Многоэлектронный атом

Лекция 6

Принцип Паули

- **В кванто - химических расчетах полную волновую функцию задают иным образом – виде спин –орбитали Слейтера**

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\,\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\,\alpha(2) & \dots & \Psi_1(r_{2n})\,\alpha(2n) \\ \Psi_1(r_1)\,\beta(1) & \Psi_1(r_2)\,\beta(2) & \dots & \Psi_1(r_{2n})\,\beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1)\,\beta(1) & \Psi_n(r_2)\,\beta(2) & \dots & \Psi_n(r_{2n})\,\beta(2n) \end{vmatrix}$$

Принцип Паули

Для атома Не 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 антисимметрич-на относительно перестановки электронов (Постулат**

Правила заполнения электронов по АО

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

Правила Хунда (Выбор основного терма с Emin)

- $E \sim T = f(S, L, J)$
- 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

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

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

Спин **Мультиплетность**

Обозначение

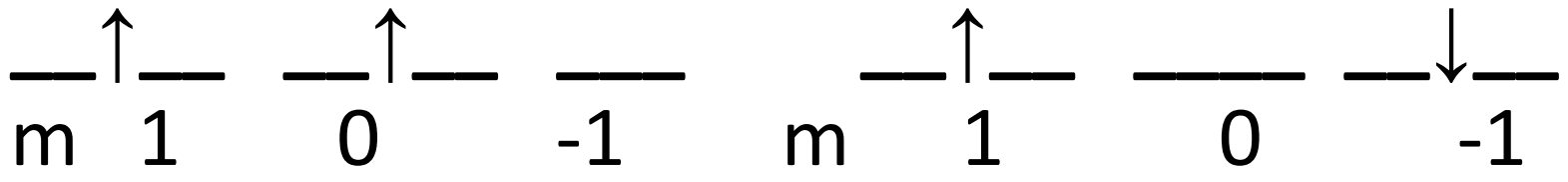
S = 0	M = 2S+1 = 1	Синглет
S = ½	M = 2S+1 = 2	Дуплет
S = 1	M = 2S+1 = 3	Триплет
S = 3/2	M = 2S+1 = 4	Квартет

Микросостояния электронов в С

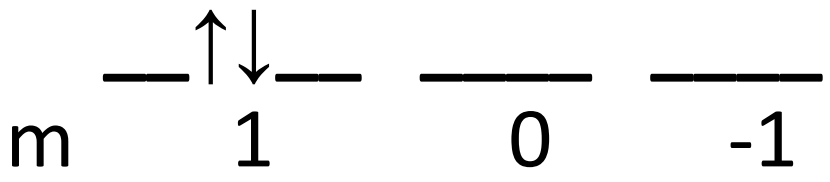
Электронная конфигурация атома углерода

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

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



L =1 + 0 = 1 S=½+½=1 L = 1 - 1 = 0 S=0



L = 1*2 = 2 S =0

L = |Σm| S = |Σm |

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 заполне-ние АО вторым эл-ном с

Спин-орбитальное квантовое число

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

J **- квантовое число полного (результирующего) момента**

- **L-S связь (связь Рассел-Саундерса)**
- **Ряды Клебша -Гордона:**

  J = L+S, L+S -1, ……, L-S

  с шагом ΔJ =1
- **Общее число вырожденных состояний для терма равно** $g_J = (2L + 1)(2S + 1)$

Общее число вырожденных состояний для терма

- $g_J = (2L + 1)(2S + 1)$
- $^1S \Longrightarrow L = 0;\ S = 0\ J = 0\ \ ^1S_0\ \ g_J = 1$
- $^1D \Longrightarrow J = L+S = 2+0,\ \ L-S = 2-0,\ \ J = 2$

