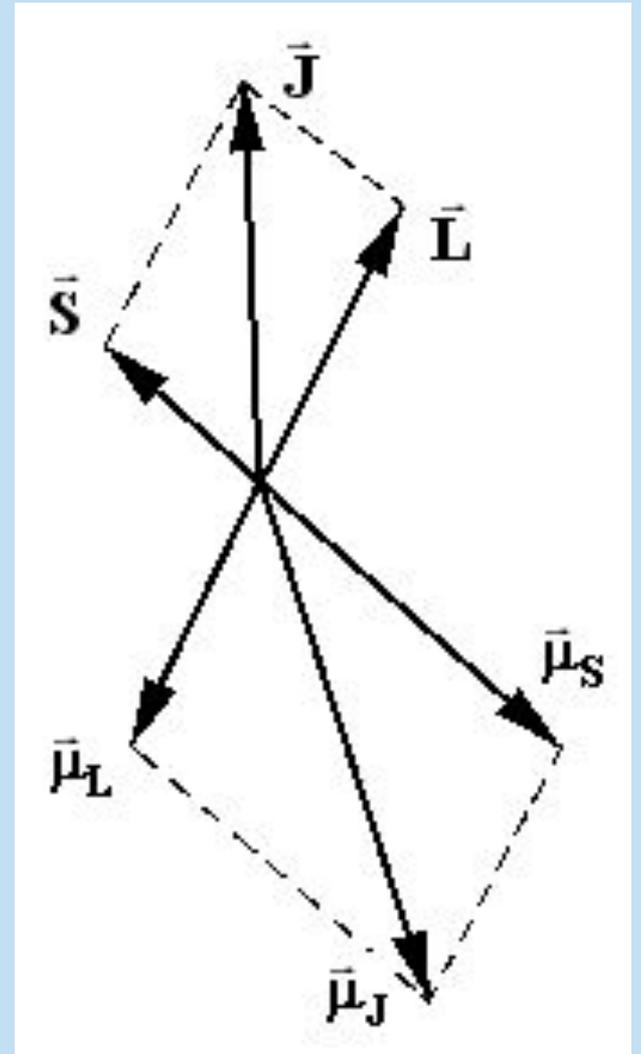
Вывод формулы фактора Ланде: по правилам векторной модели рисуются вектора $L_L, L_S, L_J,$

\Rightarrow соответственно им μ_L, μ_S, μ_J

$$\mu_L = -\mu_B \sqrt{L(L+1)};$$

$$\mu_S = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)};$$

Из-за удвоенного магнетизма спина μ_J не коллинеарен L_J . Векторы L_L , и L_S прецессируют вокруг направления L_J и вокруг этого направления прецессирует μ_J



Векторная модель атома

Среднее значение: $\langle \mu_J \rangle$ направлено по линии L_J .

Его и нужно найти.

