

ФИЗИКА И ХИМИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

лектор

Иванов Константин Львович

Историческая справка

Левкипп с острова Милет

ок. 500-440 г. до н.э.

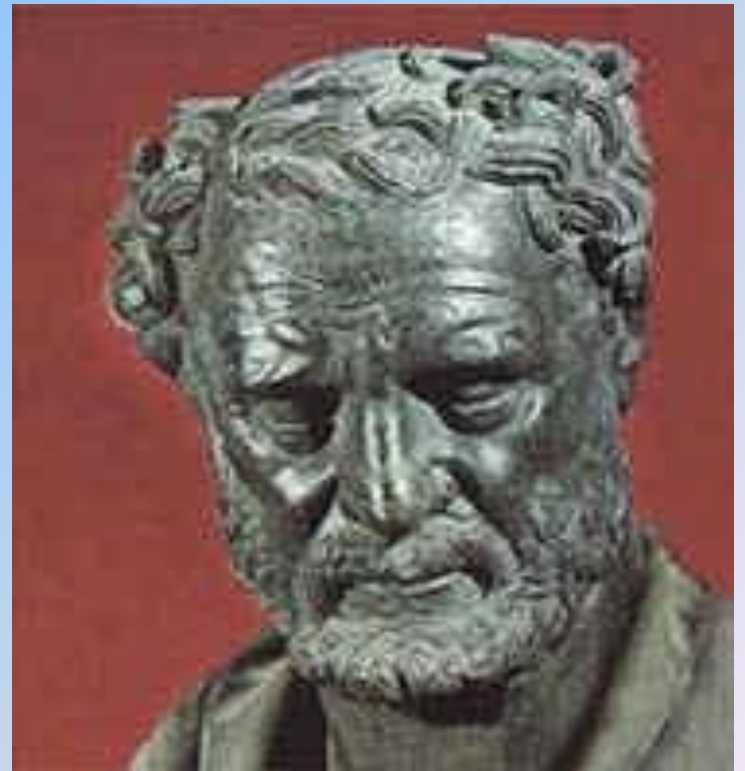
Вводит понятие атома

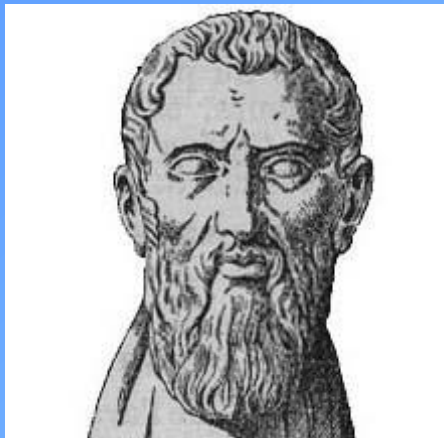


Демокрит из Абдеры

ок. 470-360 г. до н.э.

Развивает учение
Левкиппа

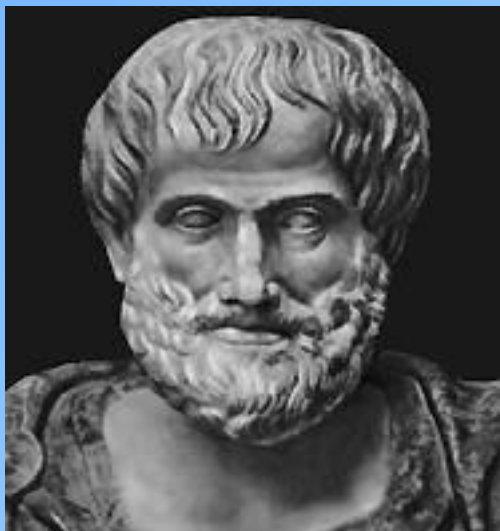




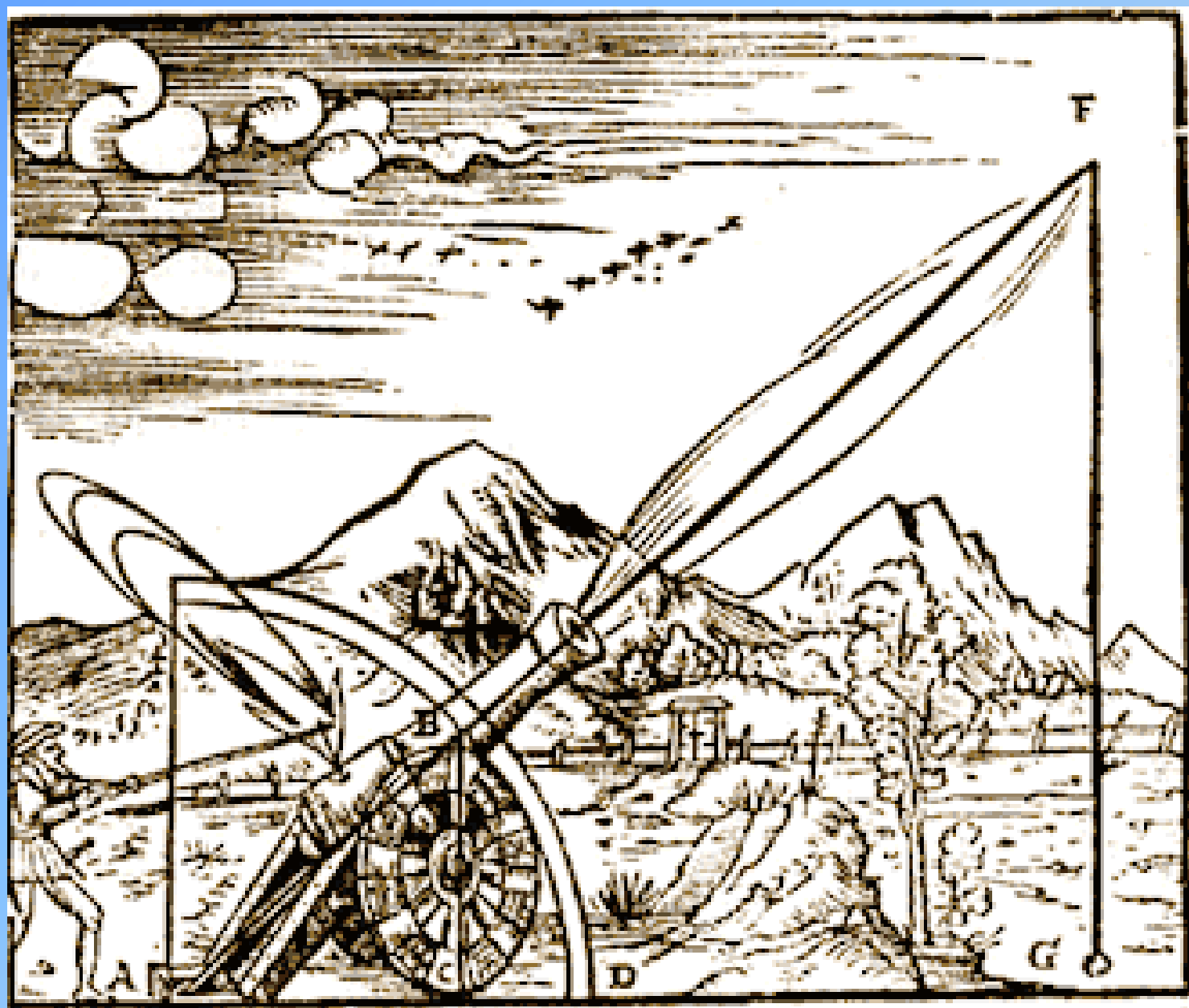
490-430 г. до н.э. – Зенон



428-348 г. до н.э. – Платон



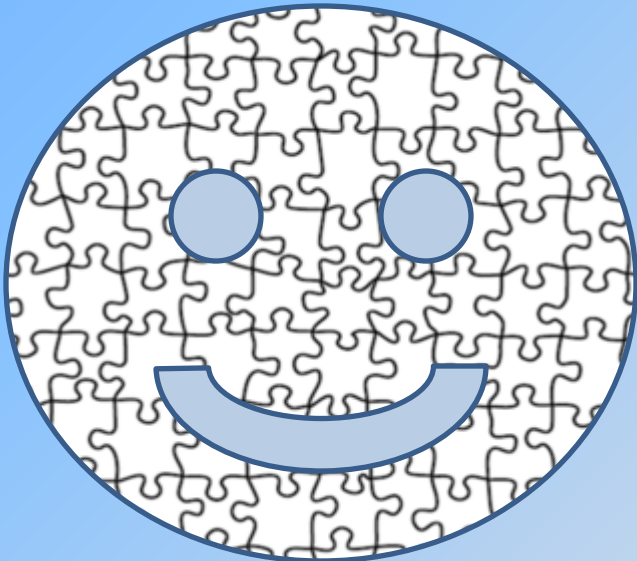
384-322 г. до н.э. – Аристотель



Лукреций

99-55 г. до н.э.

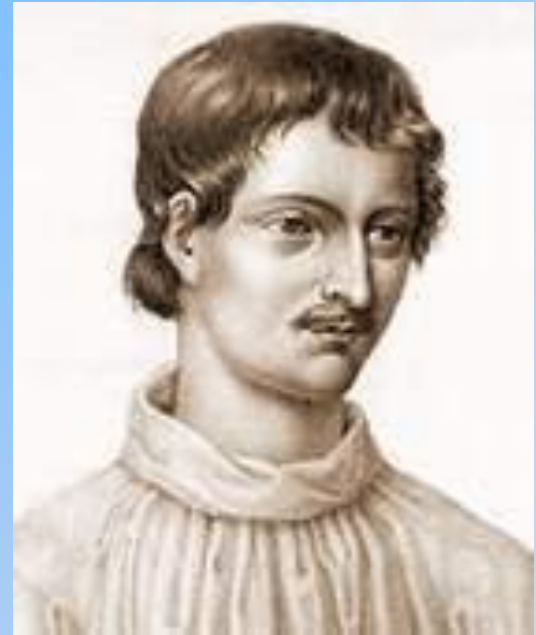
связывает свойства вещей со
свойствами составляющих их
атомов



1543-1600 г.

—

Дж. Бруно



1564-1642 г

—

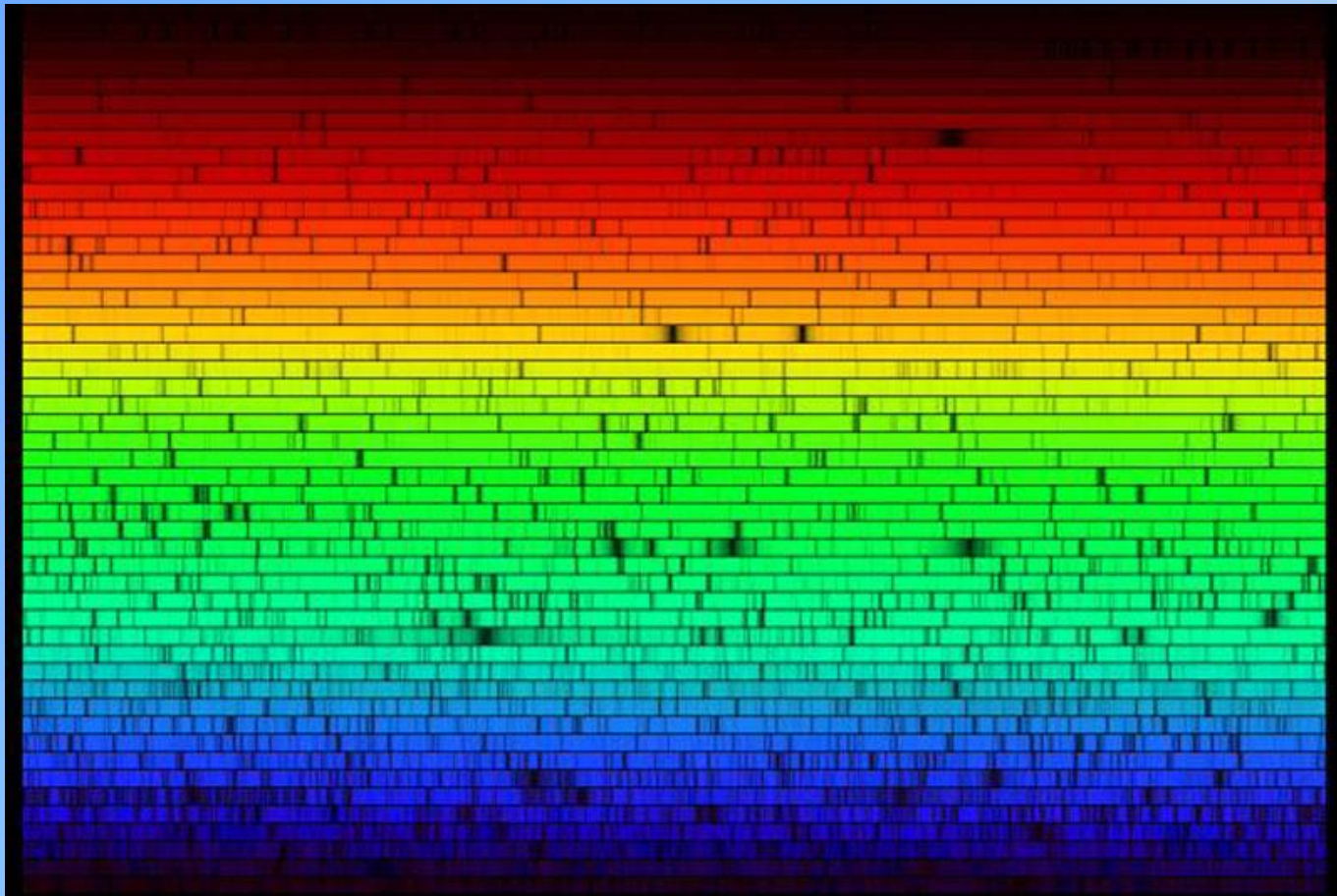
Галилей

Вещество состоит из частиц, а тепло —
не что иное, как движение частиц



Йозеф Фраунгофер

1814 г.



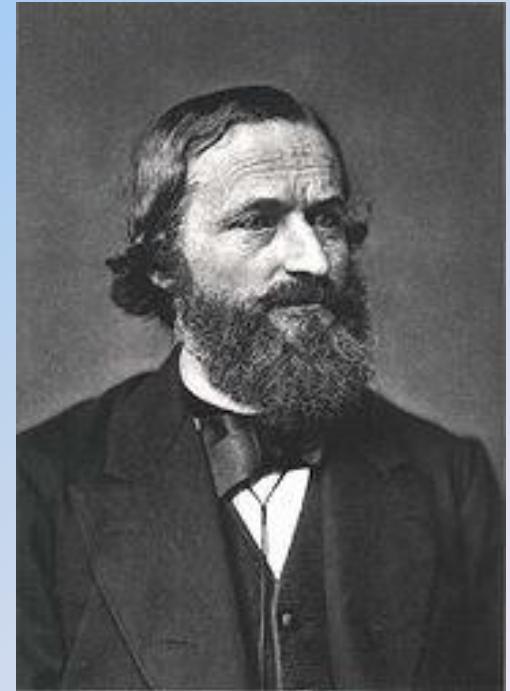
Роберт
Вильгельм
Бунзен



1854 г.

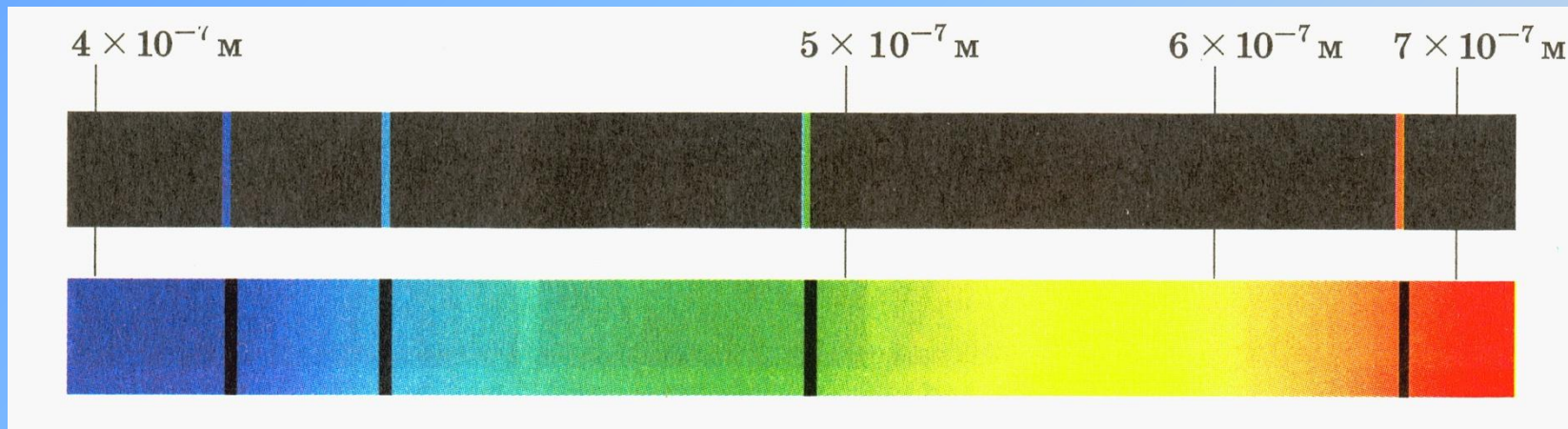


Густав
Роберт
Кирхгоф



Иоганн Якоб Бальмер

1885 г.



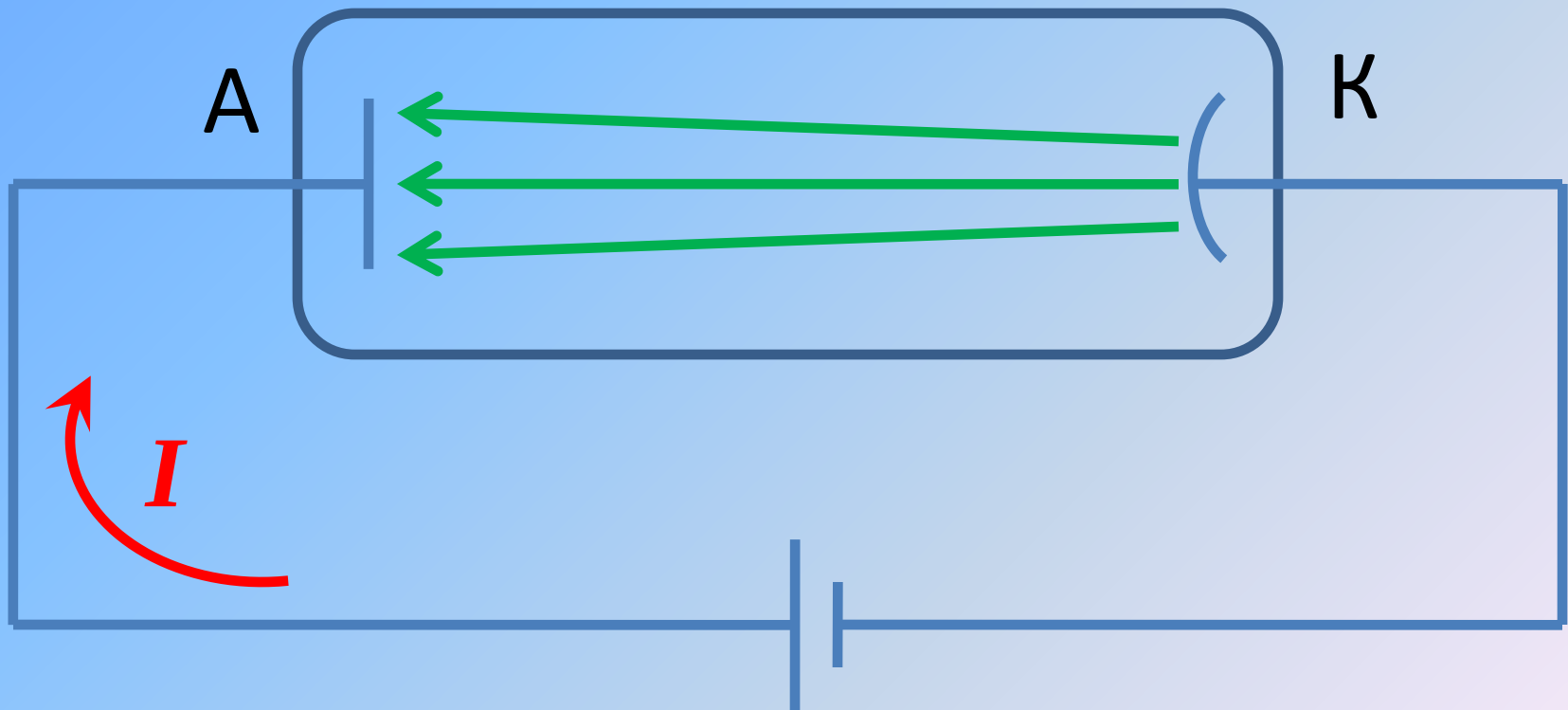
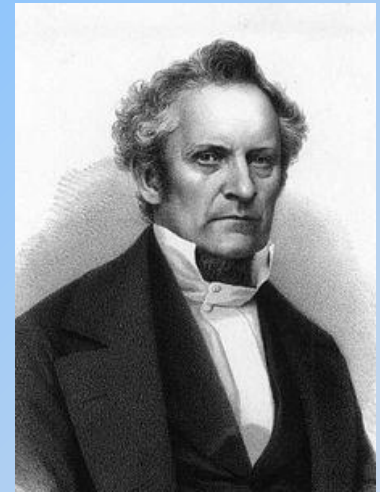
$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \cdot 3645,6 \text{ \AA}$$

Ю.Плюккер

~1850 г.

