

АТОМ

ФИЗИЧЕСКИЙ

Масса
Энергия
Импульс
Орбитальный момент
Спиновой момент
Магнитный момент
Поляризуемость

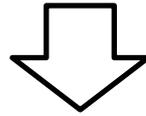
Изолированная частица,
которую можно
поместить в
измерительный прибор

ХИМИЧЕСКИЙ

Атомный вес
Порядковый номер (в ПТ)
Валентность
Электроотрицательность
Степень окисления
Атомные радиусы
(ковалентный, ионный)

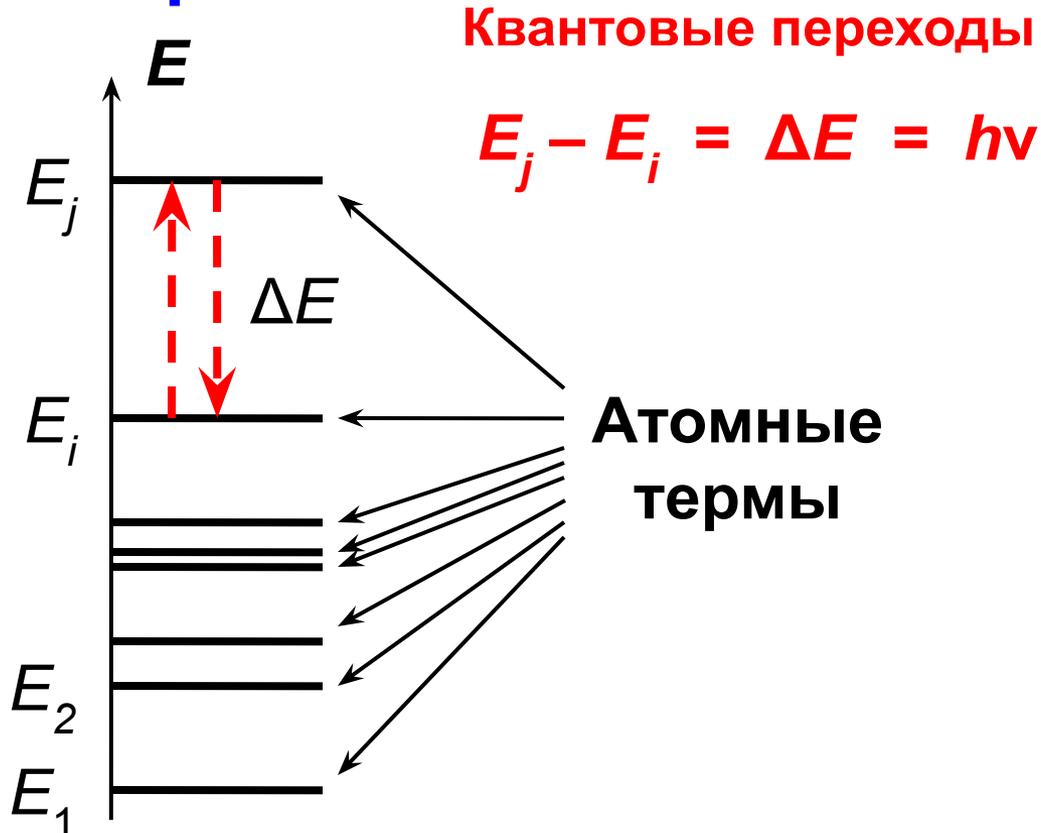
Связанный фрагмент
молекулы, твердого
тела, кристалла
(прямые измерения
невозможны)

