

ФИЗИКА И ХИМИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

лектор
Маслов Николай Анатольевич

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.: Гсуд. 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

АТОМЫ

Общая постановка задачи

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

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

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

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

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

**Приближение независимых
(не взаимодействующих) 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

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

$$\sum_{i=1}^N W_i = W_0 \quad \text{— Полная энергия} \quad \hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_i$$

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:

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

m - масса электрона

M - масса ядра

$$Ry = 13,6 \text{ эВ}$$



Волновые функции

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

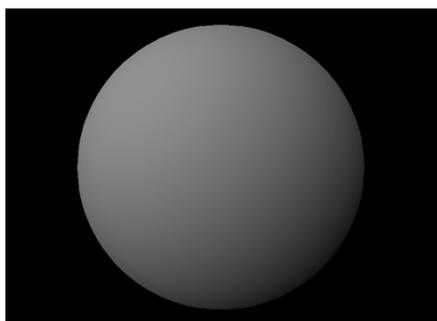
$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

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

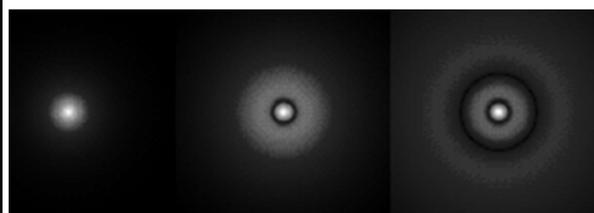
Волновая функция $n = 1$

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

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



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

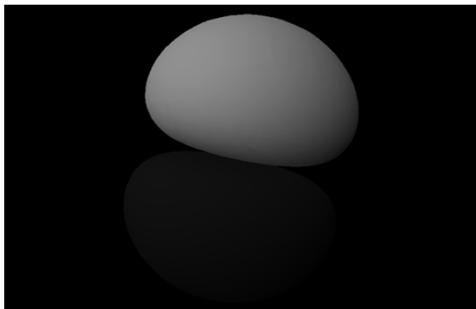


$n = 1$

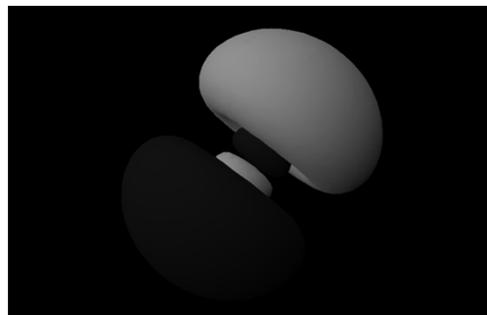
$n = 2$

$n = 3$

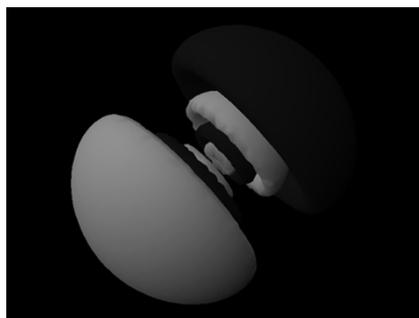
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 2, l = 1$



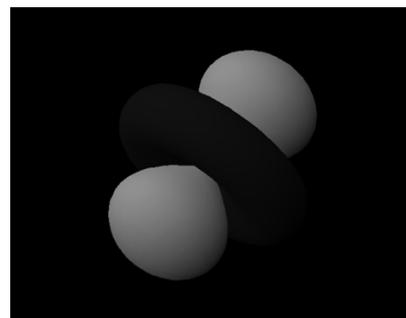
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 3, l = 1$



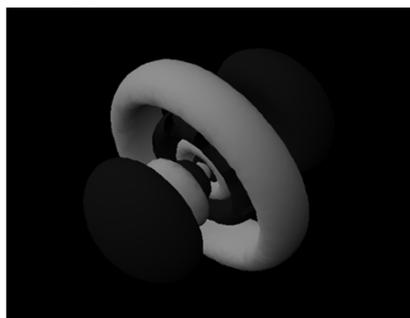
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 6, l = 1$