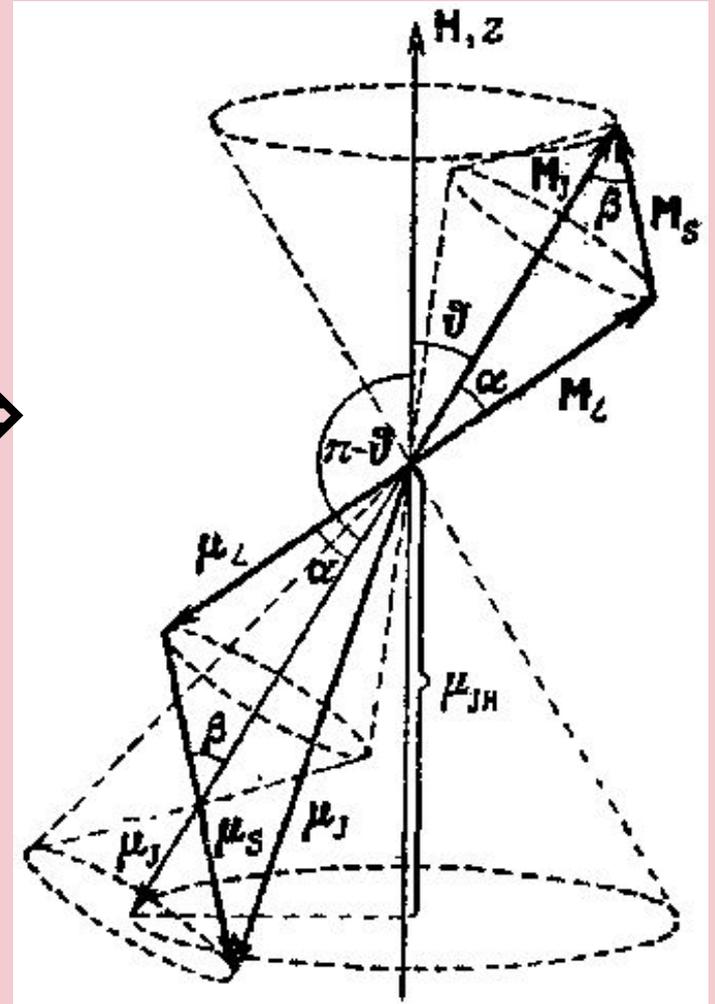
$$\langle \mu_J \rangle = -|\mu_L| \cos \alpha - |\mu_S| \cos \beta;$$

$$L_S^2 = \left(L_J - L_L \right)^2 =$$

$$= L_J^2 + L_L^2 - 2L_J L_L \cos \alpha; \quad \Rightarrow$$

$$\cos \alpha = \frac{L_J^2 + L_L^2 - L_S^2}{2L_J L_L} =$$

$$= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)L(L+1)}};$$



Векторная модель атома

Аналогично $L_L^2 = L_J^2 + L_S^2 - 2L_JL_S \cos \beta; \Rightarrow$

$$\cos \beta = \frac{L_J^2 + L_S^2 - L_L^2}{2L_JL_S} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)S(S+1)}};$$

$$\langle \mu_J \rangle = -\mu_B \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$= -\mu_B g \sqrt{J(J+1)};$$

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1;$$

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

В основном (невозбужденном) состоянии атома электроны должны располагаться на самых низких доступных для них энергетических уровнях ($1s$ состояние).

Согласно принципу Паули в одном состоянии не может находиться одновременно более одного электрона \Rightarrow последовательное заполнение уровней начиная с низших.

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m , m_s . В атоме не должно быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел.

Энергия состояния сильнее возрастает с увеличением n чем с увеличением l . и слабо зависит от чисел m и m_s .

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

Совокупность электронов с одинаковым n образуют оболочку. Разделяется на подоболочки, отличающиеся числом l . На оболочке могут находиться не более $2n^2$ электронов. Названия оболочек из рентгеновской спектроскопии:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7
обозначение	K	L	M	N	O	P	Q

Подоболочки обозначаются двумя способами:

Например: M_1 M_2 M_3
 $3s$ $3p$ $3d$

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

n	l	АО	m_l	Энергетические подуровни	Максимальное число электронов на энергетическом уровне
1	0	1s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	2
2	0	2s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	8
	1	2p	-1, 0, 1	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	
3	0	3s	0	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	18
	1	3p	-1, 0, 1	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

Слой	n	l	m_l	m_s	Оболочка	Слой	n	l	m_l	m_s	Оболочка			
K	1	0	0	↑↓	K (1s)	N	4	0	0	↑↓	N ₁ (4s)			
		0	0	↑↓				L ₁ (2s)						
L	2	1	-1	↑↓	L ₂ (2p)				1	-1	↑↓	N ₂ (4p)		
		0	0	↑↓					0	0	↑↓			
		+1	↑↓	+1				↑↓						
M	3	0	0	↑↓	M ₁ (3s)			2	2	-2	↑↓	N ₃ (4d)		
		1	-1	↑↓						-1	↑↓			
		0	0	↑↓	0					↑↓				
		+1	↑↓	+1	↑↓									
		M ₃ (3d)	2	-2	↑↓					M ₃ (3d)	3		3	-3
				-1	↑↓	-2	↑↓							
0	↑↓			-1	↑↓									
+1	↑↓			0	↑↓									
		+1	↑↓				+1	↑↓						
		+2	↑↓				+2	↑↓						
		+2	↑↓				+3	↑↓						