—

Открытие катодных лучей

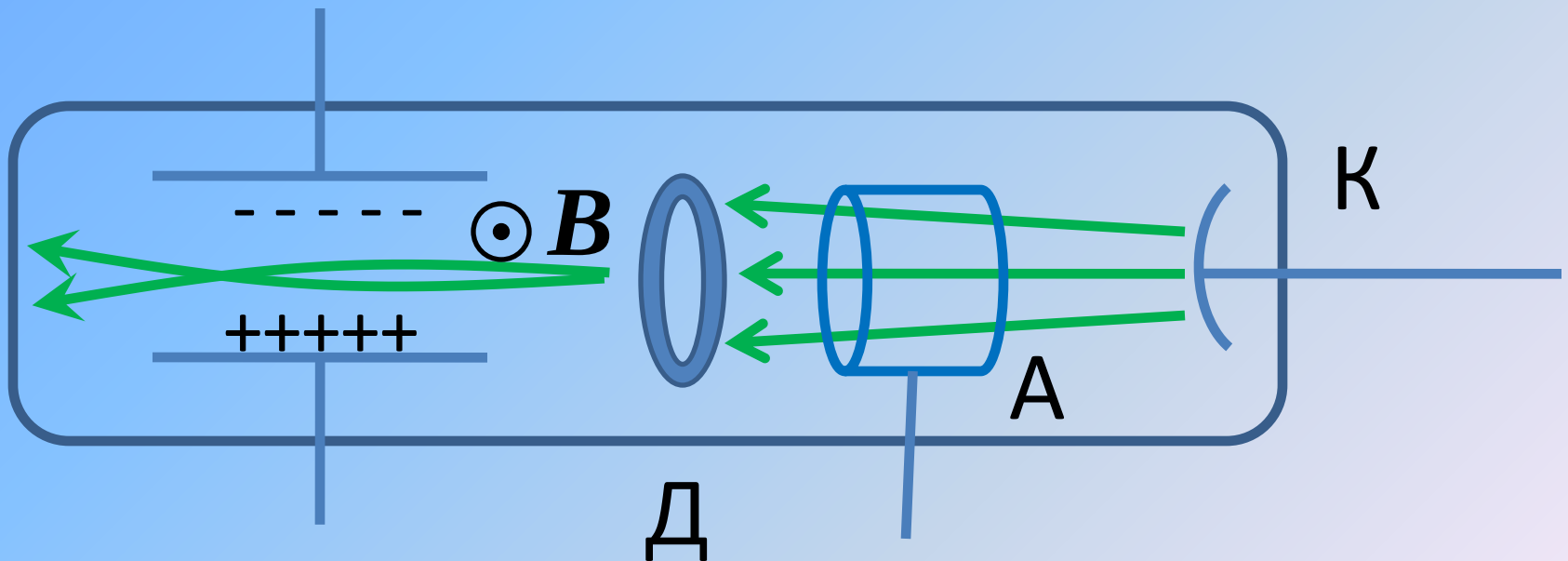


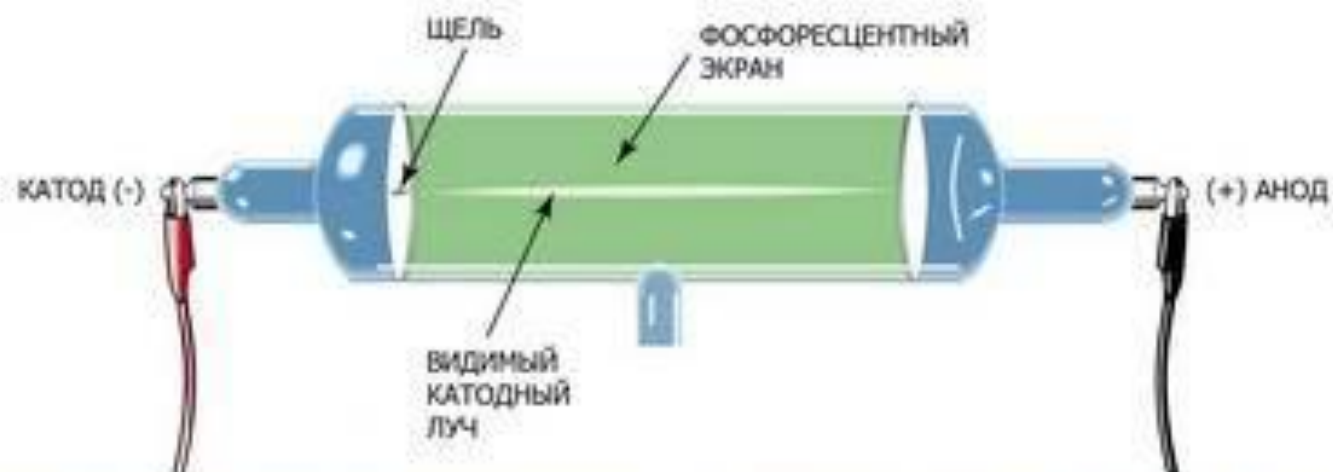
Дж.Дж. Томсоном

1897 г.

—

открытие электронов





Катодный луч
представляет собой
поток отрицательно
заряженных частиц — электронов



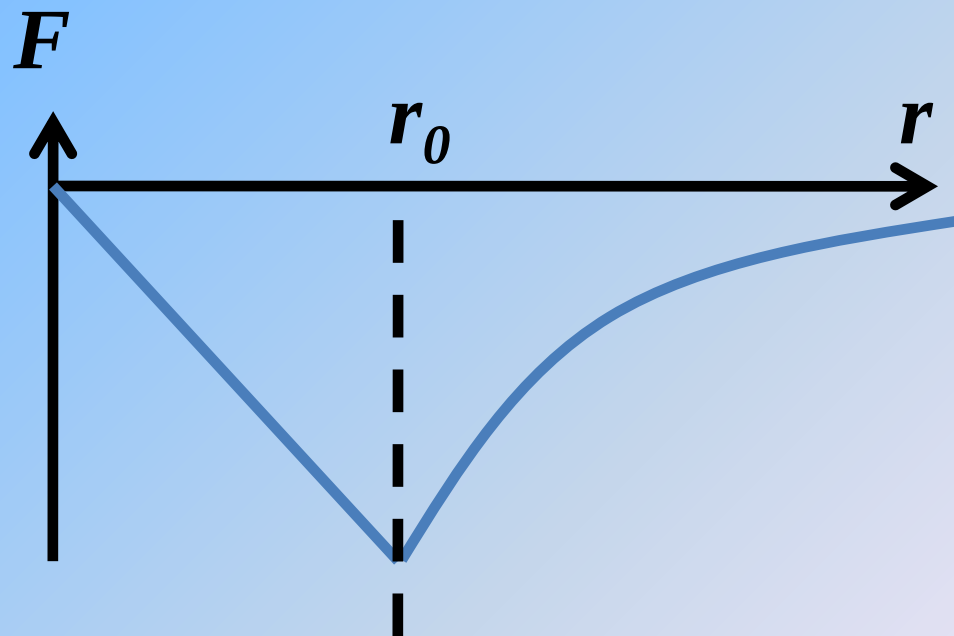
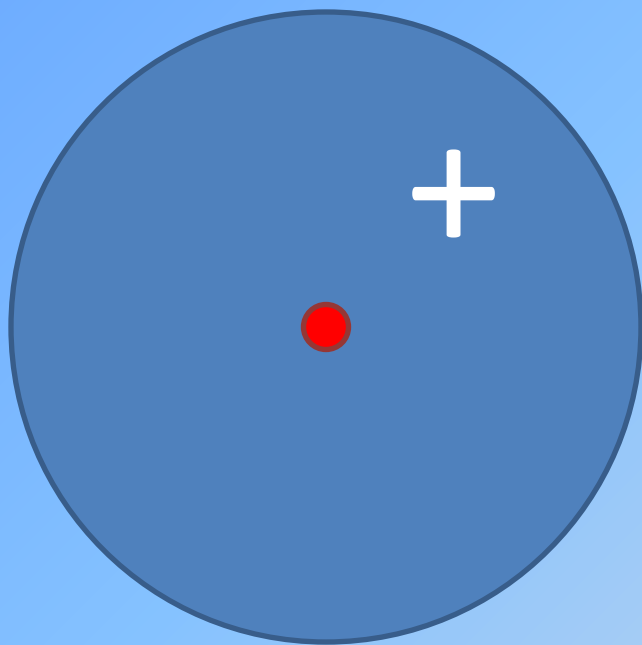
Поток электронов
отклоняется
в магнитном поле



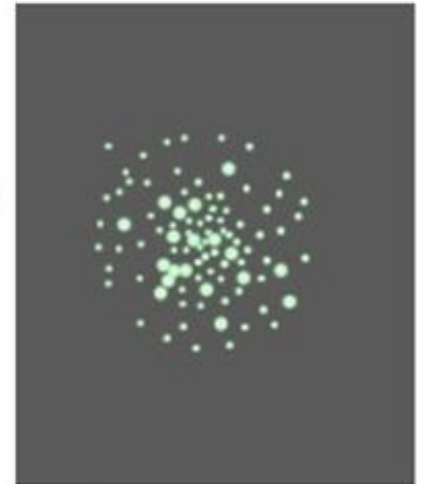
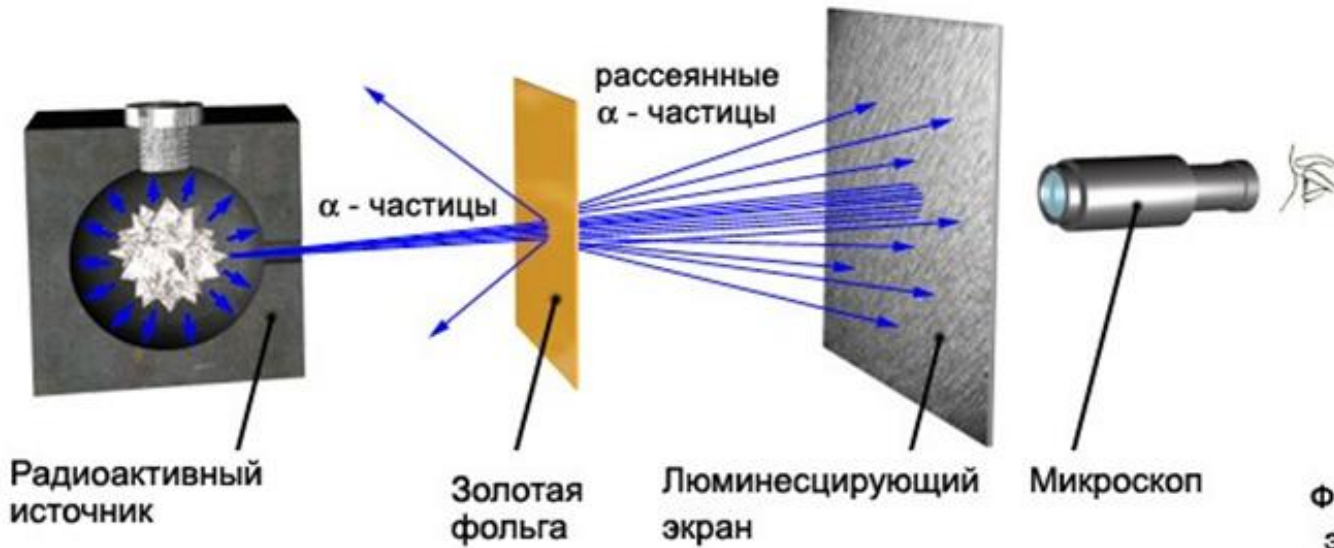
Пудинг с изюмом



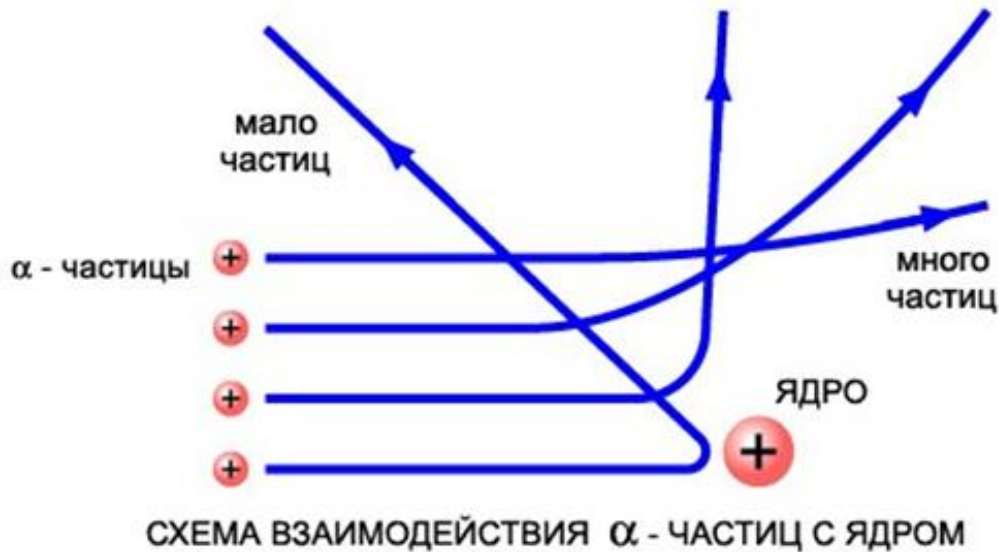
Модель атома Томсона



Опыт Резерфорда



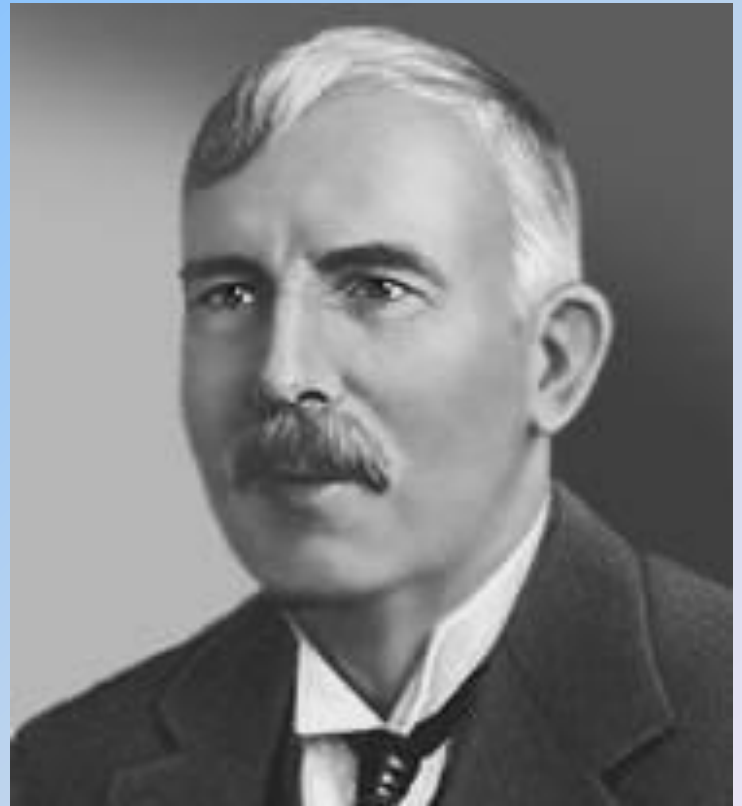
Фотографии люминесцирующего экрана при отсутствии золотой фольги в потоке α - частиц и при ее внесении в поток



Эрнест Резерфорд

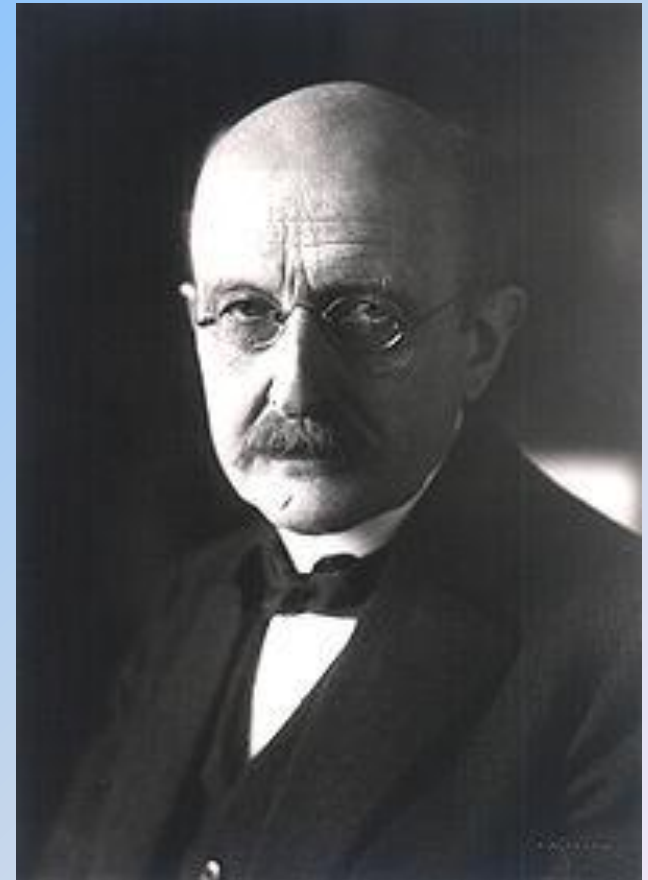
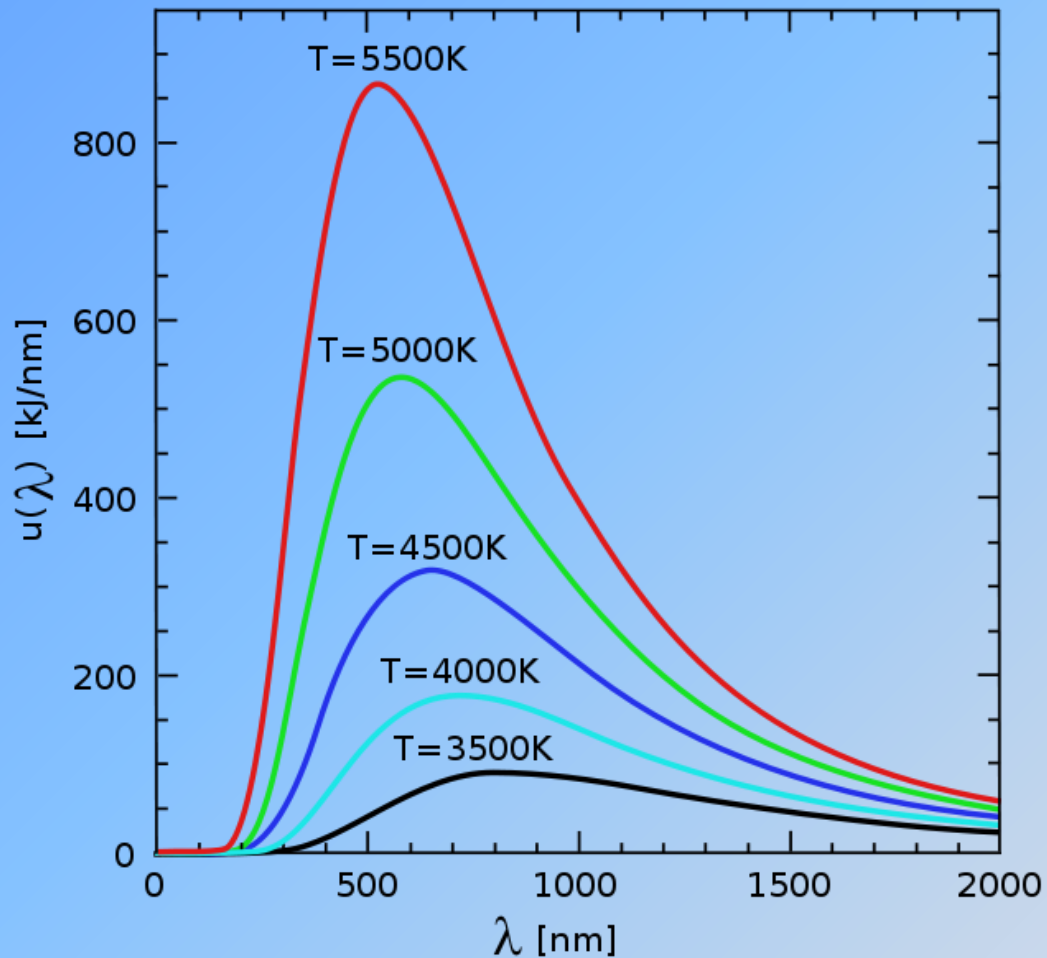
1911 г.