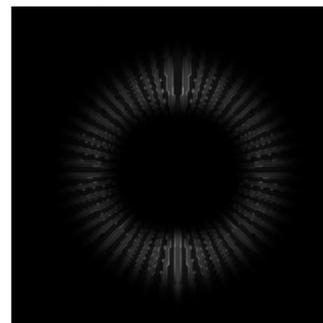
Поверхность равной вероятности
для водородоподобных волновых
функций, $n = 3, l = 2$



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 в этом случае равна сумме

Необходимо учитывать взаимодействие электронов

Реально энергия ионизации составляет **78,98 эВ**

- В этой модели нарушается принцип Паули

Уравнение Хартри

Метод
самосопряженного
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

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

$$\delta \langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle = \delta \left(\frac{\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} \right)$$

$$= \frac{\langle \delta \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle^2} \langle \delta \psi^* | \psi \rangle =$$

$$= \langle \delta \psi^* | \left(\hat{H} - E \right) | \psi \rangle = 0$$

↓

$$H | \psi \rangle = E | \psi \rangle$$

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

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)

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

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

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

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

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

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

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

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

Для N электронов

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

Уравнение Хартри – Фока

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



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

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

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

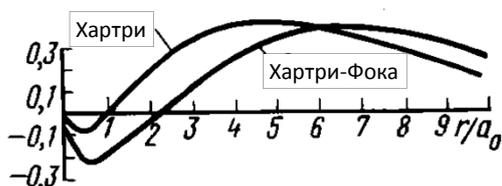
Выводы

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2 \hbar^2}{(mc)^2 r^3} \left(\vec{l} \vec{s} \right) \quad \text{— возмущение}$$

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

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

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

$$Y_{n,l,m_l,m_s} \quad Y_{n,l,j,m_j}$$

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 $S = 1/2$	$m_s = \pm 1/2$

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) $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$	$j = l-s , l-s +1, \dots, l+s$
m_j – полное магнитное КЧ (проекция на выделенное направление z)	$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$

Электронная конфигурация легких атомов

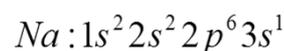
Оболочки

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

$$2S+1 L_J \quad \left| \begin{array}{l} \vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad - \text{орбитальный момент атома} \\ \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad - \text{полный спин атома} \\ \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad - \text{полный момент атома} \end{array} \right.$$

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

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

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

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^{++} , ...

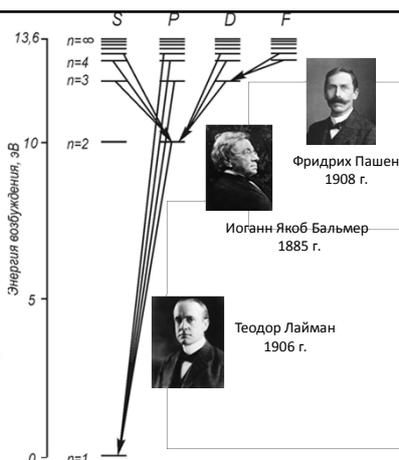
Уровни энергии —
$$W = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2\left(1+\frac{m}{M}\right)n^2}$$

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

Сери:

- Лаймана (n=1, УФ)
- Бальмера (n=2, вид.)
- Пашена (n=3, ИК)
- Бреккета (n=4, субмм)
- Пфунда (n=5, см)



Серия Бальмера



Серия Лаймана

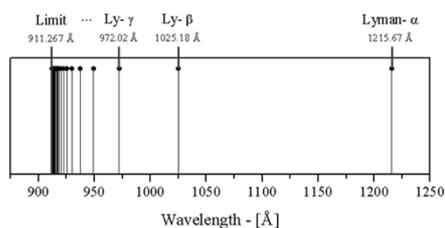
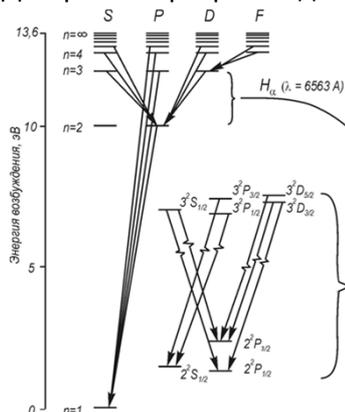