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

По мере заполнения электронных уровней атомов периодически повторяются сходные электронные конфигурации сверх полностью заполненных подоболочек \Rightarrow периодическая повторяемость химических и оптических свойств.

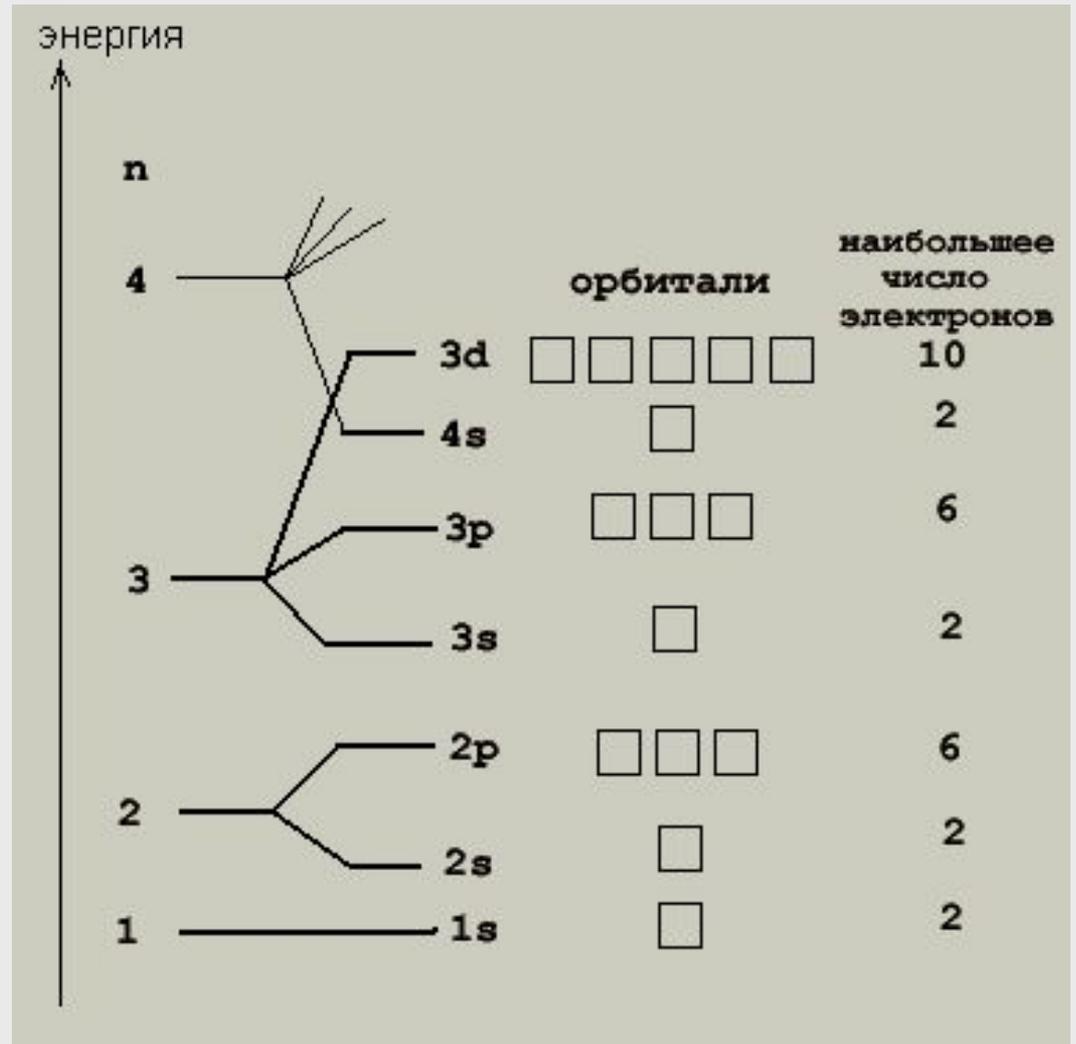
Для полностью заполненной оболочки характерно равенство нулю суммарных моментов: и спинового и орбитального