Планетарная модель



Макс Планк

1900 г.



$$E = \hbar \omega = h \nu$$

$$\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$I(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 \hbar c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(2\pi \hbar c / k T \lambda) - 1}$$

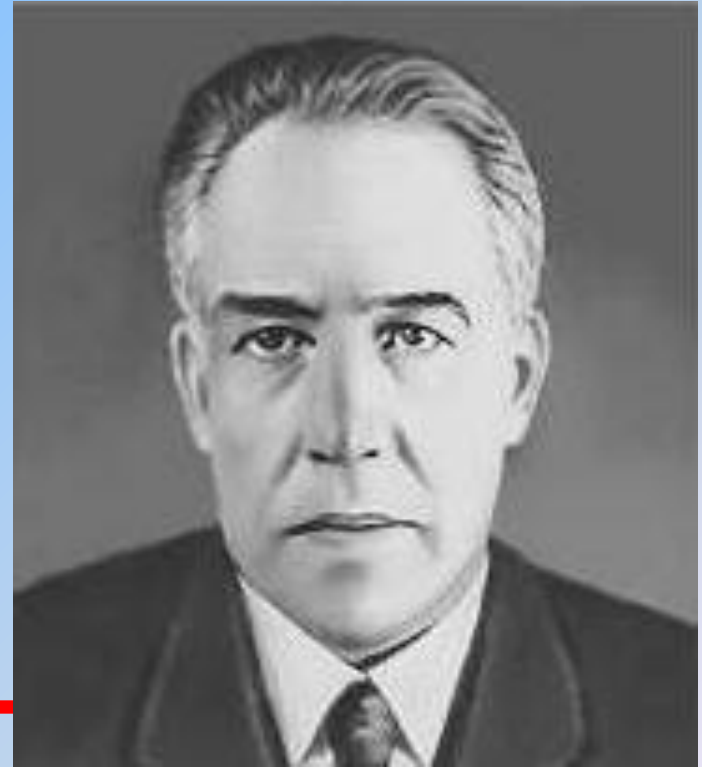
Нильс Хенрик Давид Бор

1913 г.

Постулаты Бора:

$$E = E_n, \quad L = n\hbar$$

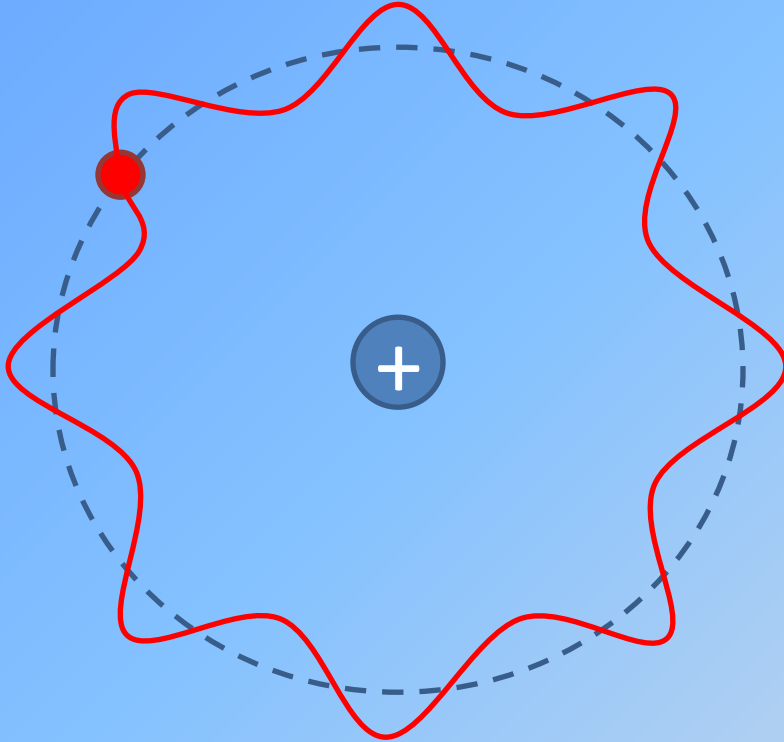
$$\hbar\omega = E_i - E_f$$



$$r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

Луи де БРОЙЛЬ

1924 г.



$$n\lambda = 2\pi r, \quad \lambda = h / p$$

Эрвин Шрёдингер

1925 г.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E_p\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$



Программа курса

- Атомы
- Молекулы
- Взаимодействие излучения с веществом
- Взаимодействие частиц с веществом

Литература

- Бурмасов В.С., Оришич А.М. Физика и химия атомов и молекул.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.
- Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Том IV. Квантовая электродинамика.

Литература

- Бейзер А. Основные представления современной физики.
- Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Госуд. издат. физико-матем. литературы.
- Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика, часть I.

Литература

- Борн М. Атомная физика
- Дирак П. Основы квантовой механики

Скоро:

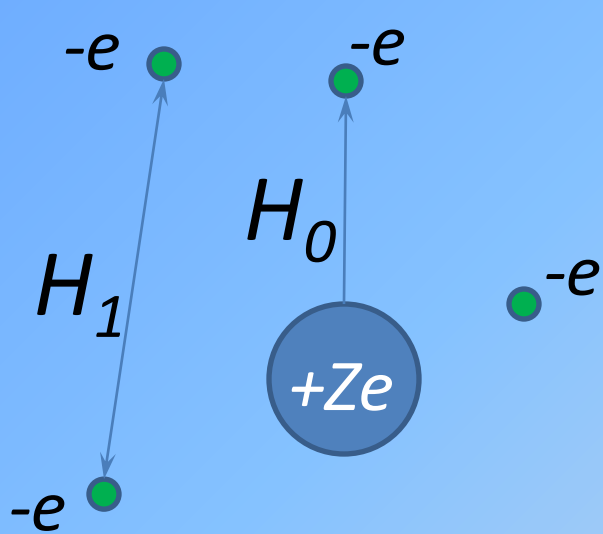
Иванов К. Л., Маслов Н. А., Папаева Е. О., Карташов
И. А., Лукзен Н. Н., Дубов Д. Ю., Горбунов О. А.
ФИЗИКА И ХИМИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ
в задачах с решениями

<http://www.phys.nsu.ru/maslov>

АТОМЫ

Общая постановка задачи

Атом - N электронов, движущихся в кулоновском поле ядра и электрически взаимодействующих друг с другом



$$\hat{H} \Psi = W \Psi$$

$$\langle \hat{H}_0 \rangle > \langle \hat{H}_1 \rangle > \langle \hat{H}_2 \rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{r_{i.k}}$$

$\hat{H}_2$ – Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия

Приближение независимых (невзаимодействующих) электронов (нулевое приближение)

$$\hat{H}_0 \Psi = W_0 \Psi$$

Ищем ВФ в виде произведения независимых
одноэлектронных ВФ – ВФ Хартри

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)$$

т.к. $\varphi_i(r_i)$ **независимы** друг от друга, то УШ распадается на систему **независимых** (одноэлектронных) уравнений

$$\hat{h}_i \varphi_i(r_i) = W_i \varphi_i(r_i) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$\sum_{i=1}^N W_i = W_0 \quad - \text{Полная энергия}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \hat{h}_i$$

Распишем уравнения более развернуто

$$\Delta_i \varphi_i(r_i) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W_i + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \varphi_i(r_i) = 0$$

Видно, что уравнения совпадают с уравнением водородоподобного атома с зарядом Ze .

Следовательно, энергия i -го электрона:

$$W_i = - \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 \left(1 + \frac{m}{M} \right)} \frac{1}{n_i^2} \approx - \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n_i^2} = -Ry \frac{Z^2}{n_i^2}$$

m - масса электрона

M - масса ядра

$$\underline{Ry = 13,6 \text{ эВ}}$$



Волновые функции

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

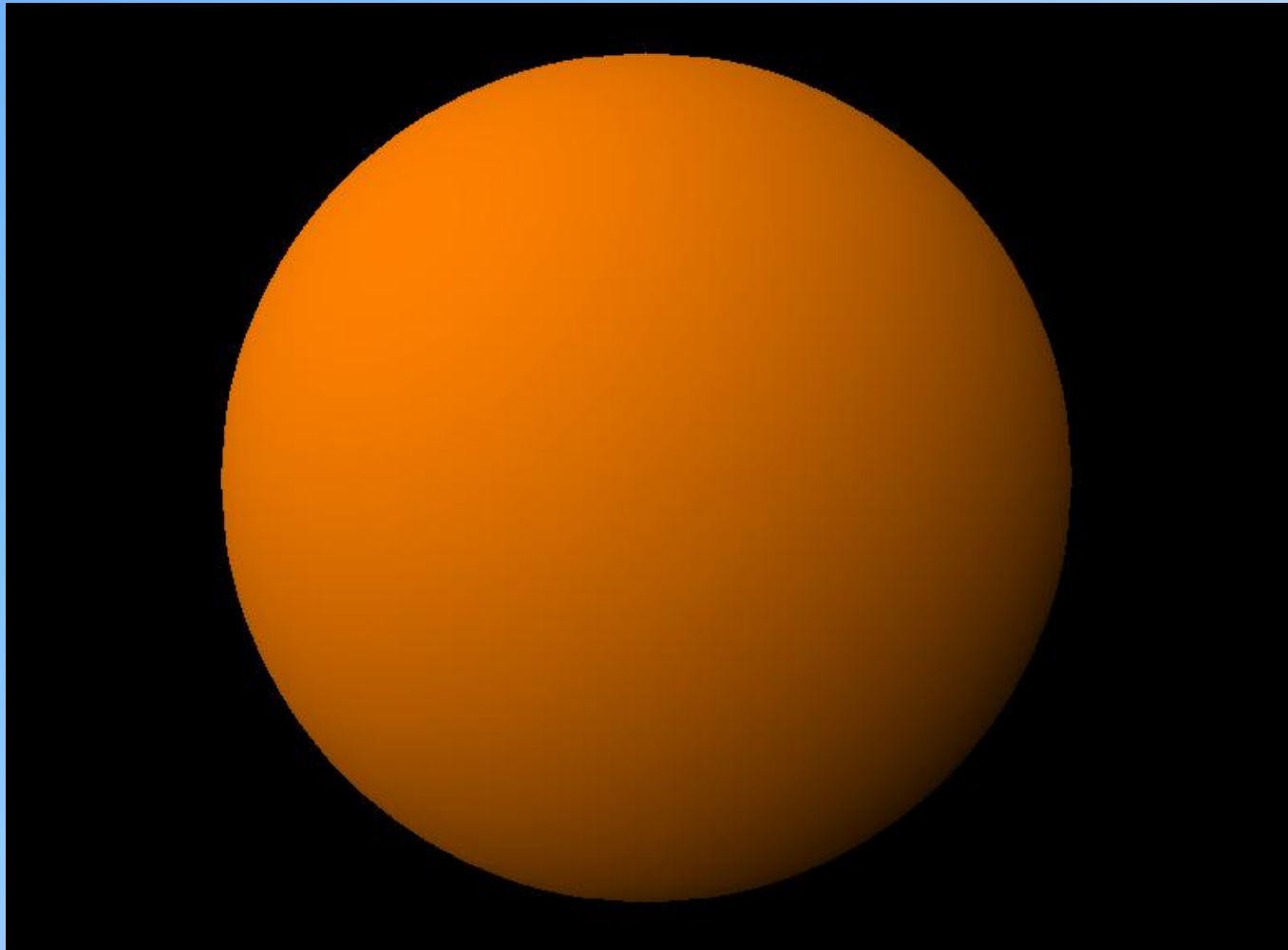
$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