Диаграмма Гротриана для атома водорода



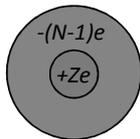
Серия Лаймана - дублеты

Серия Бальмера - квинтет

Спектр атома щелочного металла

Потенциал взаимодействия

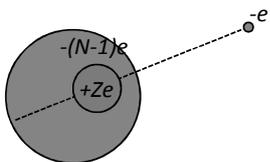
$$U(r) = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}}$$



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

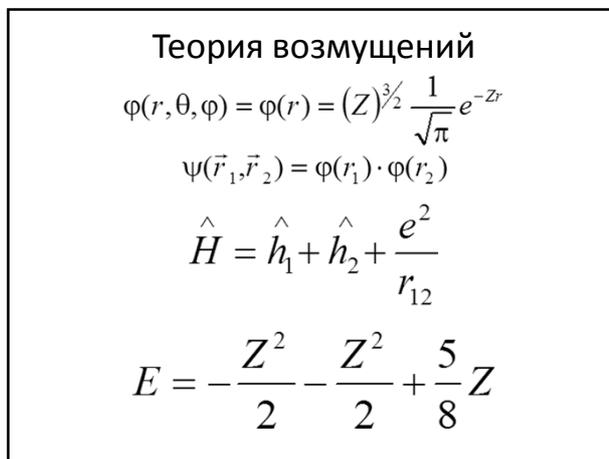
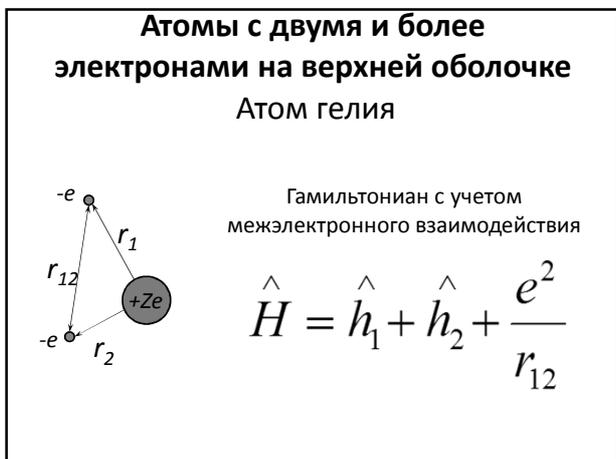
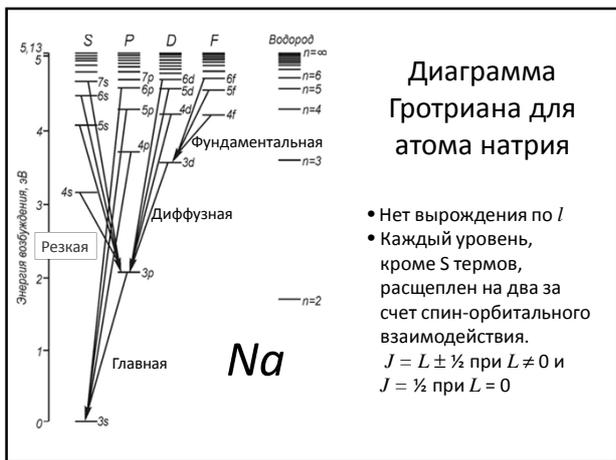
$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[W r^2 + Z e^2 r + C_1 Z_{\alpha} e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \ell(\ell+1) \right] R_{n\ell} = 0$$