$$(L = 0, S = 0, J = 0).$$

\Rightarrow при определении момента атома, заполненные подоболочки можно не принимать во внимание.

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

1. Из принадлежащих данной конфигурации термов, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением S и наибольшим при таком S значении L .



Распределение электронов по энергетическим уровням атома.

2. Если заполнено не более половины подболочки то

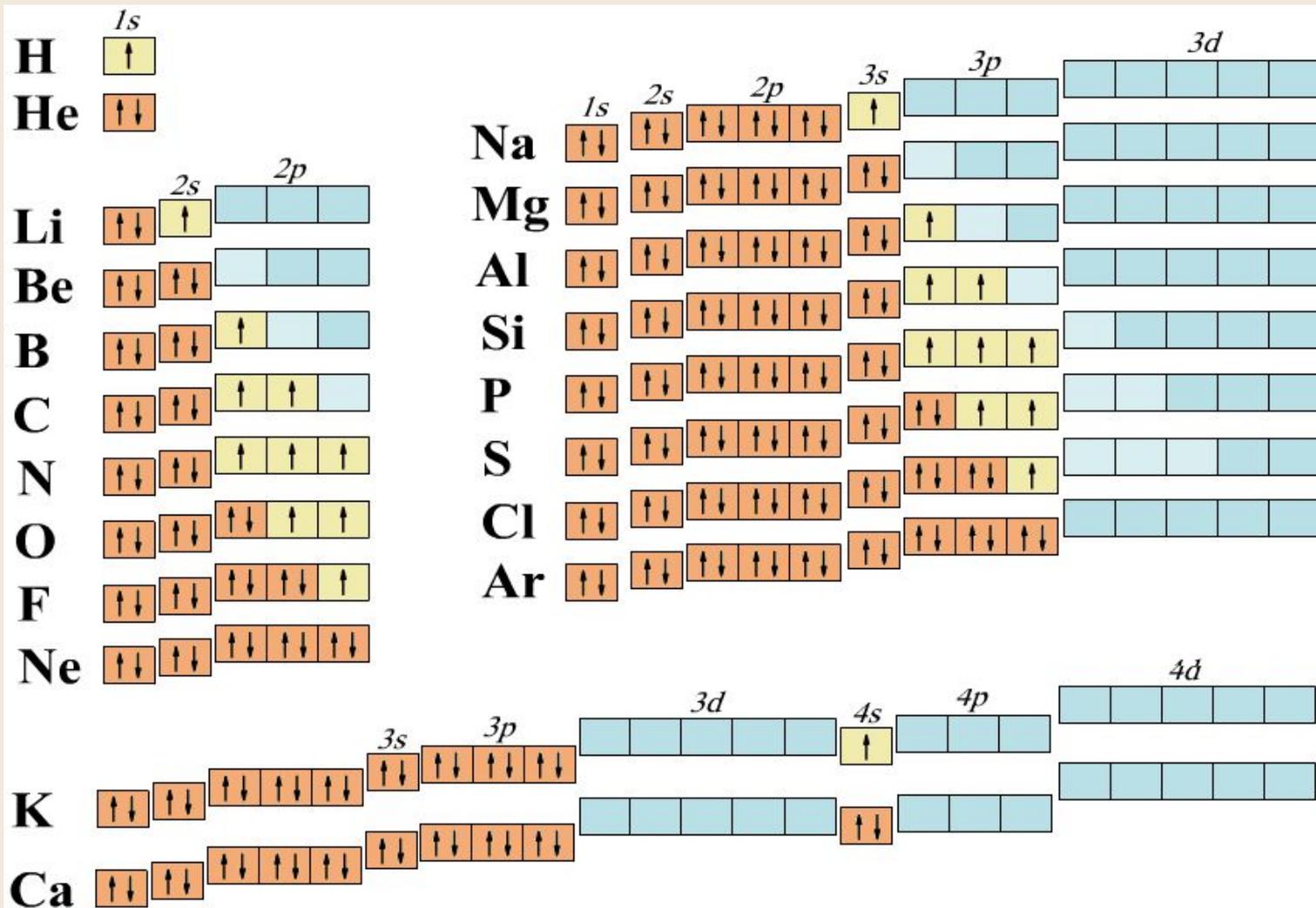
$$J = |L - S|,$$

в остальных случаях