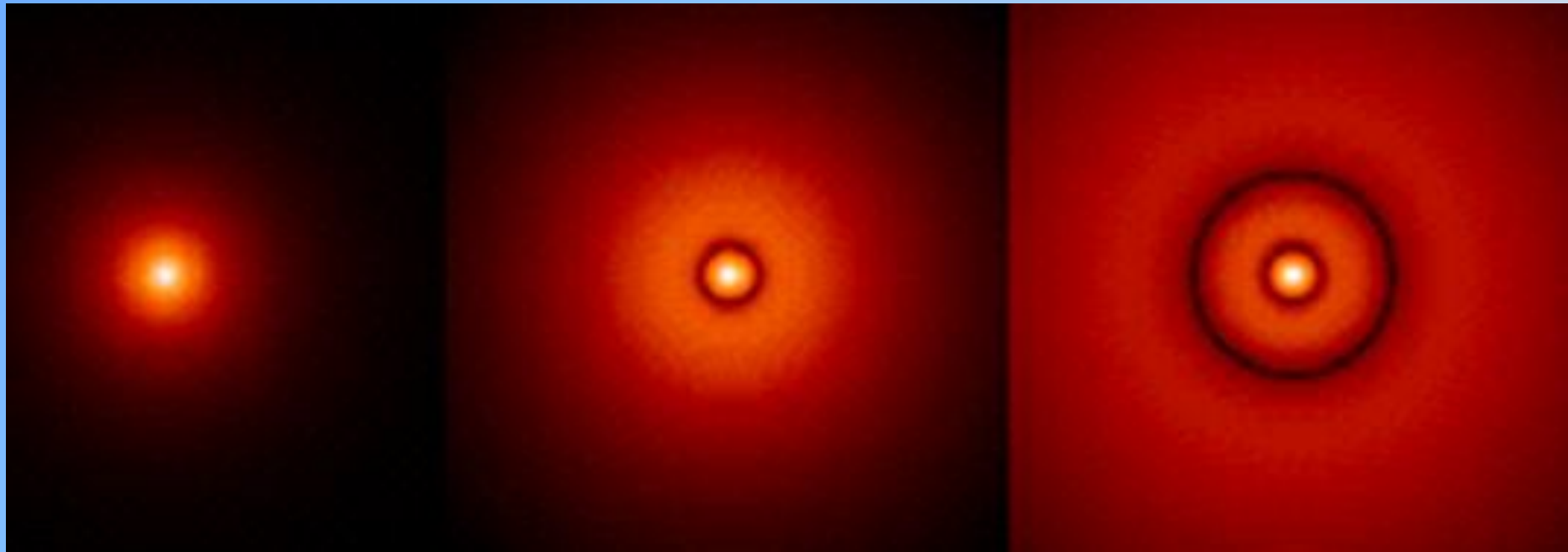
Волновая функция $n = 1$

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r}{r_0}}$$

Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 1$



Плотность вероятности для
водородоподобных волновых
функций, $l = 0$

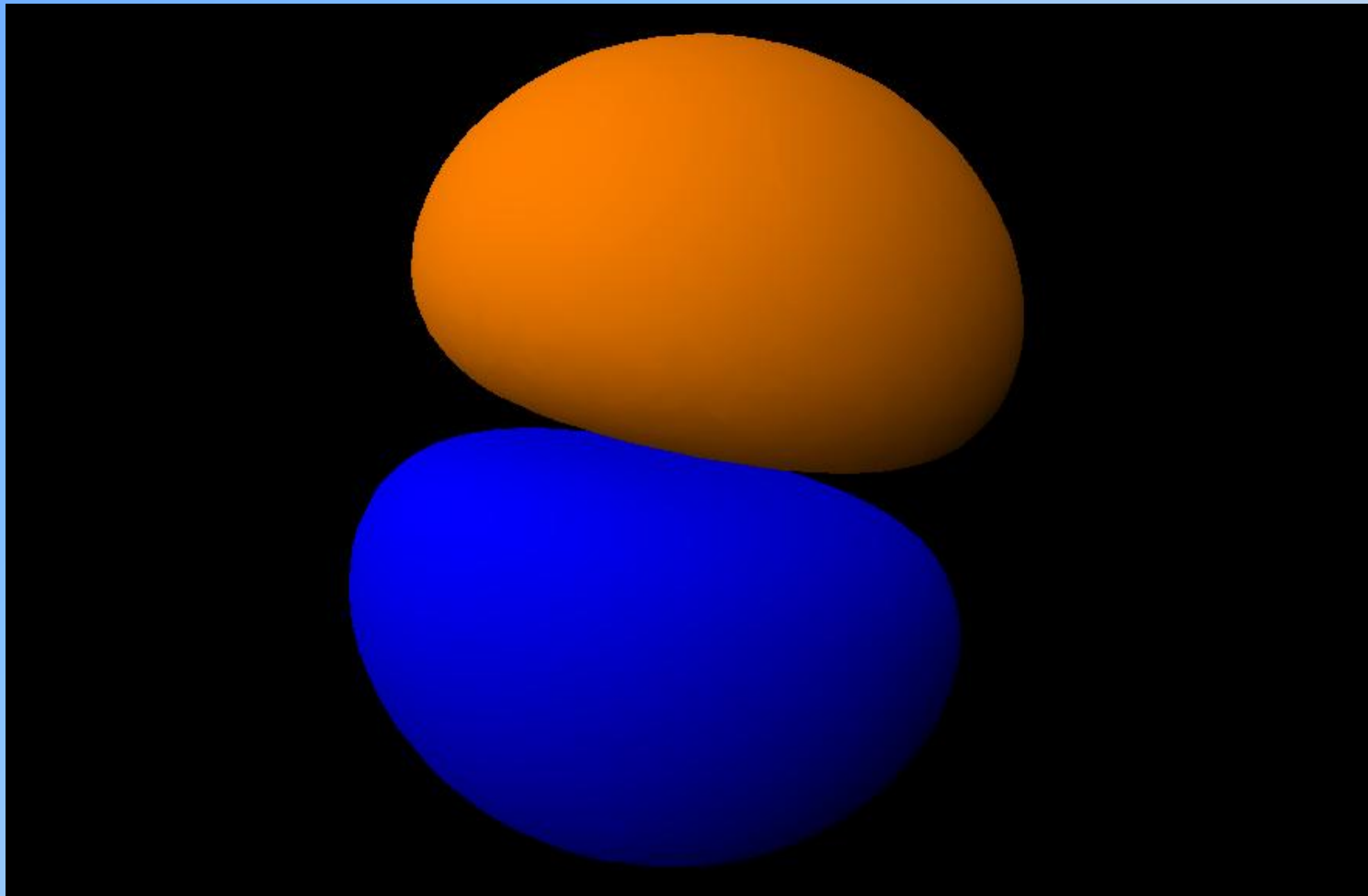


$n = 1$

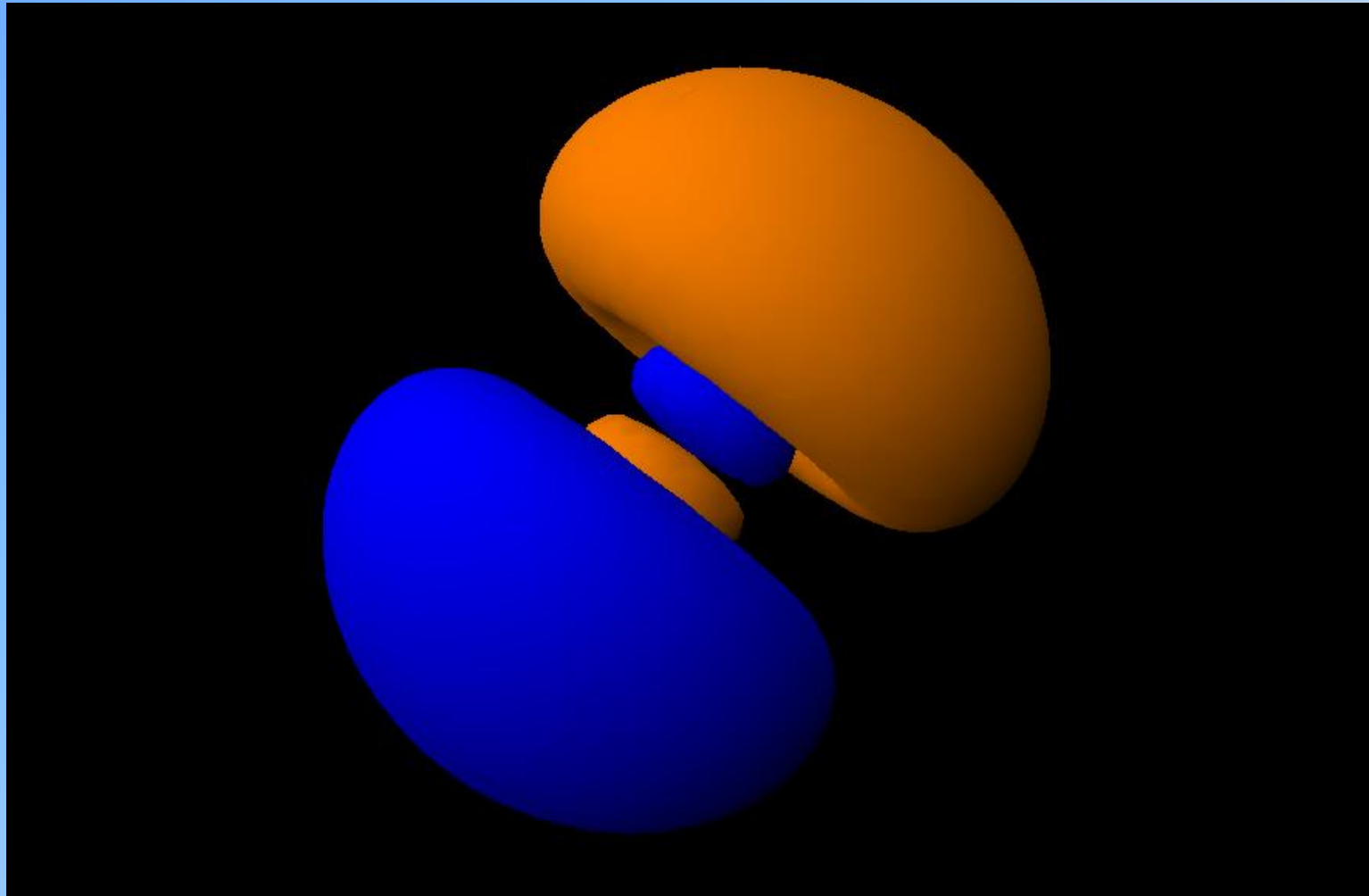
$n = 2$

$n = 3$

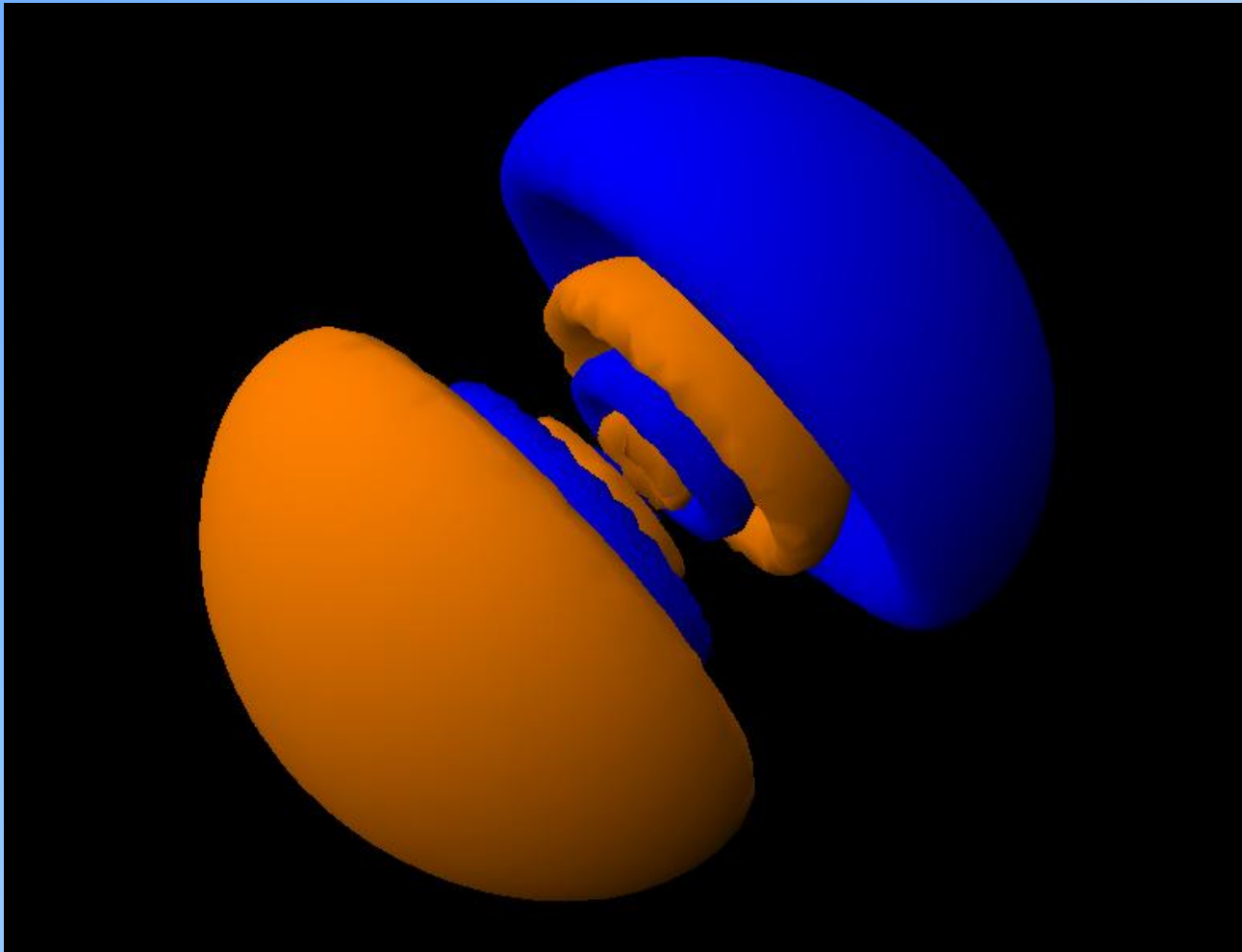
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 2, l = 1$



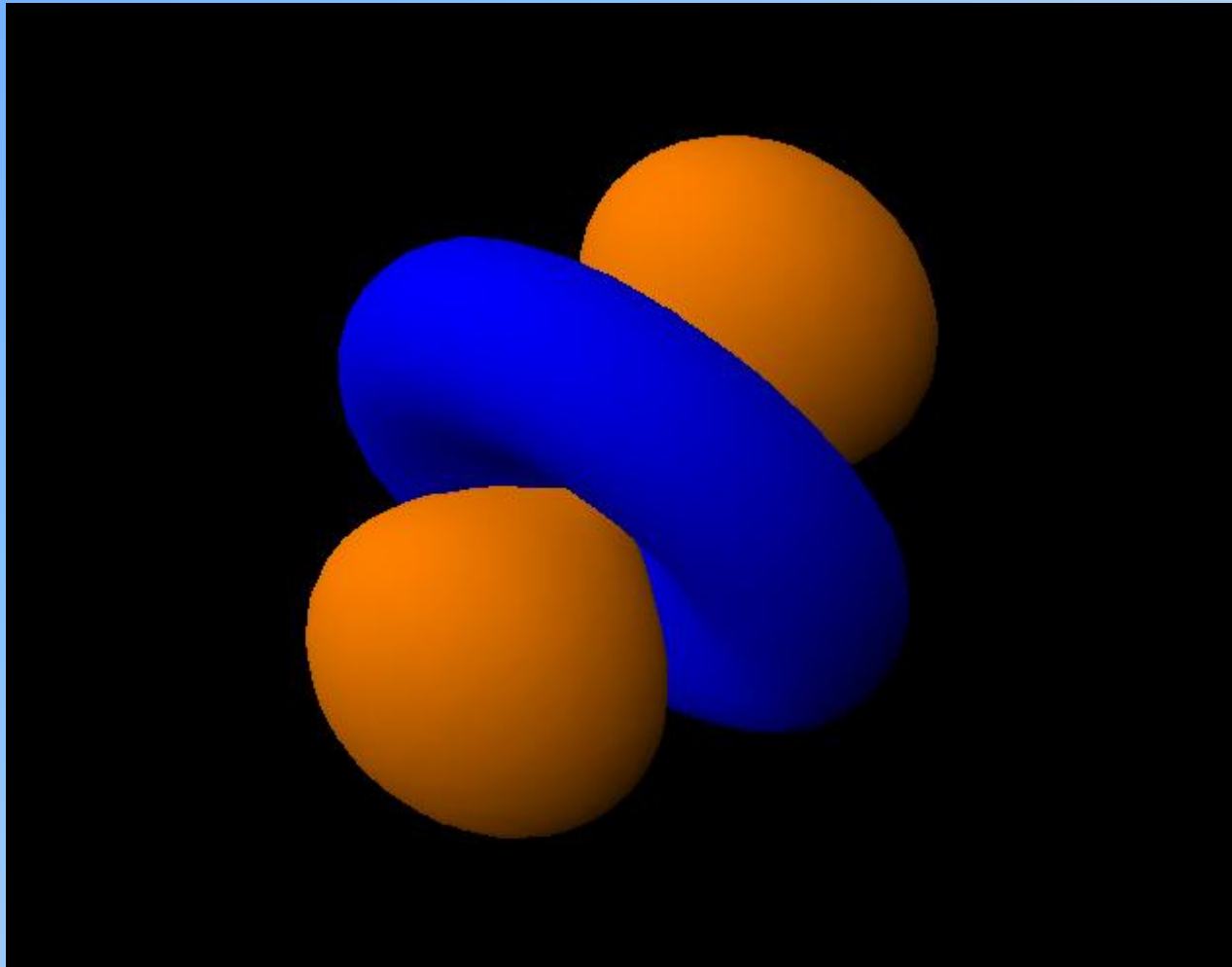
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 3, l = 1$



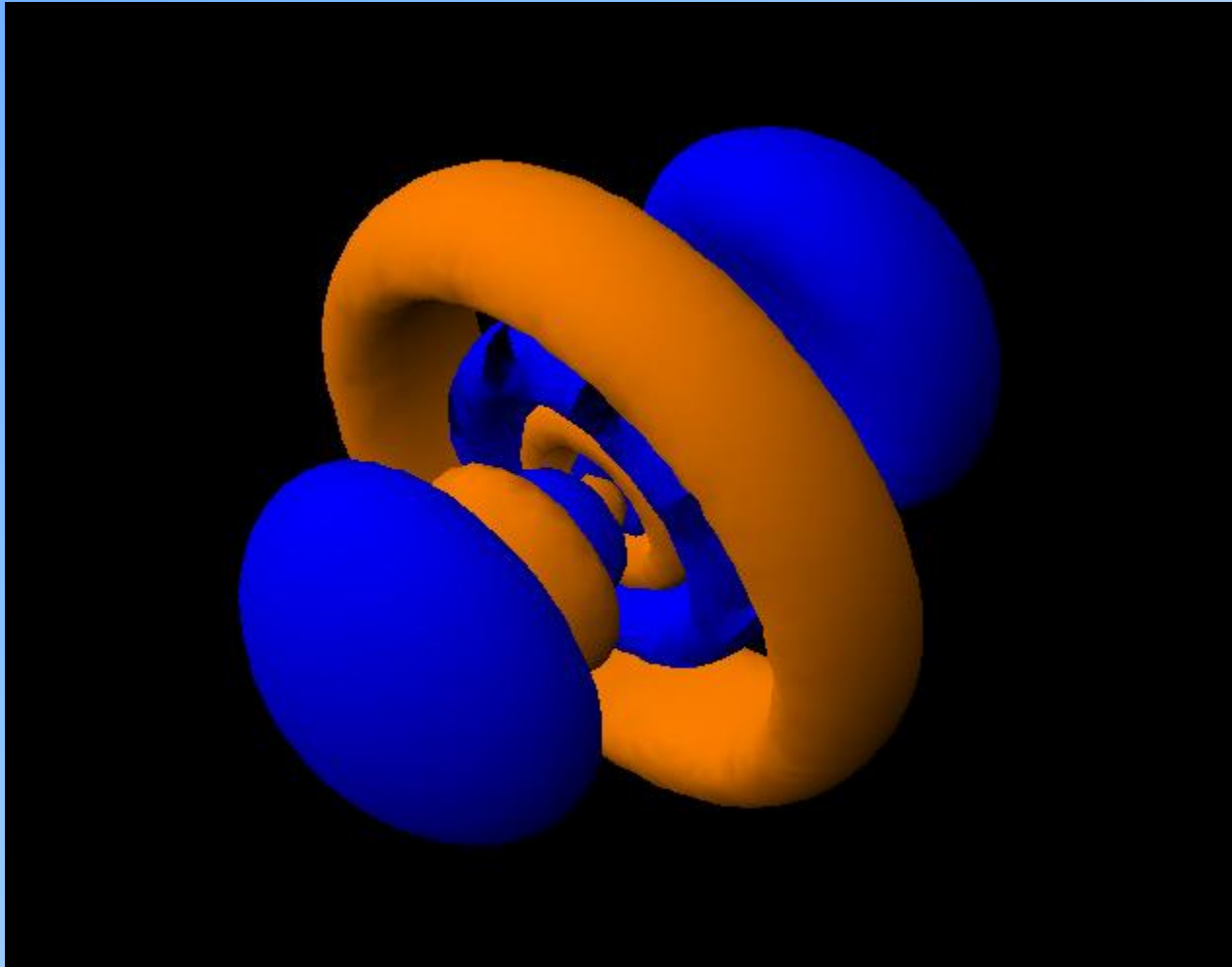
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 6, l = 1$



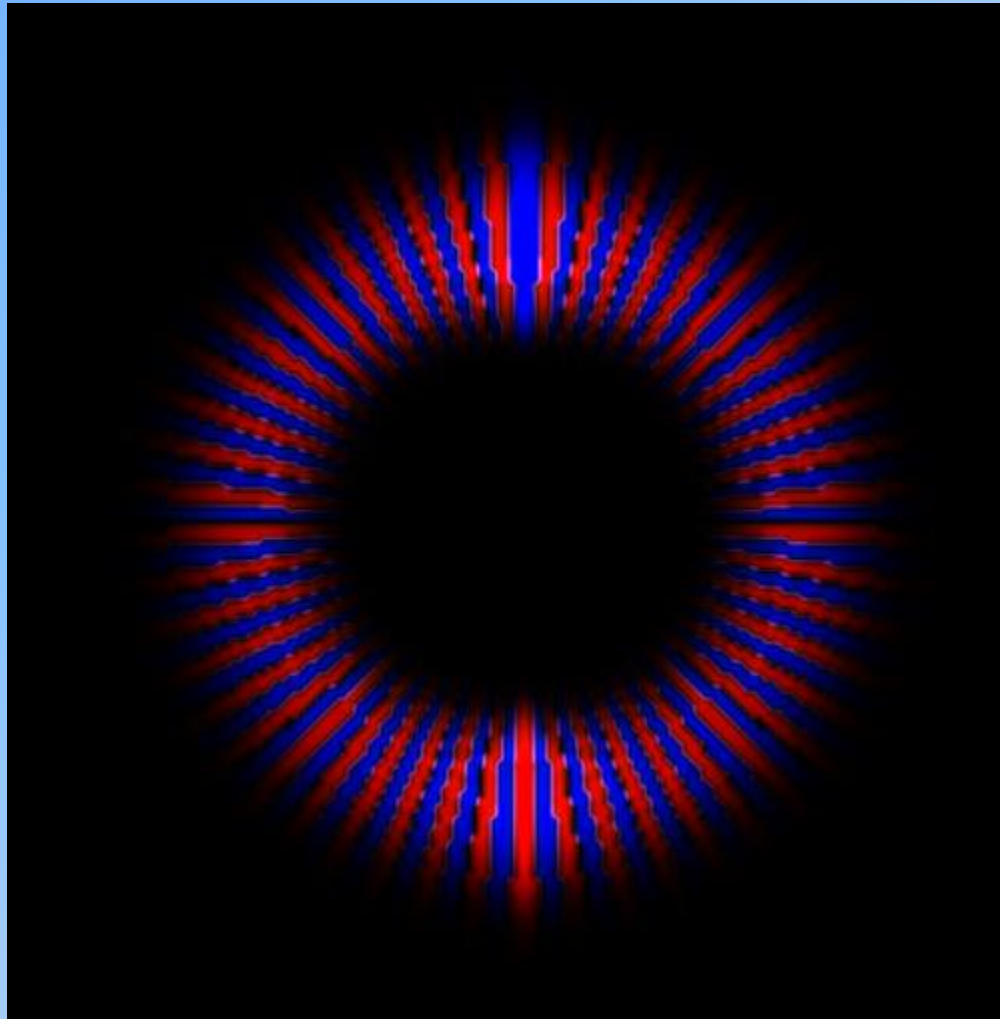
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 3, l = 2$



Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 6, l = 2$



Плотность вероятности для
водородоподобных волновых
функций, $n = 50$, $l = 49$



Выводы

- Нулевое приближение (приближении независимых электронов) сводится к простейшему виду одноэлектронного приближения. Энергия атома в этом случае равна сумме энергий всех электронов.
- Точность нулевого одноэлектронного приближения невысока. Для атома *He*:

$$W_0 = 2 \cdot 4Ry = 108.8 \text{ эВ}$$

- Реально энергия ионизации составляет **78,98 эВ**
- В этой модели нарушается принцип Паули

**Необходимо учитывать
взаимодействие электронов**

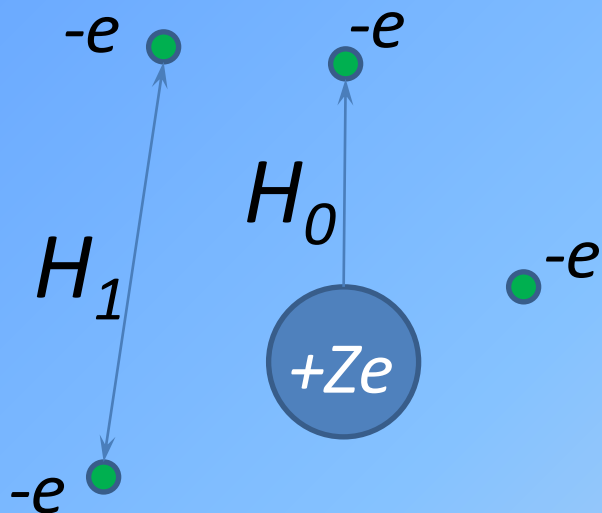
Уравнение Хартри

Метод самосогласованного поля

- На электрон действует усредненное поле создаваемое ядром и прочими электронами
- Величина поля зависит только от координат электрона



$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$



$$\hat{H} = \sum_{i=0}^N \hat{h}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{r_{i,k}}$$

$$\hat{H} = \sum_{i=0}^N \hat{h}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \hat{V}_{i,k}$$

Вариационный метод

$$\delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle = 0$$

При условии

$$\langle \psi^* | \psi \rangle = 1$$

$$\begin{aligned}
 \delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle &= \delta \left(\frac{\langle \psi^* |}{\langle \psi^* | \psi \rangle} \right) \hat{H} | \psi \rangle \\
 &= \frac{\langle \delta \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle^2} \langle \delta \psi^* | \psi \rangle = \\
 &= \langle \delta \psi^* | \left(\hat{H} - E \right) | \psi \rangle = 0
 \end{aligned}$$



$$\hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$$

$$\hat{H} = \sum_{i=0}^N \hat{h}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \hat{V}_{i,k}$$

Ищем решение вариационным методом

Функционал энергии – $\delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle = 0$

ВФ Хартри $\Psi(r_1 r_2 \dots r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)$

$$\delta \varphi_i : \left[\hat{h}_i^0 + \sum_{k, k \neq i}^N \left\langle \varphi_k^*(r_k) \left| \hat{V}_{i,k} \right| \varphi_k(r_k) \right\rangle - W_i \right] \varphi_i(r_i) = 0$$



потенциал кулоновского воздействия остальных (N-1) электронов

Итерационный метод

φ^0 – водородоподобные ВФ (нулевое приближение)

0-я :

$$V_i^0(r_i) = \sum_{k, k \neq i}^N \left\langle \varphi_k^{*0}(r_k) \left| \hat{V}_{i,k} \right| \varphi_k^0(r_k) \right\rangle$$

$$\left[\hat{h}_i^0 + V_i^0(r_i) - W_i \right] \varphi_i^1(r_i) = 0 \quad \Rightarrow \varphi_i^1$$

1-я :

$$V_i^1(r_i) = \sum_{k, k \neq i}^N \left\langle \varphi_k^{*1}(r_k) \left| \hat{V}_{i,k} \right| \varphi_k^1(r_k) \right\rangle$$

И т.д.:

самосогласованное поле Хартри

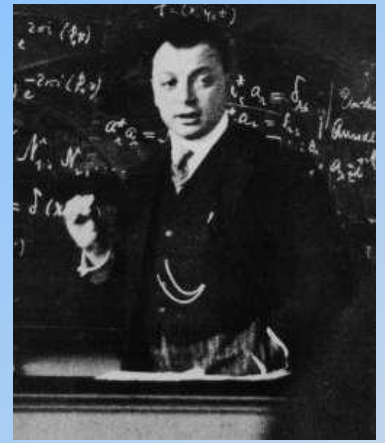
Выводы

- Одноэлектронность – $\forall$ электрона свое уравнение с со своим потенциалом (учитывающим межэлектронное взаимодействие)
- Орбитали (**уже не водородоподобные!**) – $V_i^0(r_i)$ усредняются по направлениям r_i – переменные в УШ разделяются – квантовые числа n, l, m

- $$W = -Ry \frac{Z_{n,l}^2}{n^2}$$

- Не учитывается принцип Паули

Принцип Паули



$S = 1/2$ - ВФ антисимметрична
по перестановке

$$\varphi(r_1 \dots r_i \dots r_k \dots r_N) = - \varphi(r_1 \dots r_k \dots r_i \dots r_N)$$

Следствие. Никакие два электрона не могут быть в одном и том же квантовом состоянии (принцип исключения).