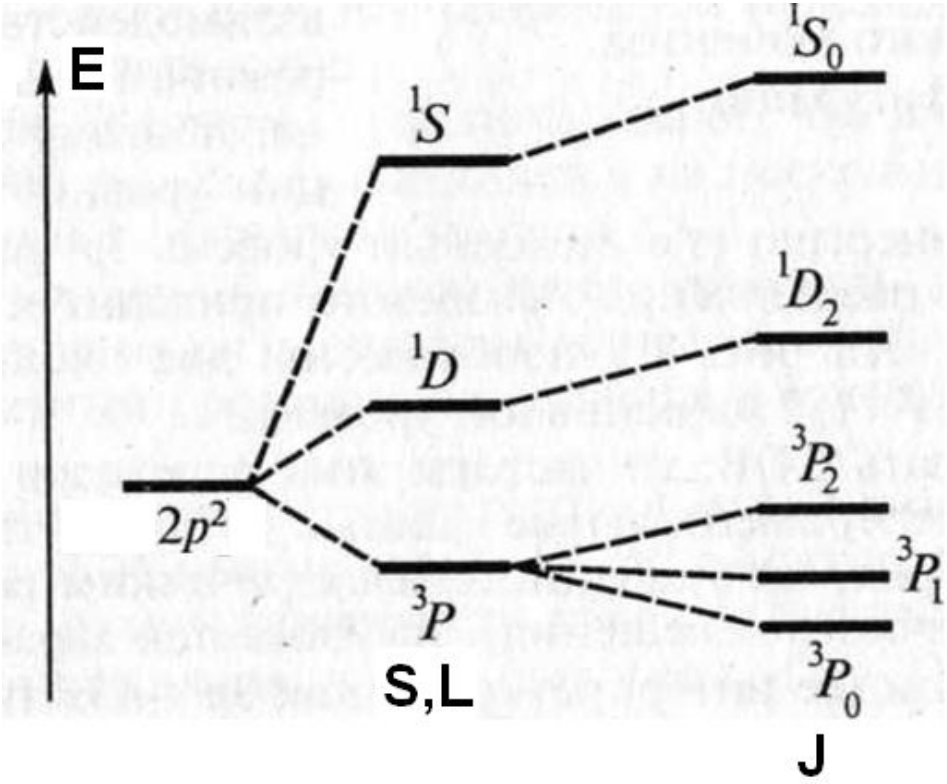
  имеем терм $^1D_2\ \ g_J = 5$
- $^3P \Longrightarrow L+S = 1+1 = 2,\ L-S = 0,\ J = 2, 1, 0$.

  имеем три терма $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2\ g_J = 9$

  $^1S_0\ \ ^1D_2\ \ ^3P_0,\ \ \ ^3P_1,\ \ \ ^3P_2$

Энергетические состояния атома C

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



Эффект Зеемана

Расщепление энергетических уровней в магнитном поле.