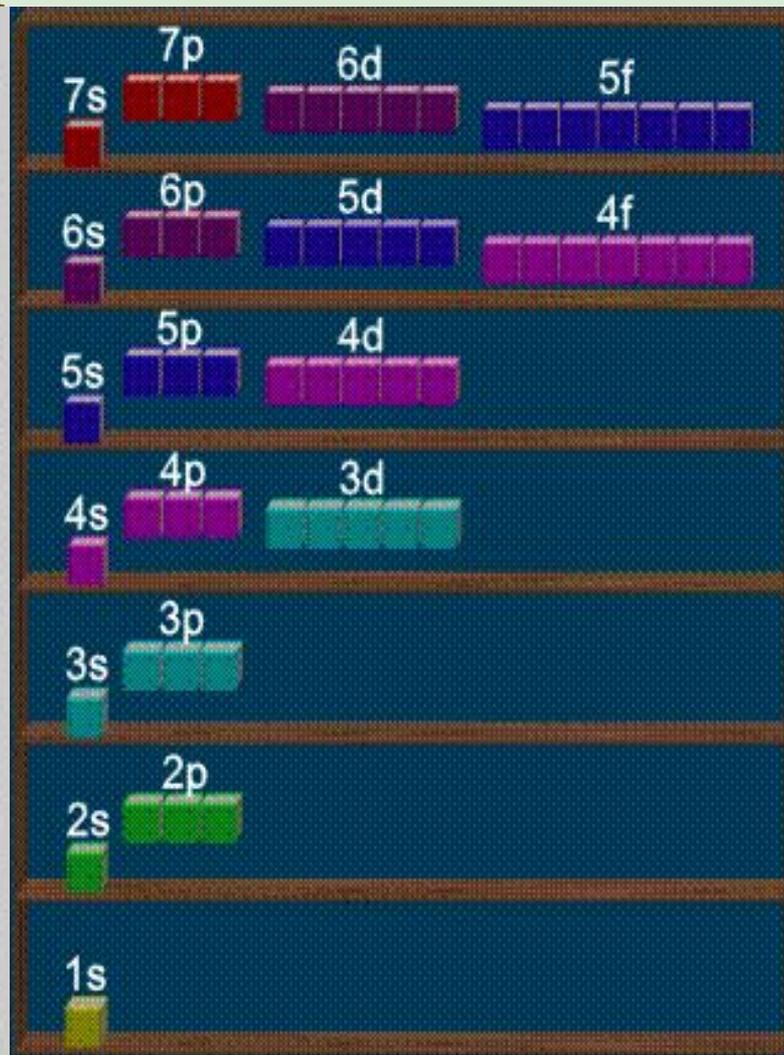
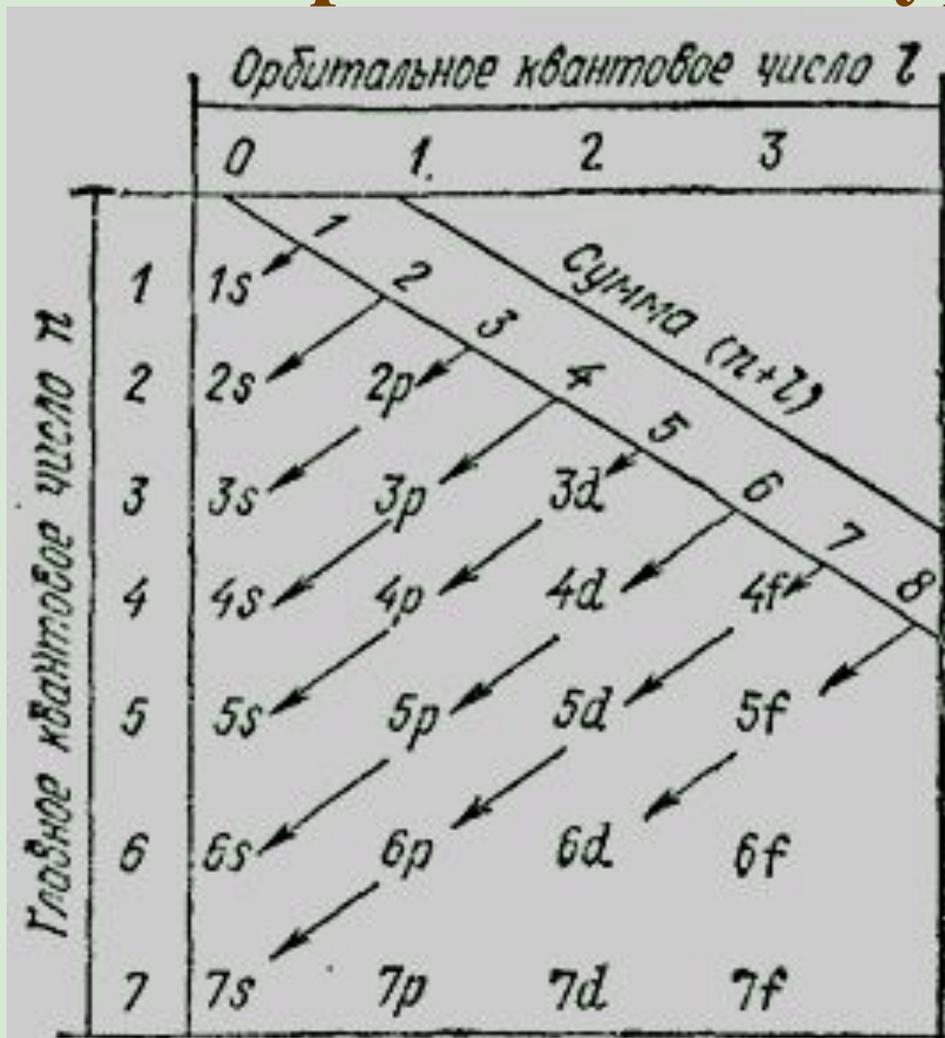
$$J = L + S.$$

	1s	2s	2p			3s	3p			3d				4s	
K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						↑
Ca	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						↑↓
Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					↑↓
Ti	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				↑↓
V	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			↑↓

Распределение электронов по энергетическим уровням атома.



Распределение электронов по энергетическим уровням атома.



Энергия молекулы

Силы, удерживающие атомы в молекуле, вызваны действием внешних электронов. Электроны внутренних оболочек при объединении атомов в молекулу остаются в прежних состояниях.

Ковалентная связь образуется парами электронов с противоположно направленными спинами. В молекулах с одинаковыми ядрами электроны распределены симметрично, дипольный момент молекулы равен нулю. Молекулы с разными ядрами имеют дипольный электрический момент из-за несимметричного расположения электронов.

Ядра считаются неподвижными.