Физический атом



Глобальные наблюдаемые атома

Энергия

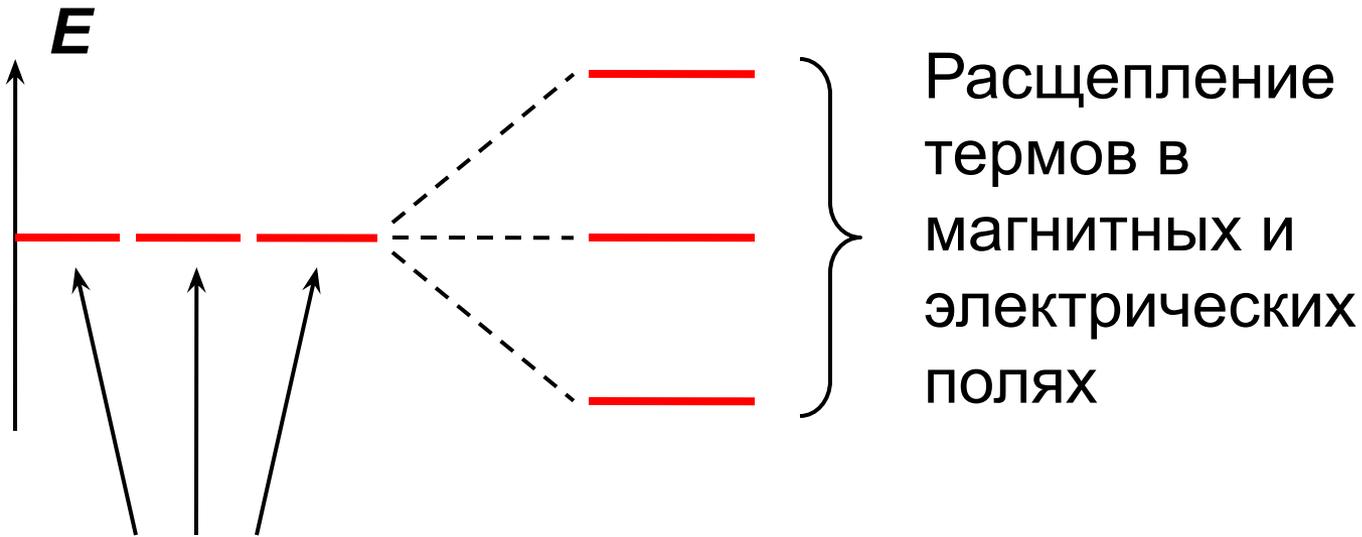


ААС (атомная абсорбционная спектроскопия)

АЭС (атомная эмиссионная спектроскопия)

РФЭС
(рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

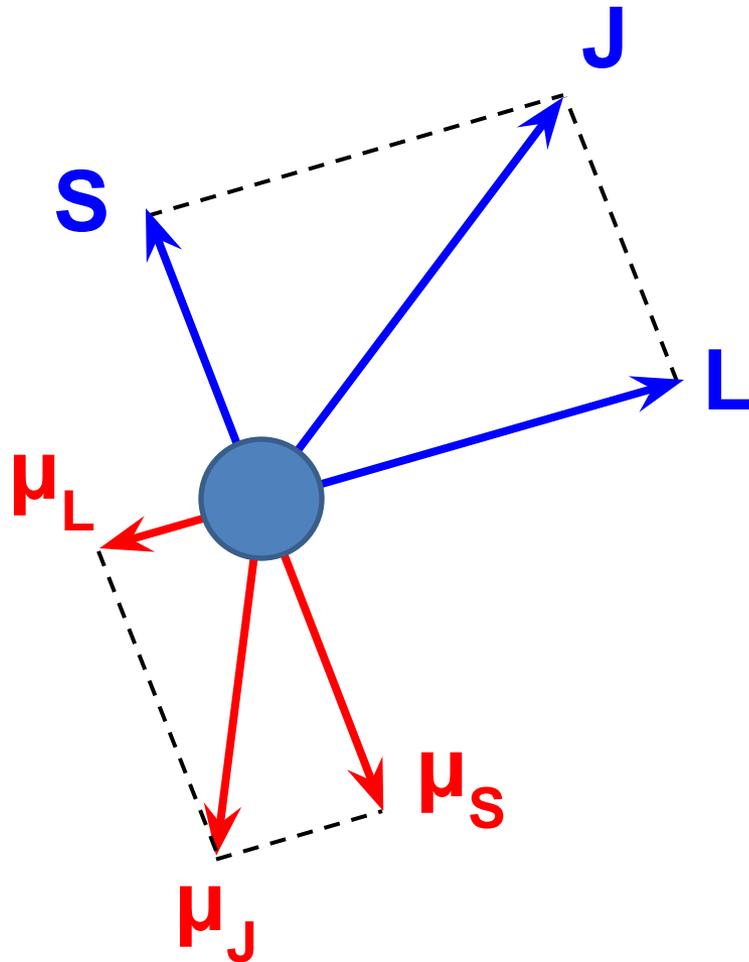
Механические моменты



Вырожденные по энергии состояния

отличаются друг от друга не по энергии, а по другим характеристикам — механическим моментам