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

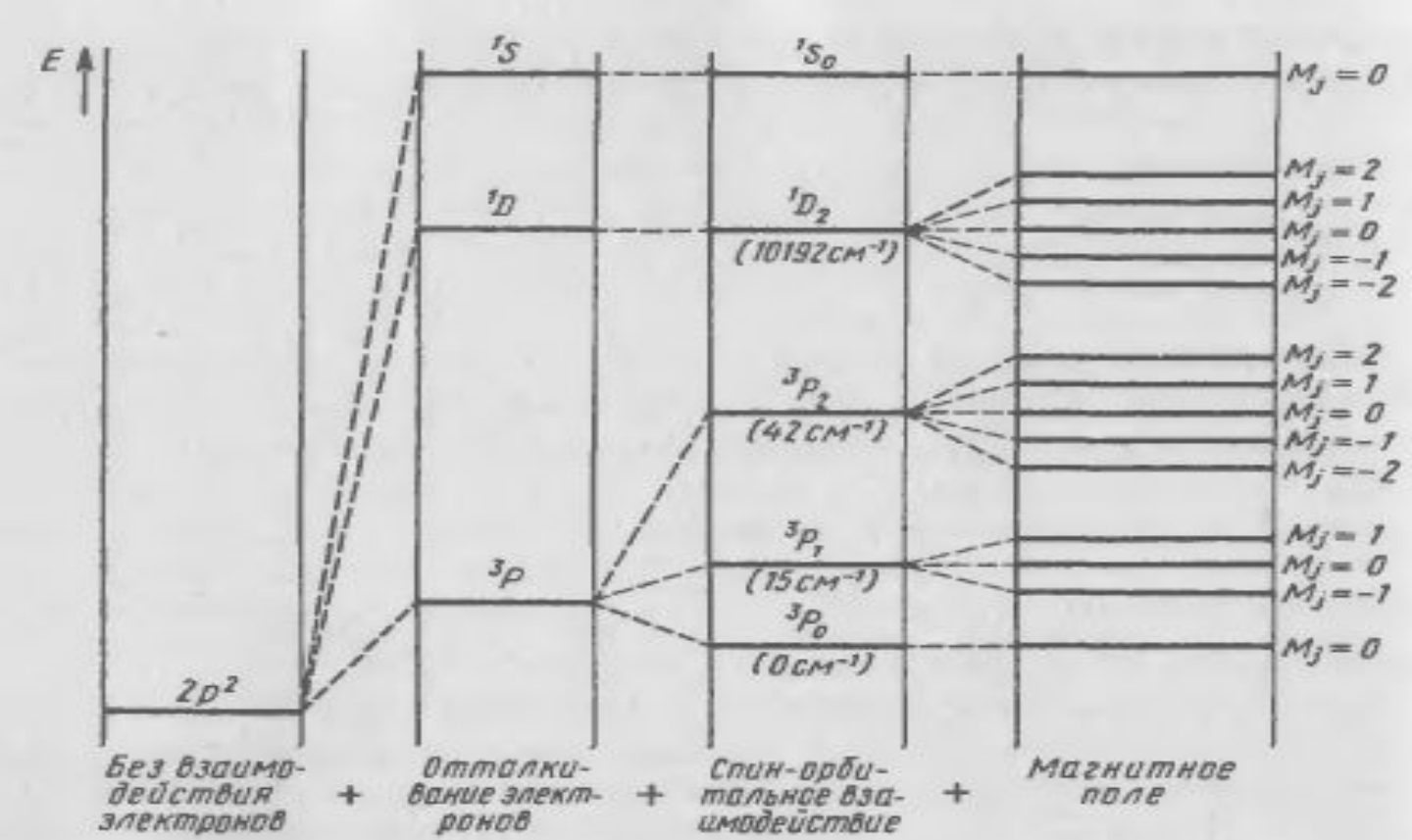


Рис. 1.13. Диаграмма уровней энергии $2p^2$-конфигурации (не в масштабе)

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

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

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

* ЛАНТАНОИДЫ	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
** АКТИНОИДЫ	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**

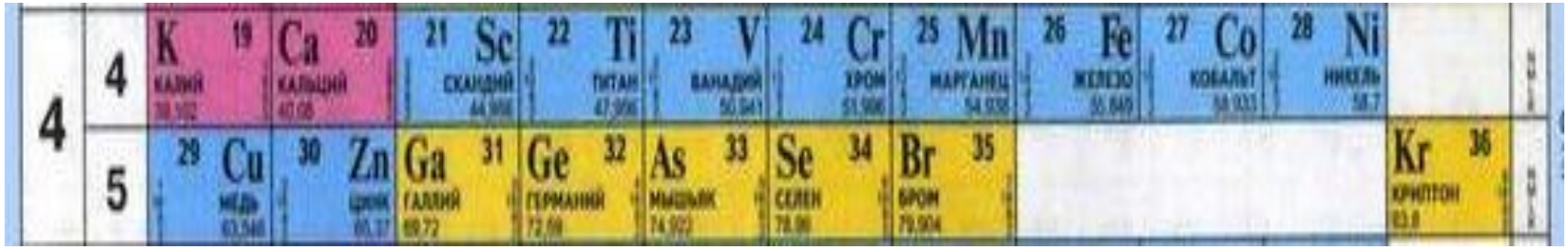
ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H 1,008						(H)	2 4,003 He
2	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 10,81 B	6 12,01 C	7 14,01 N	8 16,0 O	9 19,0 F	10 20,18 Ne
T	$^2S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2P_{1/2}$	$^3P_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$	$^1S_0$