Энергия молекулы

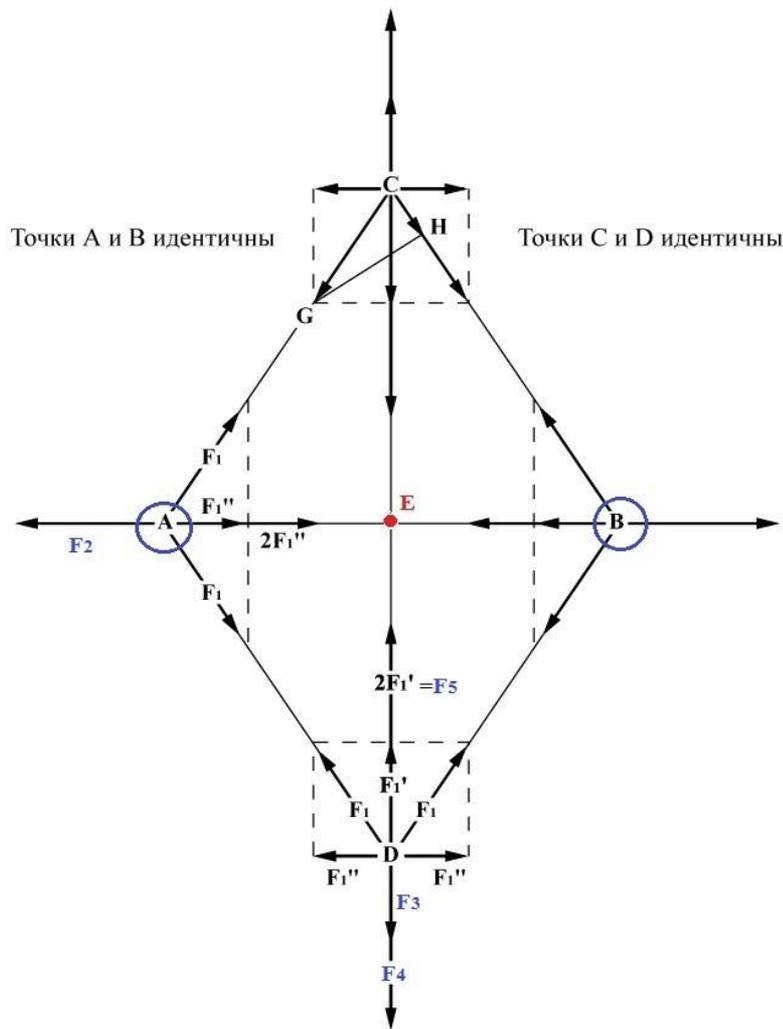
Для молекулы водорода: Потенциальная энергия

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r_{1a}} - \frac{ke^2}{r_{2a}} - \frac{ke^2}{r_{1b}} - \frac{ke^2}{r_{2b}} + \frac{ke^2}{r_{12}} + \frac{ke^2}{R};$$

Оператор Лапласа записывается для каждого электрона.

⇒ уравнение Шредингера для молекулы водорода.

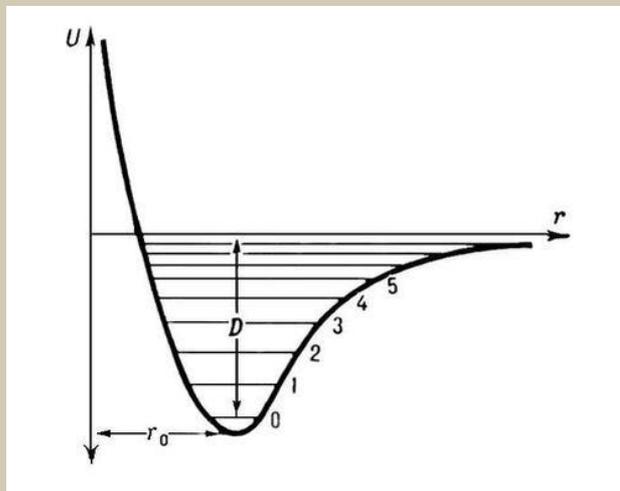
Энергия молекулы



Собственные значения энергии зависят от R и зависимости имеют различный характер для параллельных и антипараллельных спинов. Образование молекулы возможно лишь при антипараллельных спинах электронов.