ВФ (спиноры)

$$\alpha: \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} m_s = + 1/2$$

$$\beta: \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} m_s = - 1/2$$

Ортогональность

$$\langle \varphi_{i,\alpha} | \varphi_{i,\beta} \rangle = |\varphi_i(r_i)|^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

Два электрона

$$\Psi(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1) \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} \cdot \varphi_2(r_2) \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \varphi_{p_1}(r_1) \cdot \varphi_{p_2}(r_2)$$

p_1, p_2 – набор квантовых чисел описывающих электрон

Перестановочная симметрия такой функции не определена, то есть может быть произвольной

Составим антисимметричную комбинацию

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{p_1}(r_1) \cdot \varphi_{p_2}(r_2) - \varphi_{p_2}(r_1) \cdot \varphi_{p_1}(r_2) \right)$$

Проверка (атом *He*): $p_1, p_2 - 1S \alpha$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(r_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \varphi_{1s}(r_2) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \varphi_{1s}(r_2) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \varphi_{1s}(r_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right) = 0$$

Проверка (атом *He*): $p_1 - 1S \alpha, p_2 - 1S \beta$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{1s}(r_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \varphi_{1s}(r_2) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \varphi_{1s}(r_1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \varphi_{1s}(r_2) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1) \cdot \varphi_{1s}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right)$$

Детерминант Слейтера

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{p_1}(r_1) \cdot \varphi_{p_2}(r_2) - \varphi_{p_2}(r_1) \cdot \varphi_{p_1}(r_2) \right)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{p_1}(r_1) & \varphi_{p_2}(r_1) \\ \varphi_{p_1}(r_2) & \varphi_{p_2}(r_2) \end{vmatrix}$$

Для N электронов

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{p_1}(r_1) & \cdots & \varphi_{p_N}(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{p_1}(r_N) & \cdots & \varphi_{p_N}(r_N) \end{vmatrix}$$

Уравнение Хартри – Фока



Вариационный метод: $\delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle = 0$

$$\left[\hat{h}_i^0 + \sum_{k, k \neq i}^N (J_{i,k} - K_{i,k}) - W_i \right] \varphi_i(r_i) = 0$$

$$J_{i,k} = \sum_{k, k \neq i}^N \left\langle \varphi_k^*(r_k) \left| \hat{V}_{i,k} \right| \varphi_k(r_k) \right\rangle \quad \text{— Кулоновский интеграл}$$

$$K_{i,k} = \sum_{k, k \neq i}^N \left\langle \varphi_k^*(r_k) \left| \hat{V}_{i,k} \right| \varphi_i(r_k) \right\rangle \quad \text{— Обменный интеграл}$$

Выводы

- Одноэлектронность – $\forall$ электрона свое уравнение с со своим потенциалом (учитывающим межэлектронное взаимодействие)
- Орбитали $\rightarrow$ Спин-орбитали

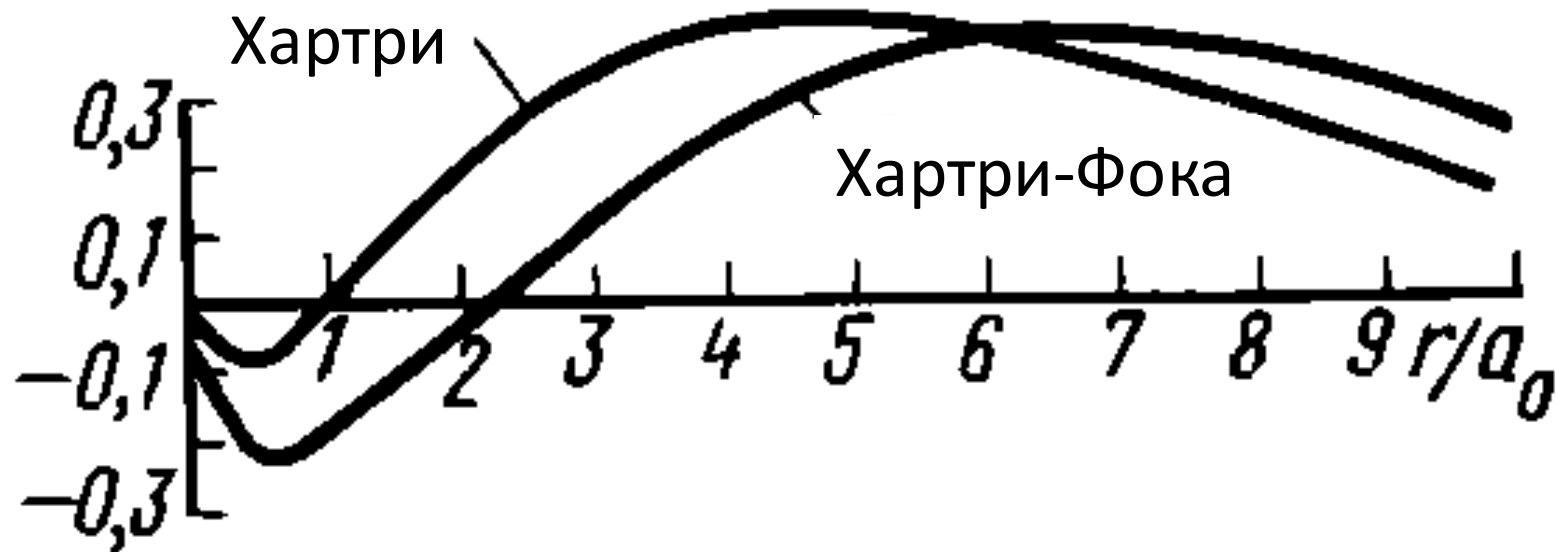
- Кулоновский интеграл

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$$

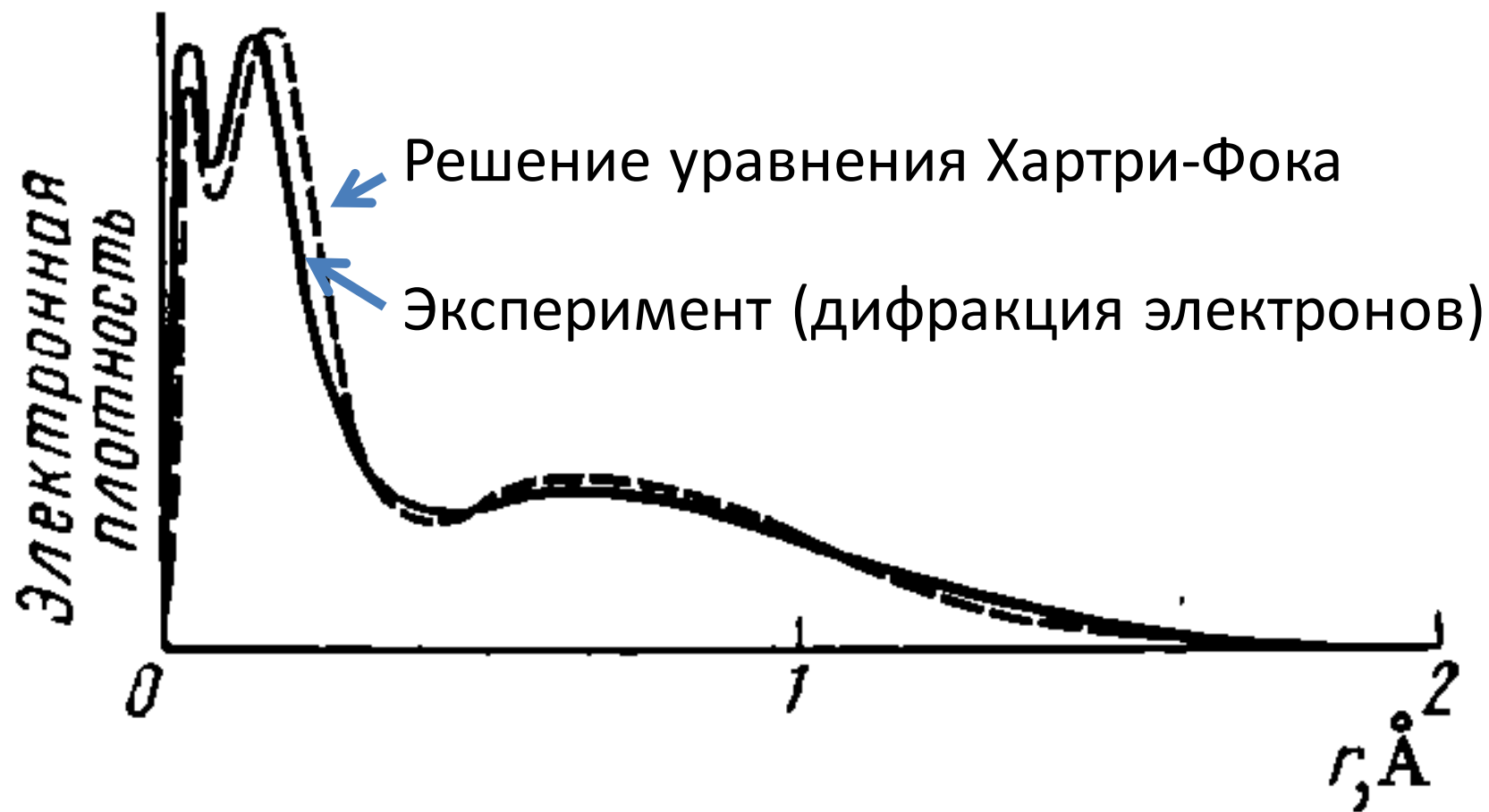
- Обменный интеграл

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i$$

Сравнение решений уравнений Хартри с
уравнениями Хартри-Фока для валентного 3p
электрона атома Na



Электронная плотность в атоме *Ar*



Релятивистские поправки к уровням энергии

Для электрона в атоме водорода $\frac{v}{c} \approx ?$

$$mv^2 \approx Ry \approx \frac{me^4}{\hbar^2} \Rightarrow v \approx \frac{e^2}{\hbar}$$

$$\frac{v}{c} \approx \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137} \quad \Delta W \approx Ry \frac{v^2}{c^2} \approx \alpha^2 Ry$$

$$\alpha^2 = \frac{2Ry}{mc^2}$$

Релятивистская зависимость энергии от импульса

$$\hat{T} = c \cdot \sqrt{\hat{p}^2 + m^2 c^2} - mc^2 \quad - \text{Кинетическая энергия}$$

$$\hat{V} = \hat{T} - \hat{T}_0 = c \cdot \sqrt{\hat{p}^2 + m^2 c^2} - mc^2 - \frac{p^2}{2m} \quad - \text{Возмущение}$$

$$\hat{V} = mc^2 \left[1 + \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{p}^2}{m^2 c^2} \right)^2 \right] - mc^2 - \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

$$\hat{V} = -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m^3 c^2}$$

Из УШ напрямую выражаем

$$\overline{p^4} = (2m)^2 \overline{\left(W_n + \frac{Ze^2}{r} \right)^2}$$

$$\Delta W = -\frac{1}{8} \frac{\overline{p^4}}{m^3 c^2} = -\frac{4m^2}{8m^3 c^2} \left(W_n^2 + 2W_n \frac{Ze^2}{r} + \frac{Z^2 e^4}{r^2} \right)$$

$$\overline{\left(\frac{1}{r^2} \right)} = \frac{Z^2}{a^2} \frac{1}{n^3 (l + \frac{1}{2})} \quad - \text{Берем из таблицы (кто хочет считает сам)}$$

$$\Delta W = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{Z^4 Ry^2}{n^4} + 2 \left(-\frac{Z^2 Ry}{n^2} \right) \frac{2Z^2 Ry}{n^2} + 4Z^4 Ry^2 \frac{1}{n^3 (l + \frac{1}{2})} \right)$$

Учет только **релятивистской** зависимости энергии

$$\Delta W = Ry \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad \text{— постоянная тонкой структуры} \quad Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

Спин-орбитальное взаимодействие

$$\vec{\mu} = -\frac{e\hbar}{mc} \vec{S} \quad - \text{ магнитный момент } \\ \text{электрона}$$

$$\hat{V} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad - \text{ возмущение}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{c} [\vec{E} \times \vec{v}] = \frac{Ze}{cr^3} [\vec{r} \times \vec{v}] = \frac{Ze}{cmr^3} \hbar \vec{l} \quad \begin{array}{l} \text{Поле в} \\ \text{системе} \\ \text{электрона} \end{array}$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2 \hbar^2}{(mc)^2 r^3} \left(\vec{l} \cdot \vec{S} \right) \quad - \text{ возмущение}$$

$$\vec{l}\vec{S} = \frac{1}{2}[J(J+1) - l(l+1) - S(S+1)]$$

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{a^3} \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

Тонкая структура

$$W = -\frac{Ry}{n^2} Z^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left[\frac{1}{J + 1/2} - \frac{3}{4n} \right] \right]$$

Тонкая структура атома водорода

$$W = -\frac{Ry}{n^2} Z^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left[\frac{1}{J + 1/2} - \frac{3}{4n} \right] \right]$$

Тонкая структура атома с N электронами

$$\Delta W' = \sum_{i=1}^N a_i \left(\vec{s}_i \vec{\ell}_i \right) \approx A(\vec{S} \vec{L})$$

$$\vec{L} \vec{S} = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

- Уровень с данными значениями L и S расщепляется на ряд уровней с различными значениями J – тонкая структура мультиплетное расщепление
- Уровень с данным L и S расщепляется на $2S+1$ при $L>S$ или на $2L+1$ при $S>L$ подуровней
- Каждый из этих уровней остается вырожденным относительно направления J , т.е. $2J+1$ раз

Электронные конфигурации

Состояние *электрона* в атоме в одноэлектронном приближении определяется **4-мя квантовыми числами**

Существует два представления

$$Y_{n,l,m_l,m_s}$$

$$Y_{n,l,j,m_j}$$

представление ВФ в виде Y_{n,l,m_l,m_s} .

n – главное КЧ

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

l – орбитальное КЧ

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

m_l – магнитное орбитальное КЧ
(проекция орбитального
момента на выделенное
направление z)

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

m_s – магнитное спиновое КЧ
(проекция спина на выделенное
направление z) , где $S = \frac{1}{2}$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

представление ВФ в виде Y_{n,l,j,m_j} .

n – главное КЧ

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

l – орбитальное КЧ

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

j – КЧ полного момента
отдельного электрона,
(внутреннее КЧ)

$$j = |l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s$$

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$$

m_j – полное магнитное КЧ
(проекция на выделенное
направление z)

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

Электронная конфигурация легких атомов

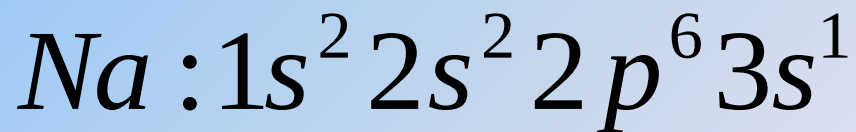
Оболочки

n	1	2	3	4	5
Обозначение оболочки	K	L	M	N	O

Подоболочки

$$\ell = n - 1, n - 2 \dots 0, \quad m_\ell = \pm \ell, \pm (\ell - 1) \dots 0$$

	0	1	2	3
Обозначение подоболочки	s	p	d	f



Спектральные термы атомов

$$2S+1 L_J$$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad - \quad \text{орбитальный момент атома}$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad - \quad \text{полный спин атома}$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad - \quad \text{полный момент атома}$$

L	0	1	2	3	4	5	6
обозначение терма	S	P	D	F	G	H	I

$$^2P_{1/2} \quad - \quad L = 1, \quad S = 1/2, \quad J = 1/2$$

$$\text{Четность: } P = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots}$$

Правила отбора

- $\Delta L = \pm 1$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta m = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме 0-0)

Энергетические уровни атомов с одним электроном (водородоподобных ионов)

Спектр атома водорода, He^+ , Li^{++} , ...

Уровни энергии –
$$W = - \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} \frac{1}{n^2}$$

Частоты переходов –
$$\omega = \frac{Ry}{\hbar} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Энергетические уровни и разрешенные переходы в атоме водорода

Серии:

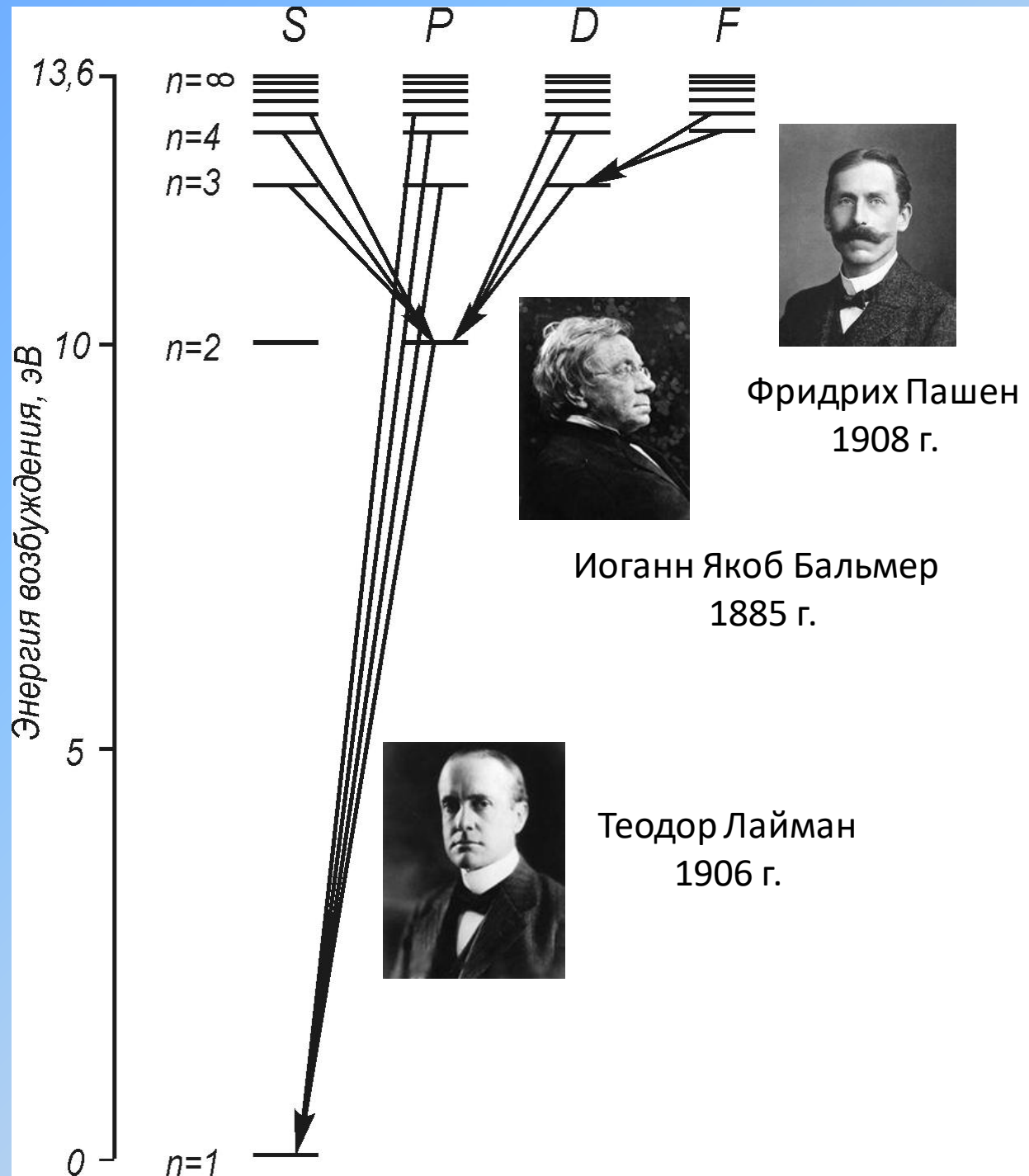
Лаймана ($n=1$, УФ)

Бальмера ($n=2$, вид.)