Заполнение электронов с 1 по 3 период

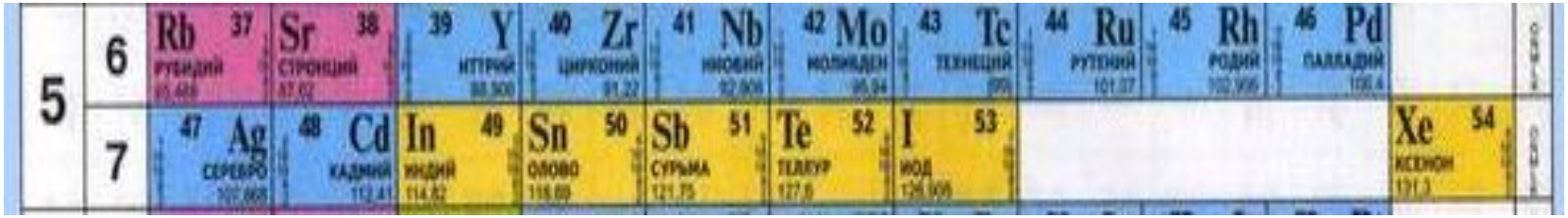
1s<2s<2p

Заполнение 3d,4d -АО

- 4s<3d<4p



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



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

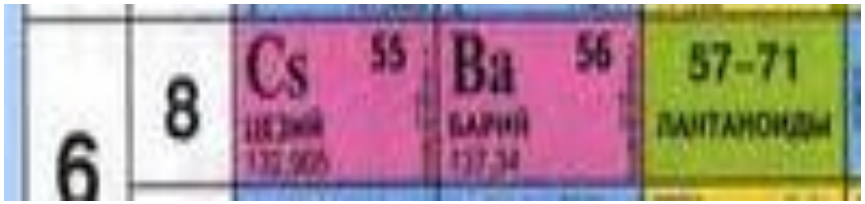
Заполнение nf- АО

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

6n<4f(n -2)

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

$6s^2 5d^0 4f^7$



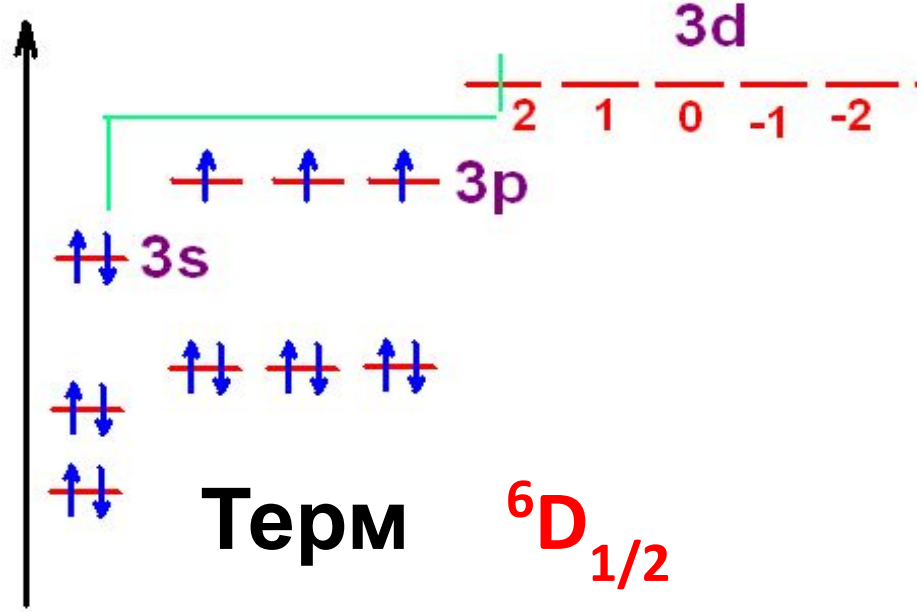
Возбужденное состояние атома

- Если электрон переходит с одной АО на другую с большей Е, 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