Энергия молекулы

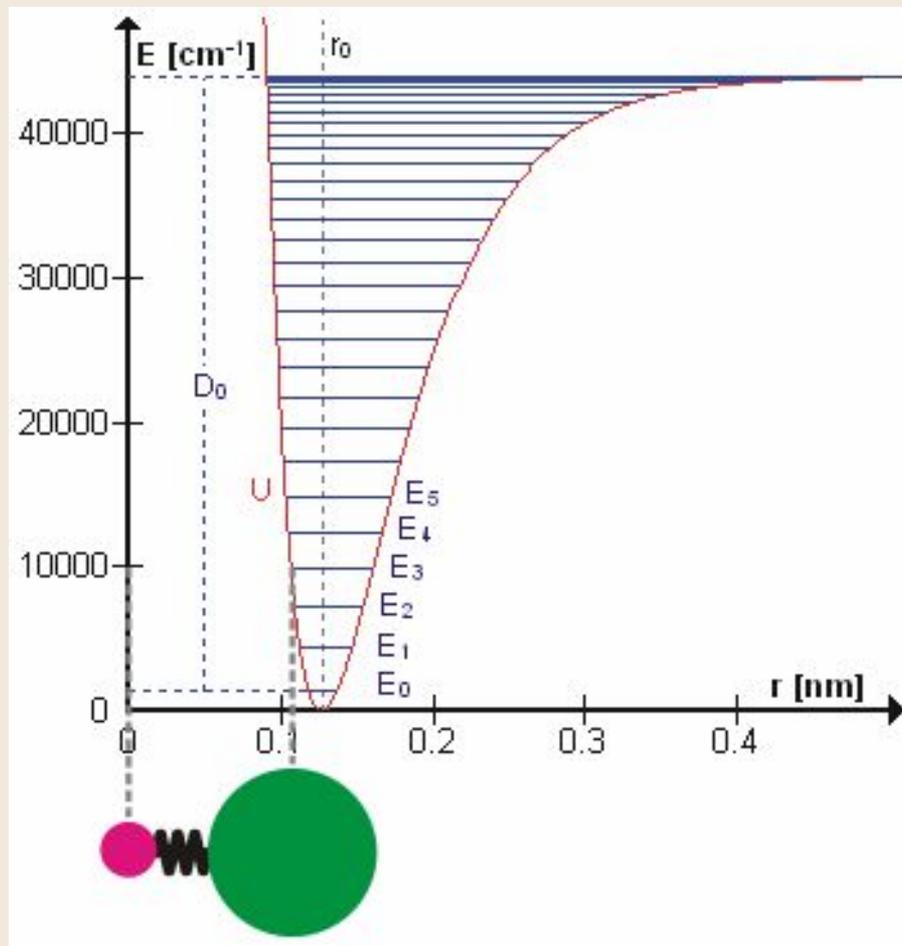
В двухатомных молекулах энергия имеет минимум при некотором значении R . Изменение электронной конфигурации молекулы приводит к изменению кривой зависимости энергии от расстояния между ядрами R , другим будет и асимптотическое значение энергии $E_{01} \rightarrow E_{02}$.



Энергия молекулы

Электронная, колебательная и вращательная энергия молекулы в первом приближении независимы.

$$E = E_e + E_v + E_r$$



Энергия молекулы

Полосатые спектры из большого числа близко расположенных линий: вращательные, колебательно-вращательные и электронно-колебательные полосы. Для последних характерен кант с одной стороны.

Вращательные и колебательно-вращательные полосы наблюдается только для несимметричных молекул с отличным от нуля дипольным моментом, электронно-колебательные для всех.