Пашена ($n=3$, ИК)

Брекетта ($n=4$, субмм)

Пфунда ($n=5$, см)



Серия Бальмера



Серия Лаймана

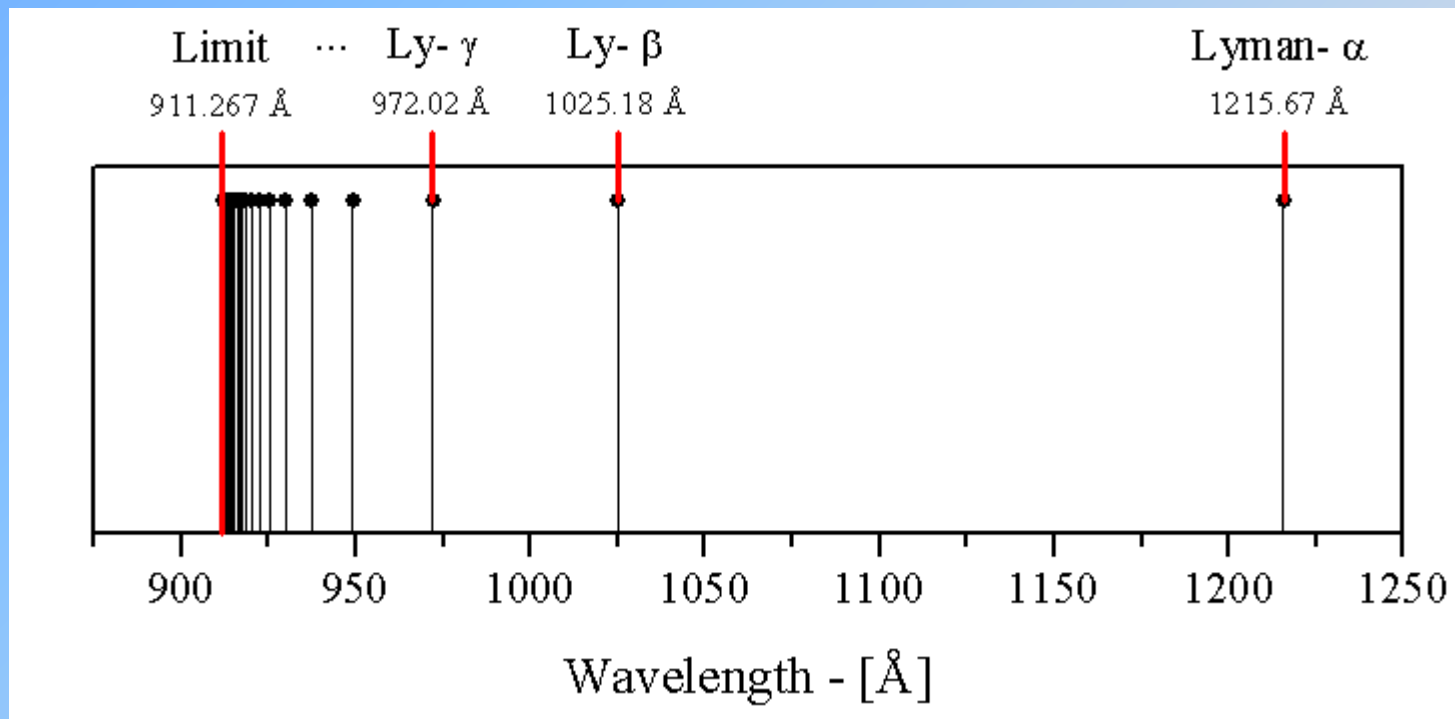
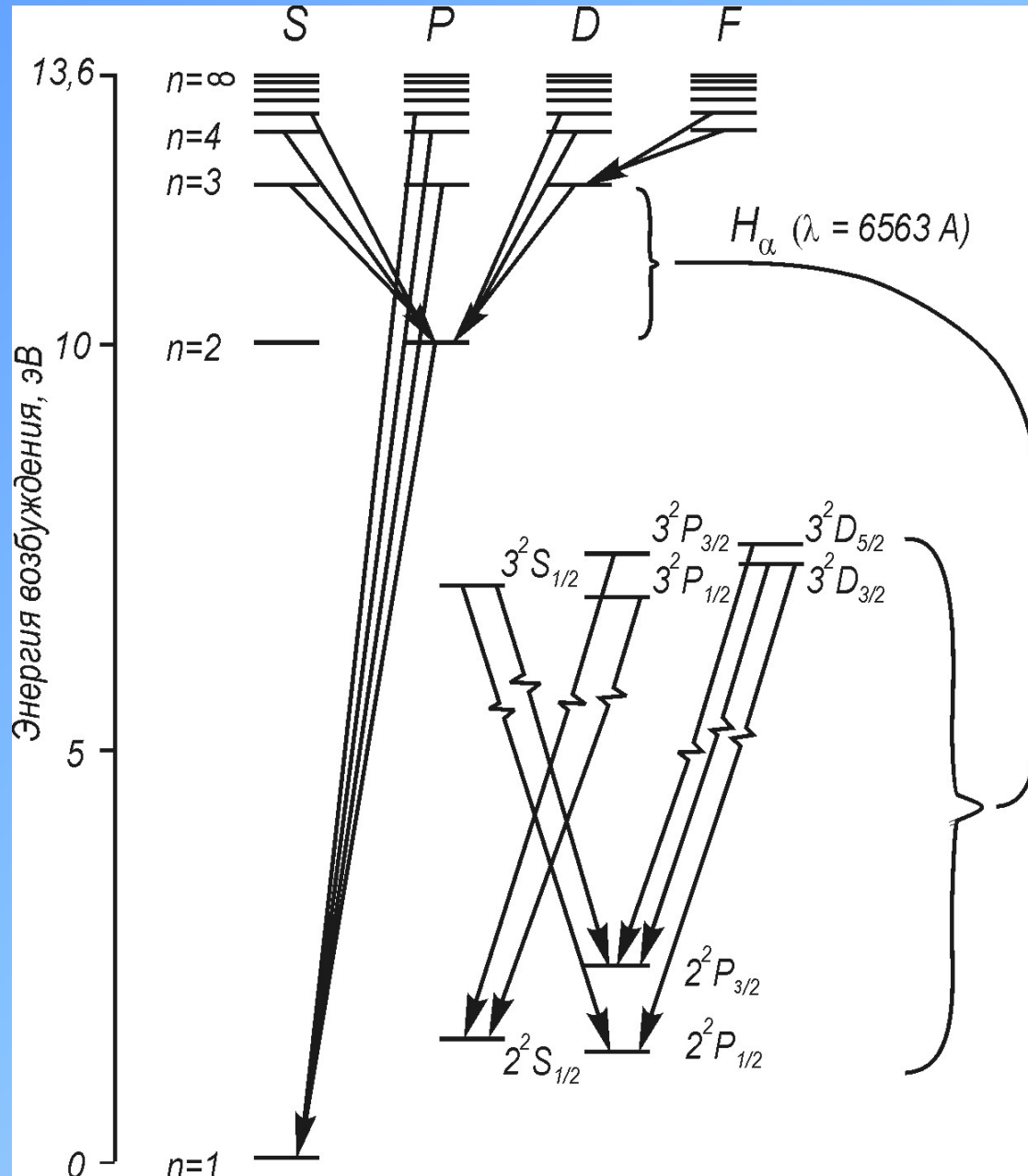


Диаграмма Гротриана для атома водорода



Серия Лаймана -
дублеты

Серия Бальмера -
квинтет

Спектр атома щелочного металла

Потенциал взаимодействия

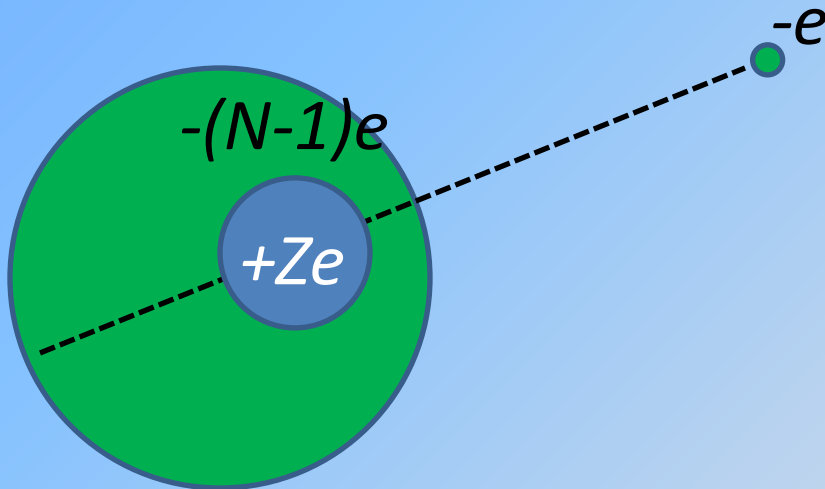


$$U(r) = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}$$

Нулевое приближение

$$U_0(r) = -\frac{(Z - N + 1)e^2}{r} = -\frac{Z_\alpha e^2}{r}$$

где Z_α - эффективный заряд иона остова ядра



Дипольная составляющая

$$U_1(r) = -C_1 \frac{Z_\alpha e^2}{r^2}$$

Самосогласованное поле

Радиальная часть уравнения Шредингера

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[W r^2 + Z e^2 r + C_1 Z_a e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \ell(\ell+1) \right] R_{n\ell} = 0$$

Положим ℓ' :

$$\ell'(\ell'+1) = \ell(\ell+1) - C_1 \frac{2m}{\hbar^2} Z e^2$$

$$\ell' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell+1)^2 - C_1 \frac{8mZ_a e^2}{\hbar^2}} \approx \ell - C_1 \frac{mZ_a e^2}{\hbar^2 (\ell + 1/2)}$$

$$W = -\frac{m e^4 Z_a^2}{2\hbar^2 (n_r + \ell' + 1)^2} \quad \text{— энергии уровней}$$

$$n' + \ell' + 1 = n - C_1 \frac{m e^2 Z_a}{\hbar^2 (\ell + 1/2)} = n - \Delta_\ell \quad \text{— квантовый дефект}$$

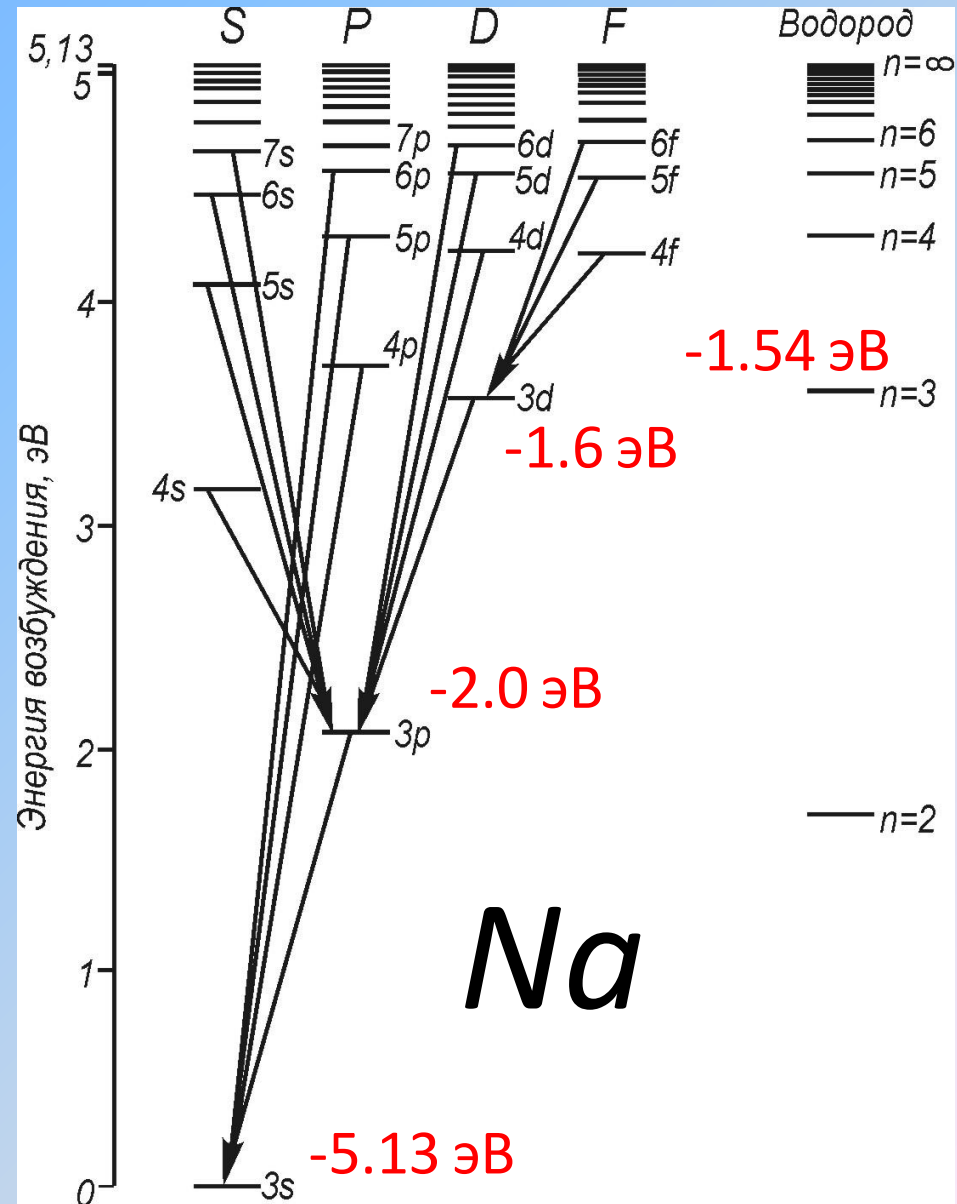
Энергии уровней атома щелочного металла

$$W = -\frac{R_p Z_a^2}{(n - \Delta_\ell)^2}$$

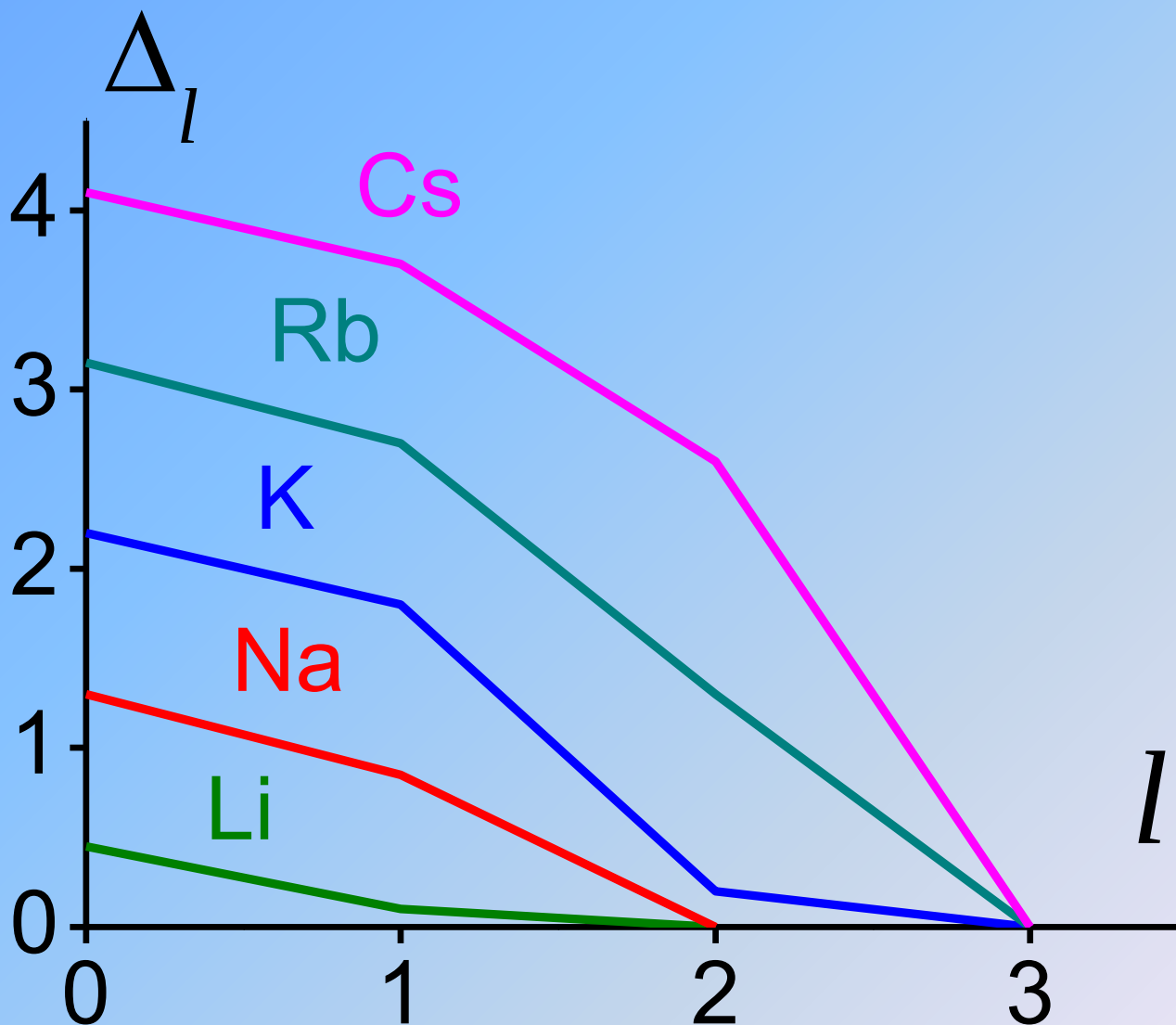
где $\Delta_\ell = C_1 \frac{me^2 Z_a}{\hbar^2 (\ell + 1/2)}$

Квантовый дефект для
основного терма

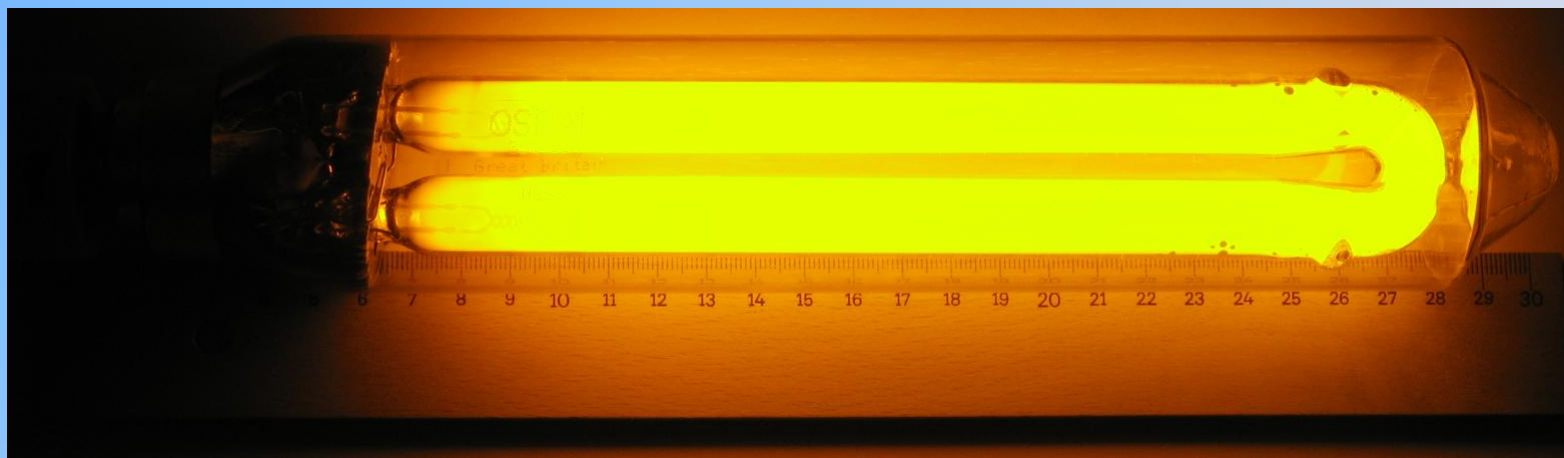
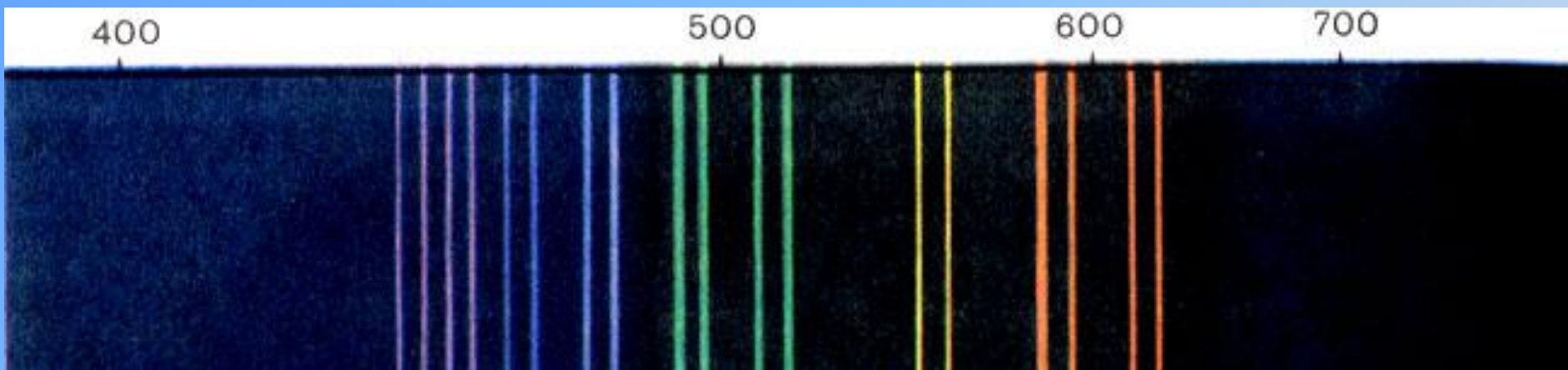
Элемент	n	Δ
Li	2	0,41
Na	3	1,37
K	4	2,23
Rb	5	3,20
Cs	6	4,13