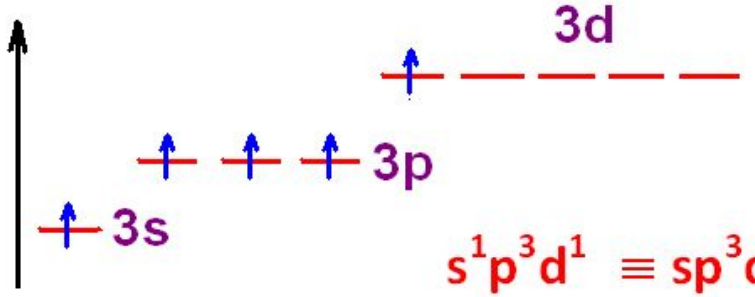
Возбужденное состояние атома

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

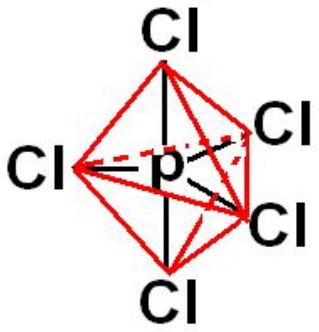
  Терм $^4S_{3/2}$
- Это трехвалентное состояние – PH_3
- Рассмотрим возбужденное состояние в PCl_5 :



Терм $^6D_{1/2}$



$s^1p^3d^1 \equiv sp^3d$



Потенциал ионизации (I)

Потенциал ионизации I_i

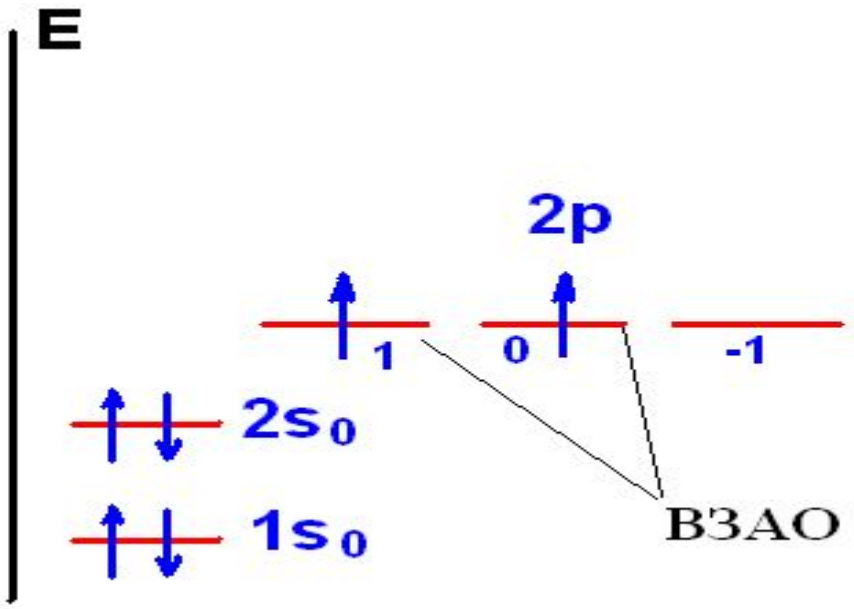
$$A_{газ} = A^+_{газ} + e^- + I_1 \qquad A^+_{газ} = A^{2+}_{газ} + e^- + I_2$$

$$I_1 < I_2 < I_3 < \ldots < I_n$$

Удаление на бесконечно большое рас-стояние первого электрона – называют первым вертикальным потенциалом ионизации I_V. Для такого ПИ справедлива теорема Кумпанса $E_{ВЗАО} = -I_V$