Положим ℓ' :
$$\ell'(\ell'+1) = \ell(\ell+1) - C_1 \frac{2m_0}{\hbar^2} Z e^2$$

$$\ell' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell+1)^2 - C_1 \frac{8m_0 Z_{\alpha} e^2}{\hbar^2}} \approx \ell - C_1 \frac{m_0 Z_{\alpha} e^2}{\hbar^2 (\ell + 1/2)}$$

$$W = -\frac{m_0 e^4 Z_{\alpha}^2}{2\hbar^2 (n_r + \ell' + 1)^2} - \text{энергии уровней}$$

$$n' + \ell' + 1 = n - C_1 \frac{m_0 e^2 Z_{\alpha}}{\hbar^2 (\ell + 1/2)} = n - \Delta_{\ell} - \text{квантовый дефект}$$



$$E_{теор.возм.} = 74.8 \text{ эВ}$$

$$E_{реал} = 78.9 \text{ эВ}$$

Вариационный метод

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

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

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

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

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

$$E_{вариаци.} = 77.5 \text{ эВ}$$

$$E_{реал} = 78.9 \text{ эВ}$$

Возбуждённый атом гелия (теория возмущений)

Волновые функции

Парагелий ($S = 0, m_s = 0$)

$$\psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^{\uparrow}(1)S^{\downarrow}(2) - S^{\downarrow}(1)S^{\uparrow}(2)]$$

Ортогелий ($S = 1$)

$m_s = 1$: $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^{\uparrow}(1)S^{\uparrow}(2)$

$m_s = 0$: $\psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times [S^{\uparrow}(1)S^{\downarrow}(2) + S^{\downarrow}(1)S^{\uparrow}(2)]$

$m_s = -1$: $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \times S^{\downarrow}(1)S^{\downarrow}(2)$

Теория возмущений

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

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

$$\Delta W = C \pm A$$

$(a \neq b)$

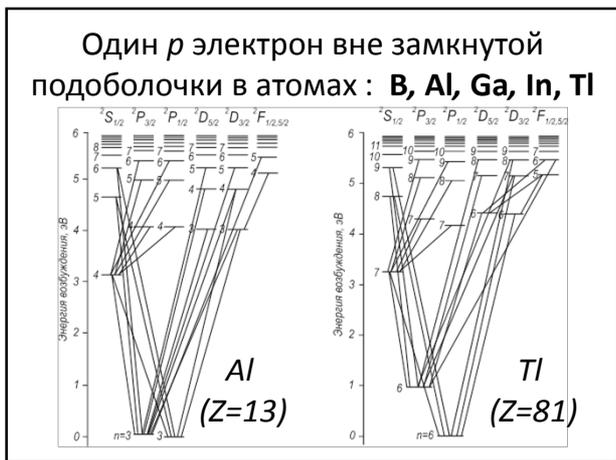
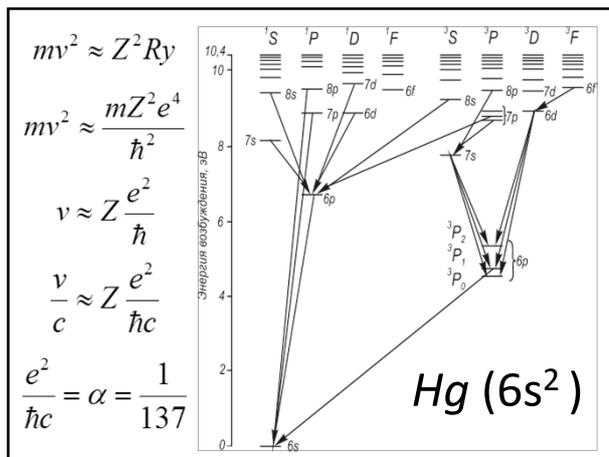
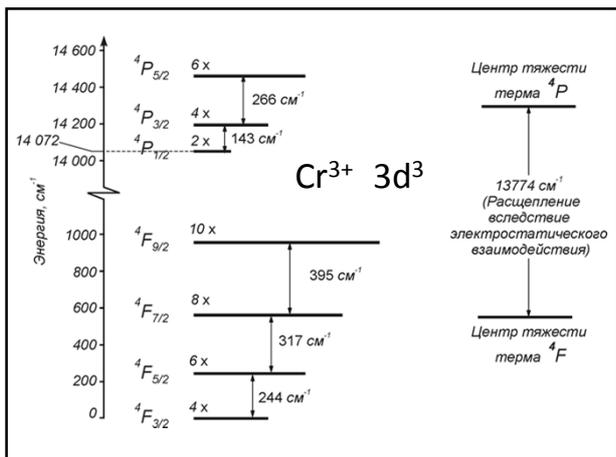
$$\Delta W = C$$