Величина квантового дефекта для ряда атомов щелочных металлов

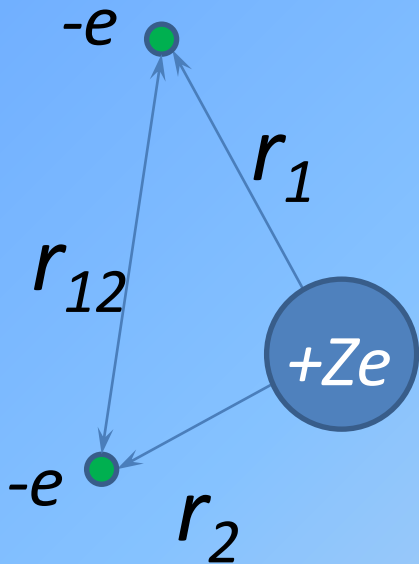


Спектр излучения атома натрия



Атомы с двумя и более электронами на верхней оболочке

Атом гелия



Гамильтониан с учетом
межэлектронного взаимодействия

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Теория возмущений

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = \varphi(r) = (Z)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(r_1) \cdot \varphi(r_2)$$

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$e \equiv \hbar \equiv m \equiv 1$$

$$E = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} + \frac{5}{8}Z$$

$$E_{\text{теор.возм.}} = 74.8 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{реал}} = 78.9 \text{ эВ}$$

Вариационный метод

$$\delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle = 0 \quad \text{При условии} \quad \langle \psi^* | \psi \rangle = 1$$

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = \varphi(r) = \left(Z_{\text{эфф}} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_{\text{эфф}} r}$$

$$E = Z_{\text{эфф}}^2 - 2ZZ_{\text{эфф}} + \frac{5}{8} Z_{\text{эфф}}$$

$$\frac{dE}{dZ_{\text{эфф}}} = 0 \Rightarrow Z_{\text{эфф}} = Z - \frac{5}{16}$$

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2$$

$$E_{\text{виртау}} = 77.5 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{реал}} = 78.9 \text{ эВ}$$

Возбуждённый атом гелия (теория возмущений)

Волновые функции

$$\psi_{a\uparrow}(r) = \psi_a(r) \uparrow$$

$$\psi_{a\downarrow}(r) = \psi_a(r) \downarrow$$

$$\psi_{b\uparrow}(r) = \psi_b(r) \uparrow$$

$$\psi_{b\downarrow}(r) = \psi_b(r) \downarrow$$

Детерминанты Слейтера

$$\psi_I(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\uparrow}(r_1) & \psi_{b\uparrow}(r_1) \\ \psi_{a\uparrow}(r_2) & \psi_{b\uparrow}(r_2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_{II}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\uparrow}(r_1) & \psi_{b\downarrow}(r_1) \\ \psi_{a\uparrow}(r_2) & \psi_{b\downarrow}(r_2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_{III}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\downarrow}(r_1) & \psi_{b\uparrow}(r_1) \\ \psi_{a\downarrow}(r_2) & \psi_{b\uparrow}(r_2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_{IV}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a\downarrow}(r_1) & \psi_{b\downarrow}(r_1) \\ \psi_{a\downarrow}(r_2) & \psi_{b\downarrow}(r_2) \end{vmatrix}$$

Детерминанты Слейтера

$$\psi_I(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \uparrow\uparrow$$

$$\psi_{II}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \uparrow\downarrow - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2) \downarrow\uparrow]$$

$$\psi_{III}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \downarrow\uparrow - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2) \uparrow\downarrow]$$

$$\psi_{IV}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \downarrow\downarrow$$


$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{II} \pm \psi_{III})$$

Возбуждённый атом гелия (теория возмущений)

Волновые функции

Парагелий ($S = 0, m_s = 0$)

$$\psi_{0,0}(r_1, r_2) = \frac{1}{2} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \times [\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow]$$

Ортогелий ($S = 1$)

$$m_s = 1 : \quad \psi_{1,1}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \uparrow\uparrow$$

$$m_s = 0 : \quad \psi_{1,0}(r_1, r_2) = \frac{1}{2} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \times [\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow]$$

$$m_s = -1 : \quad \psi_{1,-1}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] \downarrow\downarrow$$

Теория возмущений

$$\Delta W = \frac{\int \psi \hat{H}_1 \psi^* d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}$$

$$\Delta W = \frac{1}{2} \int [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)]^* \frac{e^2}{r_{12}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] d\tau$$

$$\Delta W = C \pm A$$
$$(a \neq b)$$

$$\Delta W = C$$
$$(a = b)$$

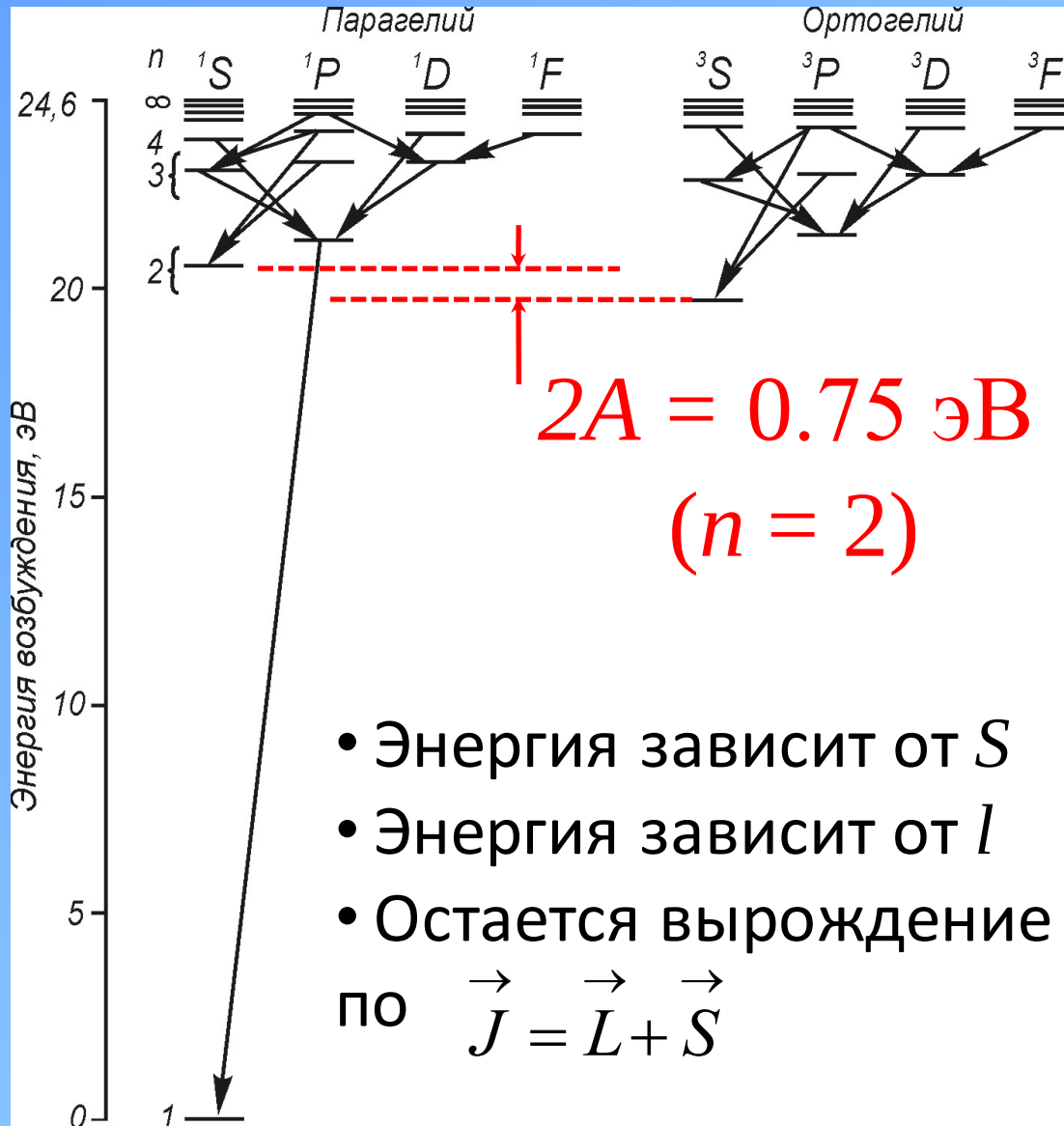
$$C = \int |\psi_a(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b(r_2)|^2 d\tau$$

← Кулоновский интеграл

← Обменный интеграл

$$A = \frac{1}{2} \int [\psi_a^*(r_1)\psi_b^*(r_2)\psi_b(r_1)\psi_a(r_2) + \psi_b^*(r_1)\psi_a^*(r_2)\psi_a(r_1)\psi_b(r_2)] \frac{e^2}{r_{12}} d\tau$$

Диаграмма Гротриана для атома гелия



Полная энергия атома гелия

$$W = W_a + W_b + C \pm A \quad (a \neq b)$$

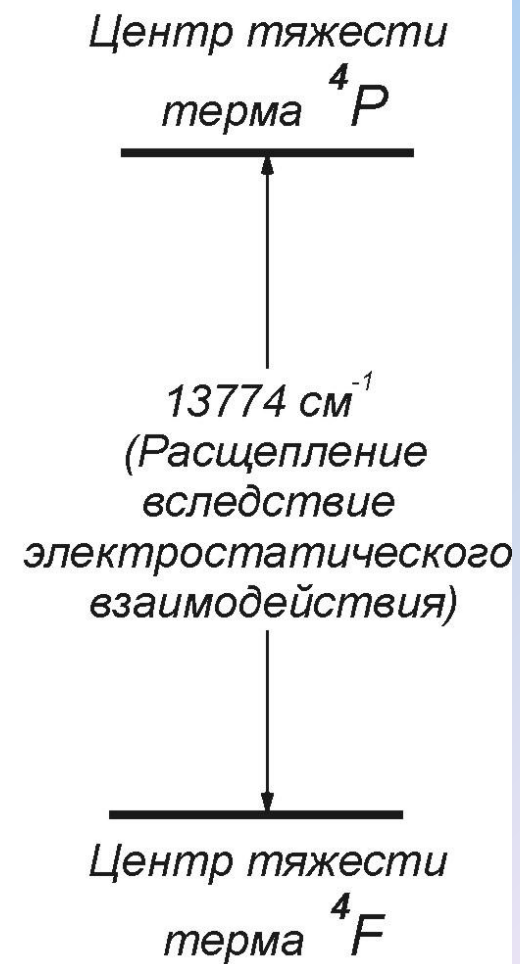
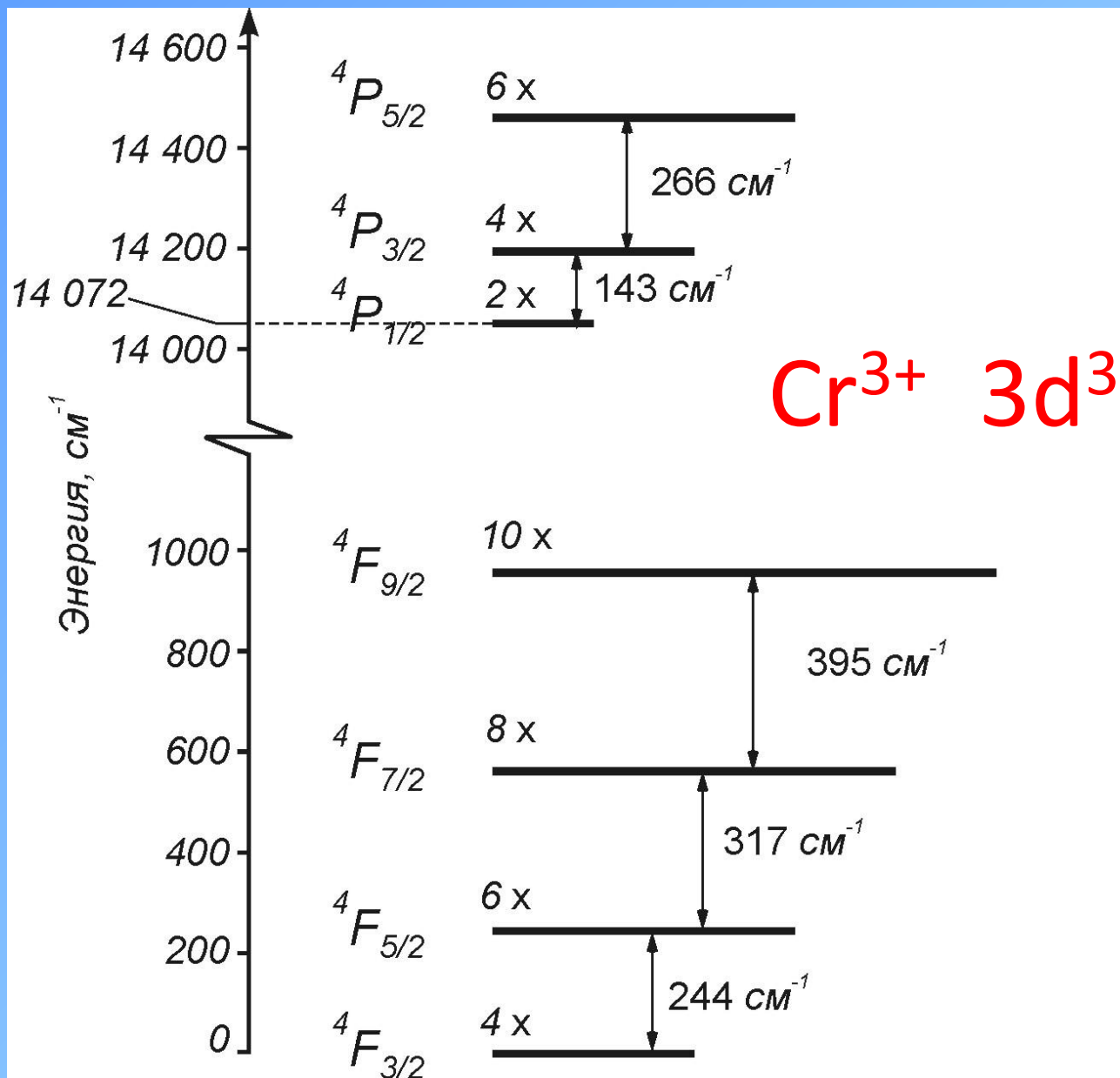
$$W = 2W_a + C \quad (a = b)$$

$$a = 1s, b = 2s$$

$$W_a + W_b = \left(-Z^2 - \frac{Z^2}{4} \right) Ry$$

$$W_a + W_b = -67.99 \text{ eV}$$

$$C = 10.07 \text{ eV} \quad A = 1.9 \text{ eV}$$



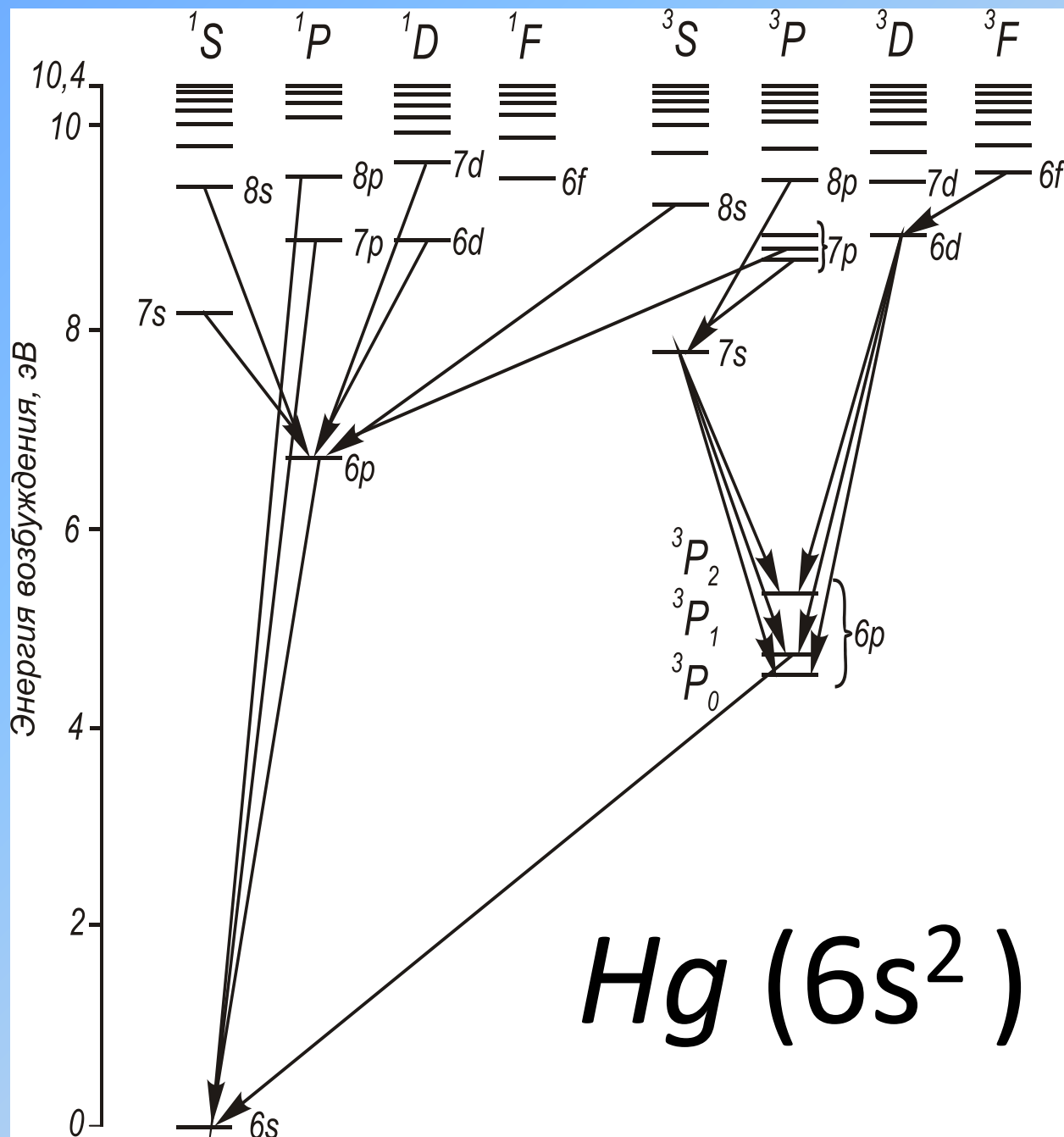
$$mv^2 \approx Z^2 Ry$$

$$mv^2 \approx \frac{mZ^2 e^4}{\hbar^2}$$

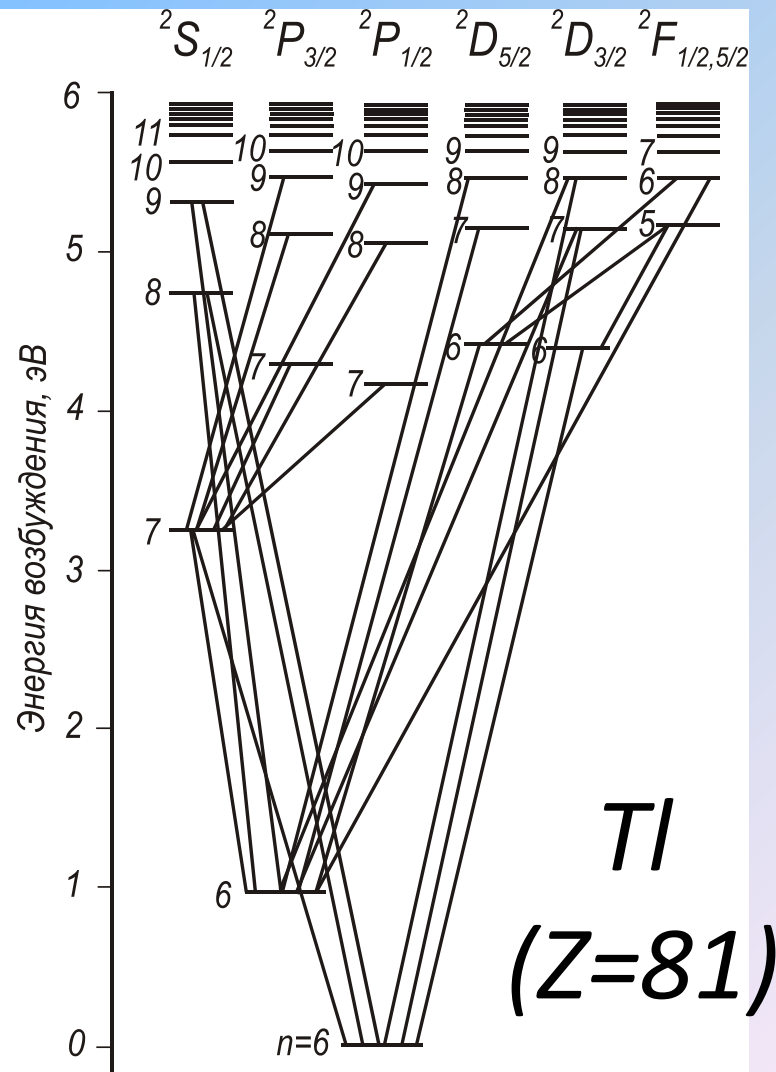
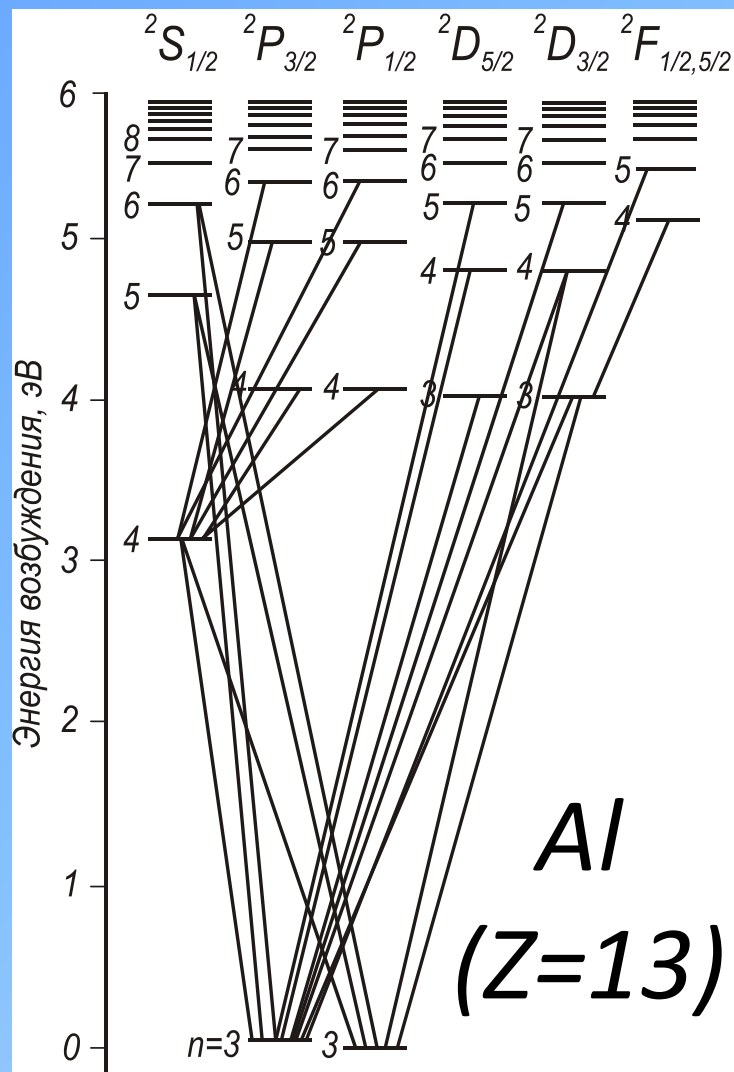
$$v \approx Z \frac{e^2}{\hbar}$$

$$\frac{v}{c} \approx Z \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137}$$