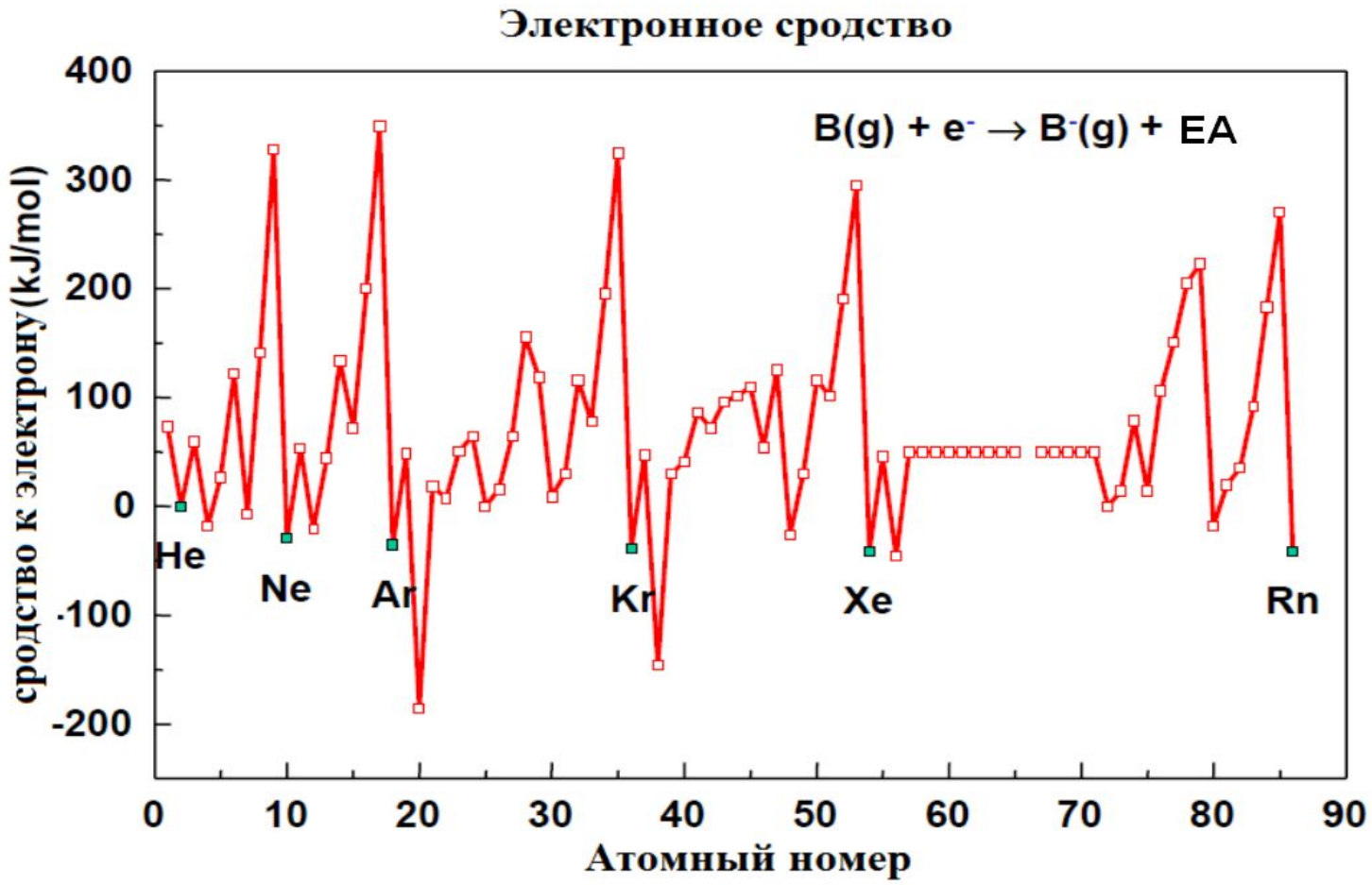
Энергетическая диаграмма атома C

- $E_{ВЗАО} = -I_V$



Сродство к электрону (EA)

B(г) + e □ B$^-$(г) + 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**

$$X_{P,M} - X_{P,X} = Q^{1/2}$$

$$M_2 + X_2 = 2MX + Q$$

где Q – тепловой эффект реакции

Электроотрицательность атома

Необходимо постулировать значение χ_P одного из элементов □ $\chi_{P,H}$ =0

Полинг в 1939 г он приписал водороду значение

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

- Маликкена предложил квантовохимический метод определения ЭО

$$\chi_M = ½*(I_{V1} + EA)$$

- Связь Малликеновских χ_M и Поллинговых χ_P дается соотношением.

Электроотрицательность атома

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

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

- Шкала электроотрицательности позволяет определить распределение зарядов на связи

Например CO $X_C = 2,6$ $X_O = 3,5$ $C^{+\delta}---O^{-\delta}$

по Полингу CH $X_H = 2,15$ $H^{+\delta}---C^{-\delta}$

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