$(a = b)$

$C = \int |\psi_a(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b(2)|^2 d\tau$ ← Кулоновский интеграл

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

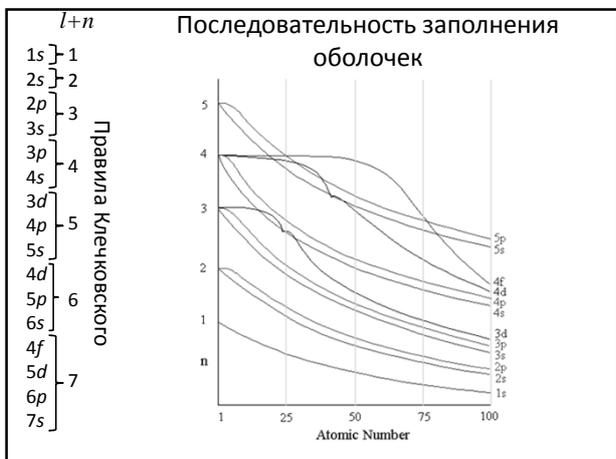




Электронные оболочки атомов и периодическая система элементов

- Одноэлектронное приближение – существование оболочек $U(r) = \frac{Z_{эф}(r) \cdot e^2}{r}$
- Принцип Паули – только один электрон в состоянии (n, l, m_l, m_s)
- Принцип минимума энергии
Энергия уменьшается:

$Z \uparrow \quad n \downarrow \quad l \downarrow$



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

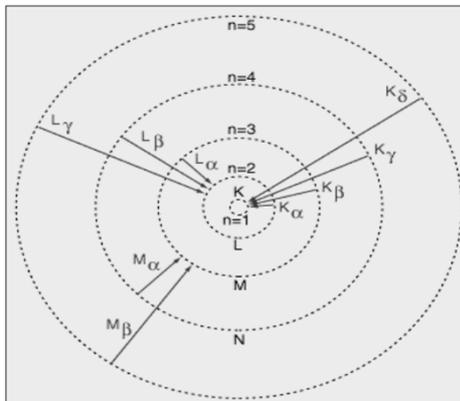
$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} N_l = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

Оболочка	n	Максимальное число электронов в подоболочке					Всего электронов в оболочке
		s	p	d	f	g	
K	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

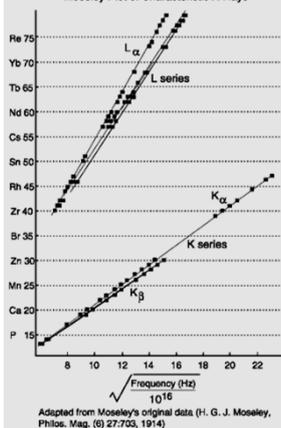
Правило Хунда

- 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 подоболочка заполнена менее чем наполовину, и $J = L + S$ в остальных случаях.

Спектры рентгеновского излучения



Moseley Plot of Characteristic X-Rays



Закон Мозли

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

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

a_1 – средняя постоянная экранирования

$$\sqrt{\frac{k}{R}} = \sqrt{\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}} (Z - a_1) \quad \begin{matrix} K_\alpha : a_1 = 1.17 (Z < 30) \\ L_\alpha : a_1 = 7.9 (Z > 62) \end{matrix}$$

Диаграмма рентгеновских серий с учетом тонкой структуры