Один p электрон вне замкнутой подболочки в атомах : **B, Al, Ga, In, Tl**



Электронные оболочки атомов и периодическая система элементов

- Одноэлектронное приближение – существование оболочек
- Принцип Паули – только один электрон в состоянии (n, l, m_l, m_s)
- Принцип минимума энергии

$$U(r) = \frac{Z_{эф}(r) \cdot e^2}{r}$$

Энергия уменьшается:

Z 

n 

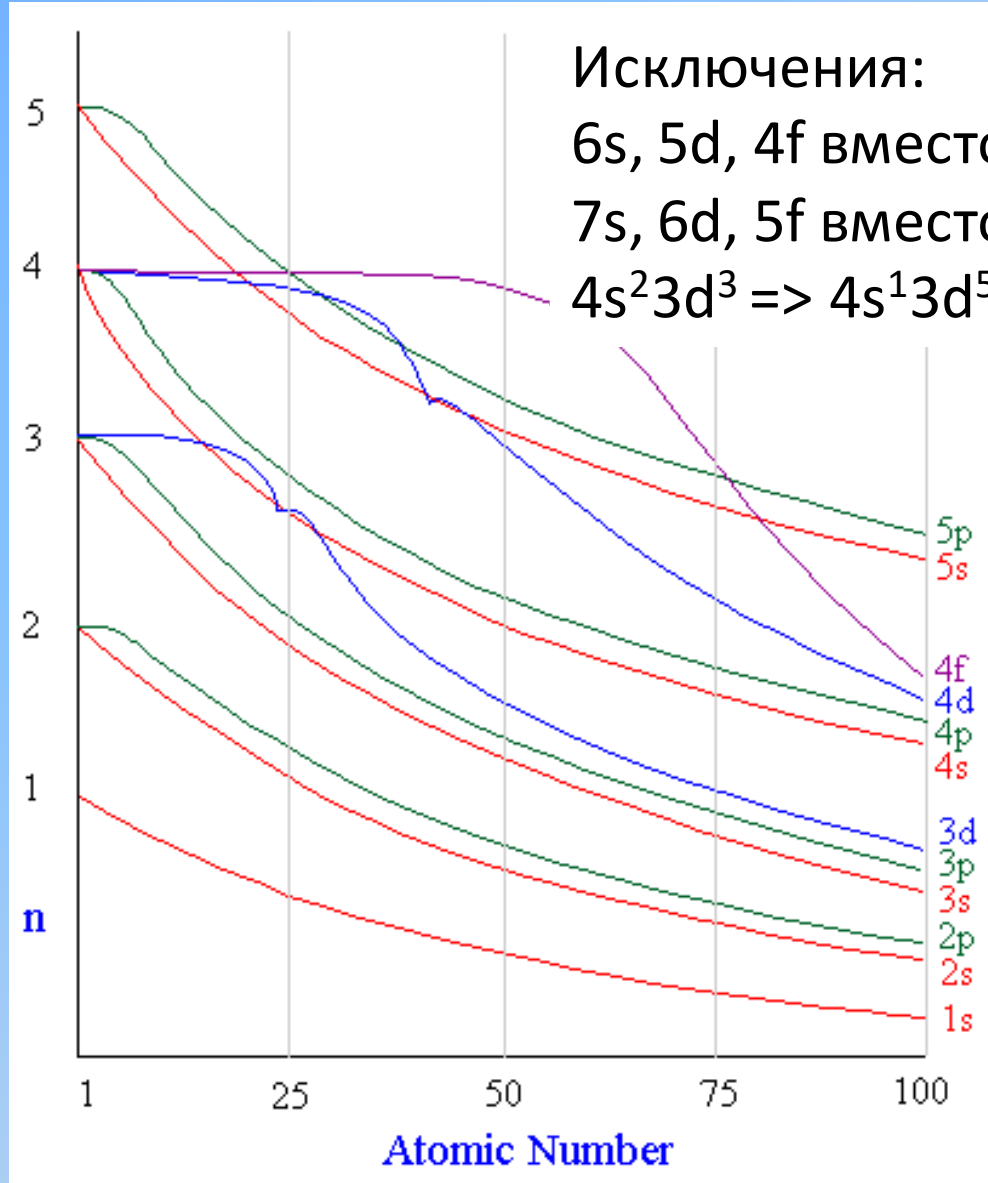
l 

Последовательность заполнения оболочек

$l+n$

1s } 1
 2s } 2
 2p } 3
 3s }
 3p } 4
 4s }
 3d } 5
 4p } 6
 5s }
 4d } 7
 5p }
 6s }
 4f }
 5d }
 6p }
 7s }

Правило Клечковского
 (правило Маделунга)



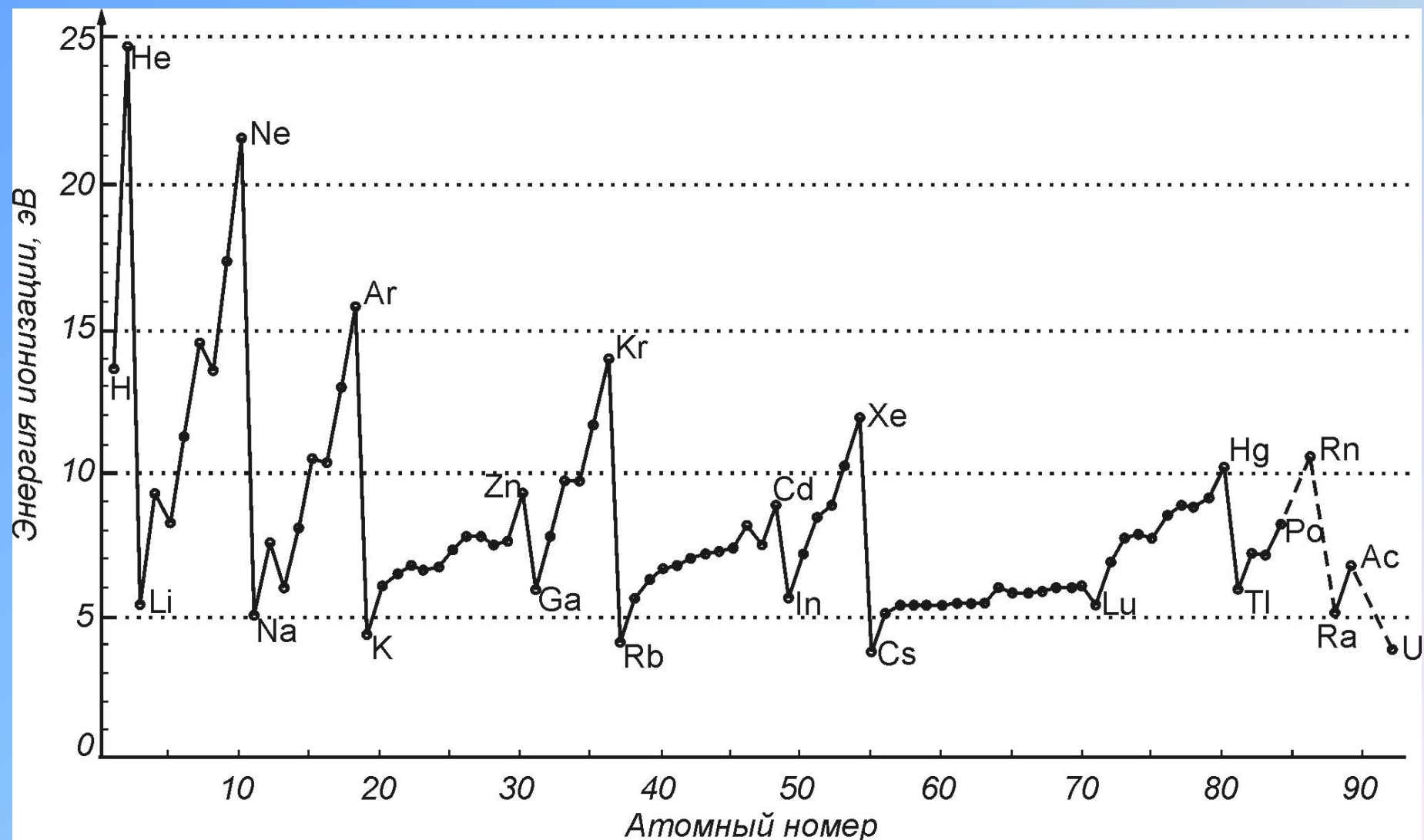
Максимальное число электронов в оболочке и подоболочке с данными n, l

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} N_l = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

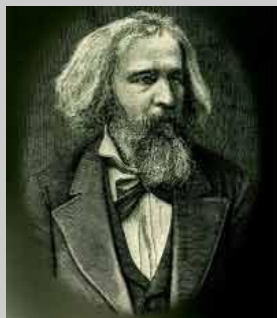
Оболочка	n	Максимальное число электронов в подоболочке					Всего электронов в оболочке
		s	p	d	f	g	
К	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

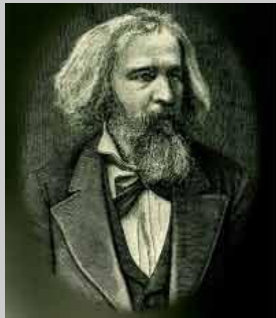
Зависимости энергий связи электронов от Z , n и l

Периодичность физико-химических свойств атомов



Периодическая система элементов



Периодическая система элементов																			
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 (Uus)	118 Uuo	
Лантаноиды *			57 La	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 **			89 Ac	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		

[Щелочные металлы](#)

[Щёлочно-земельные металлы](#)

[Переходные металлы](#)

[Металлы](#)

[Металлоиды](#)

[Неметаллы](#)

[Галогены](#)

[Инертные газы](#)

Спектры атомов

Энергия атома определяется:

- n и l – взаимодействие с ядром с $Z_{\text{эфф}}$
- L и S – обменное взаимодействие
- J – спин-орбитальное взаимодействие

Как определить L , S и J ?

Для незаполненной подболочки pr^2

m_l	m_s							
+1	↑↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	
0		↓		↑		↑		↑↓
-1			↓		↑		↑	
M_S	0	0	0	1	1	0	0	0
M_L	2	1	0	1	0	1	0	0

1S_0 , 1D_2 и $^3P_{0,1,2}$ термы

Проверка

$$C_k^n = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15$$

$${}^1S_0 - 1$$

$${}^1D_2 - 5$$

$${}^3P_0 - 1$$

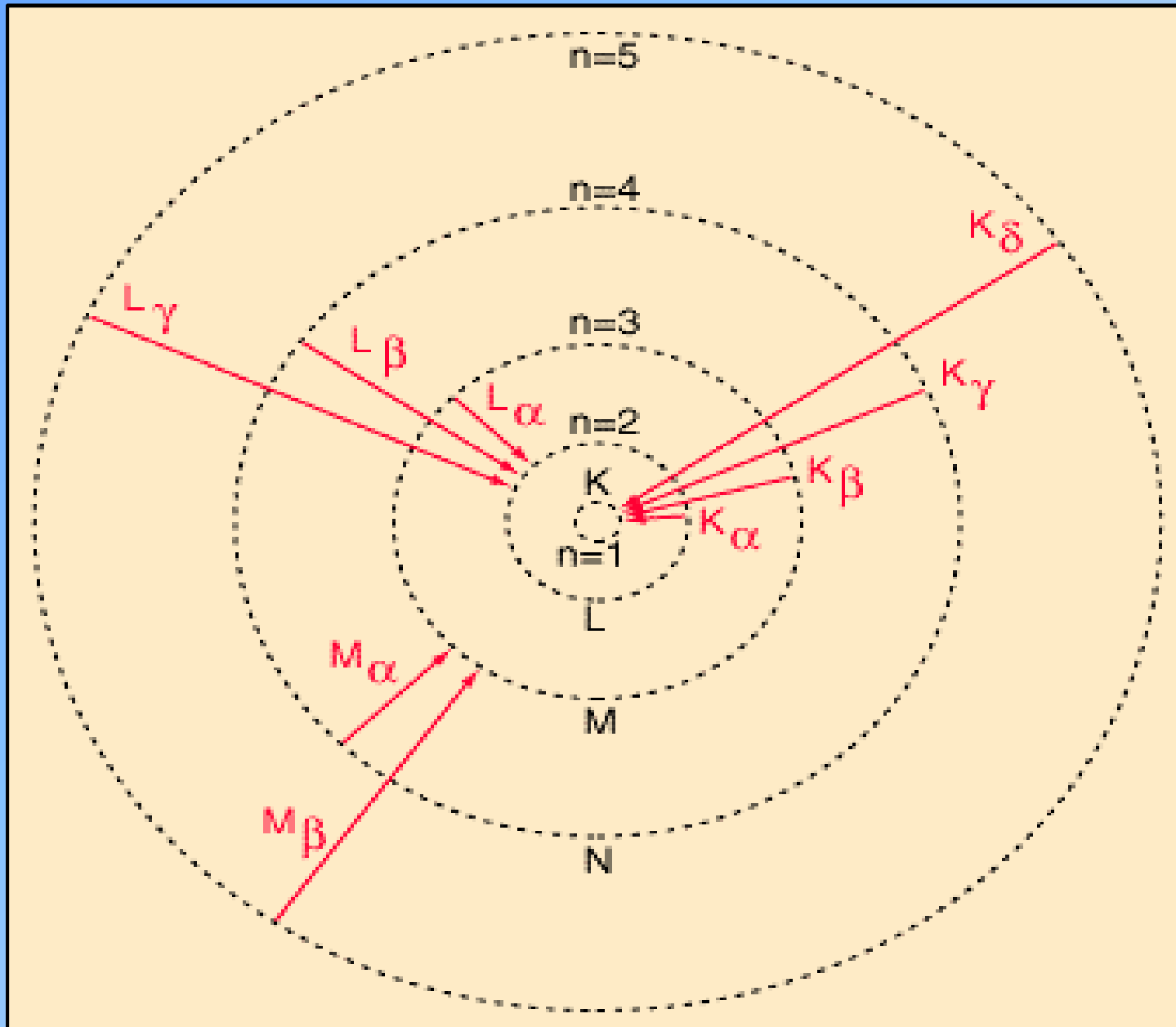
$${}^3P_1 - 3$$

$${}^3P_2 - 5$$

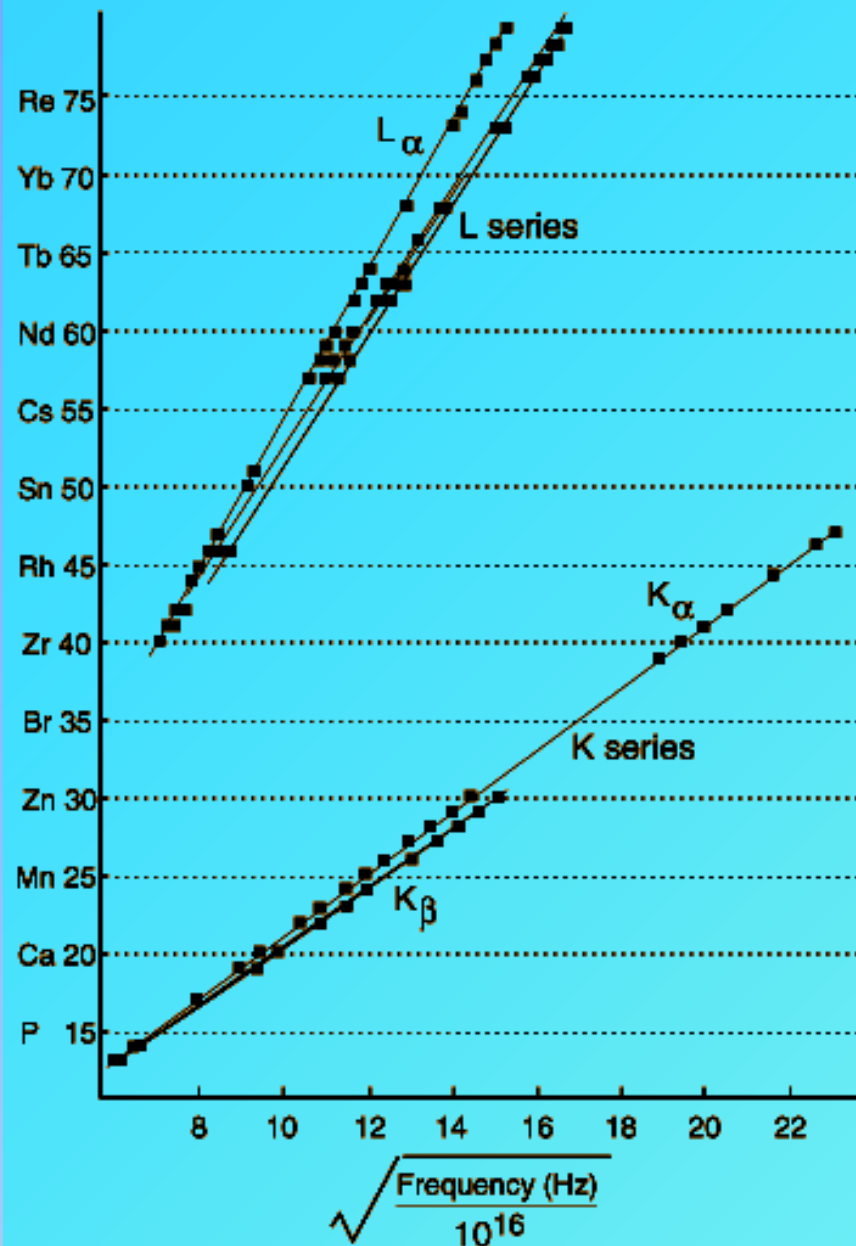
Правило Хунда

- Наименьшей энергией обладает терм с максимальным значением спина S
- При максимально возможном спине S_{max} наименьшей энергией обладает терм с максимальным значением L .
- Для основного (нормального) терма:
 $J = |L - S|$, если подболочка заполнена менее чем наполовину, и $J = L + S$ в остальных случаях.

Спектры рентгеновского излучения



Moseley Plot of Characteristic X-Rays



Adapted from Moseley's original data (H. G. J. Moseley, Philos. Mag. (6) 27:703, 1914)

Закон Мозли

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} (Z - a_n)^2 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\frac{E_n}{Ry}} = \frac{Z - a_n}{n}$$

$$\hbar\omega = Ry \left[\frac{(Z - a_f)^2}{n_f^2} - \frac{(Z - a_i)^2}{n_i^2} \right] \approx Ry \left[\frac{(Z - a_1)^2}{n_f^2} - \frac{(Z - a_1)^2}{n_i^2} \right]$$

a_1 – средняя постоянная экранирования

$$\sqrt{\frac{k}{R}} = \sqrt{\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}} (Z - a_1)$$

$$K_\alpha : a_1 = 1.17 \quad (Z < 30)$$

$$L_\alpha : a_1 = 7.9 \quad (Z > 62)$$

Диаграмма рентгеновских серий с учетом тонкой структуры