Полный (J), орбитальный (L)
и спиновой (S) моменты



$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = \gamma_S \cdot \mathbf{S}$$

$$\boldsymbol{\mu}_L = \gamma_L \cdot \mathbf{L}$$

$$\boldsymbol{\mu}_J = g \cdot \gamma_J \cdot \mathbf{J}$$

(g — фактор Ланде)

Полный механический момент

$$| \mathbf{J} | = \hbar \sqrt{J(J + 1)} \quad \mathbf{J}_z = \hbar \cdot M_J$$

Орбитальный механический момент

$$| \mathbf{L} | = \hbar \sqrt{L(L + 1)} \quad \mathbf{L}_z = \hbar \cdot M_L$$

Спиновый механический момент

$$| \mathbf{S} | = \hbar \sqrt{S(S + 1)} \quad \mathbf{S}_z = \hbar \cdot M_S$$

J, L, S — квантовые числа моментов

M_J, M_L, M_S — магнитные квантовые числа моментов

Квантовые числа

Спиновое число, $S = \{0, 1, \dots\}$ или $\{1/2, 3/2, \dots\}$

Магнитное спиновое число, $M_S = \{-S, \dots, +S\}$

Орбитальное число, $L = 0, 1, 2, 3, \dots$

Магнитное орбитальное число, $M_L = \{-L, \dots, +L\}$

Число полного момента, $J = \{0, 1, \dots\}$ или $\{1/2, 3/2, \dots\}$

Магнитное число полного момента, $M_J = \{-J, \dots, +J\}$

Номенклатура атомных термов

$$(S, L, J) \Rightarrow {}^{2S+1} \boxed{L}_J$$

L	0	1	2	3	4	5
$\boxed{}$	S	P	D	F	G	H

Атом углерода

$$\left. \begin{array}{l} S = 0 \\ L = 0 \\ J = 0 \end{array} \right\} {}^1\mathbf{S}_0$$

$$\left. \begin{array}{l} S = 0 \\ L = 2 \\ J = 2 \end{array} \right\} {}^1\mathbf{D}_2$$

$$\left. \begin{array}{l} S = 1 \\ L = 1 \\ J = 1 \end{array} \right\} {}^3\mathbf{P}_1$$

Глобальная волновая функция

$$\mathbf{H} \Phi = E \cdot \Phi$$

$$\mathbf{J}^2 \Phi = |\mathbf{J}|^2 \cdot \Phi \qquad \mathbf{J}_z \Phi = J_z \cdot \Phi$$

$$\mathbf{L}^2 \Phi = |\mathbf{L}|^2 \cdot \Phi \qquad \mathbf{L}_z \Phi = L_z \cdot \Phi$$

$$\mathbf{S}^2 \Phi = |\mathbf{S}|^2 \cdot \Phi \qquad \mathbf{S}_z \Phi = S_z \cdot \Phi$$

Координатное представление

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, \eta_1, x_2, y_2, z_2, \eta_2, \dots, x_n, y_n, z_n, \eta_n)$$

(η — спиновая координата)

Локальная модель атома

С ГЛОБАЛЬНОЙ точки зрения любой атом может быть описан стандартным квантово-механическим способом — через волновые функции и наблюдаемые.

При этом глобальные волновые функции являются собственными функциями КМ-операторов, а значения глобальных наблюдаемых — их собственными значениями.

Недостаток: глобальное описание дает нам все характеристики стационарных состояний атома, но не объясняет, почему эти характеристики имеют именно такие значения.

Задача: построить локальную структурную модель, позволяющую априорно предсказывать наблюдаемые свойства атома (структуралистский подход).

Одноэлектронное приближение (ОЭП)

Глобальное описание	Локальное описание
$\Phi(x_1, y_1, z_1, \eta_1,$ $x_2, y_2, z_2, \eta_2,$ $\dots,$ $x_n, y_n, z_n, \eta_n)$	$\varphi_1(x_1, y_1, z_1, \eta_1)$ $\varphi_2(x_2, y_2, z_2, \eta_2)$ $\dots,$ $\varphi_n(x_n, y_n, z_n, \eta_n)$
E L S J	$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ $\square_1, \square_2, \dots, \square_n$ s_1, s_2, \dots, s_n j_1, j_2, \dots, j_n

Свойства структуры — функция свойств частиц и взаимодействий

Одноэлектронное приближение

Каждому электрону приписывается:

- индивидуальная функция — «атомная орбиталь» (АО)

$$\Phi_i(x_i, y_i, z_i, \eta_i)$$

- набор одноэлектронных наблюдаемых

$$\epsilon_i \quad j_i \quad \square_i \quad S_i$$

Спин-орбиталь (АСО)

Орбиталь (АО)

$$\Phi_i(x_i, y_i, z_i, \eta_i) = \Psi_i(x_i, y_i, z_i) \cdot \chi_i(\eta_i)$$

Пространственный
множитель

Спиновой
множитель

Проблема определения орбиталей и одночастичных наблюдаемых

~~Экспериментальные
измерения~~



~~Теоретические
уравнения~~



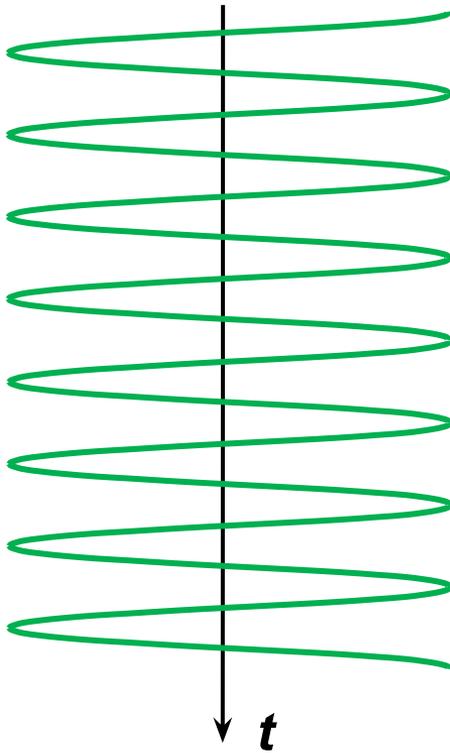
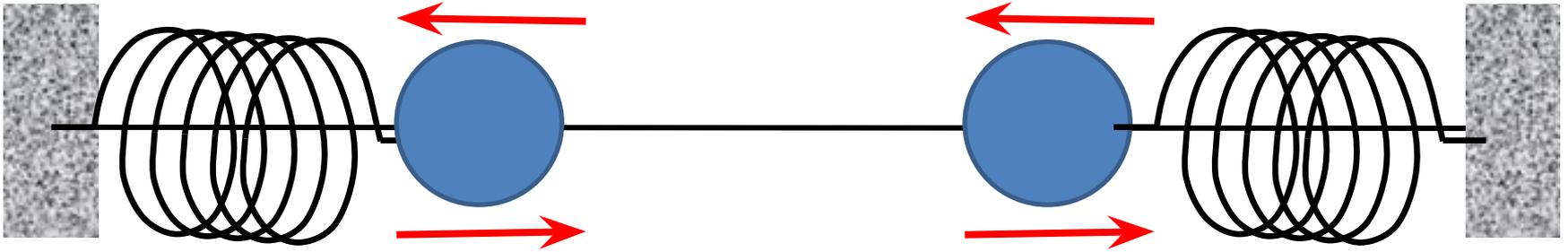
$$\begin{aligned} \Psi_i(x_i, y_i, z_i, \eta_i) &= ? \\ \{ \varepsilon_i, j_i, \square_i, s_i \} &= ? \end{aligned}$$

Метод
подбора

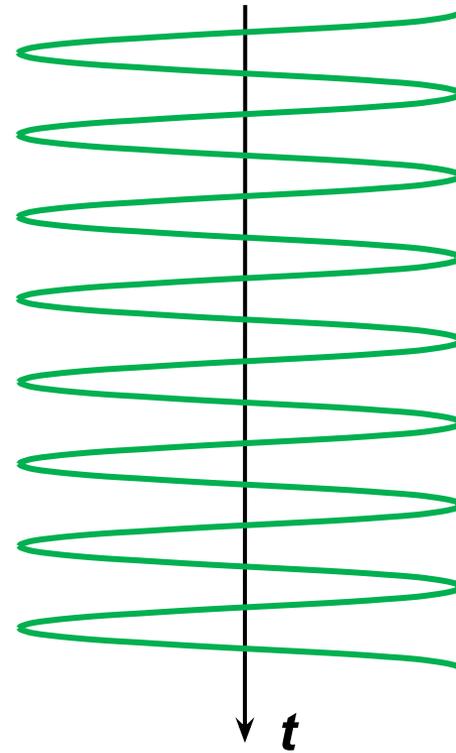


Вариационный
принцип Ритца



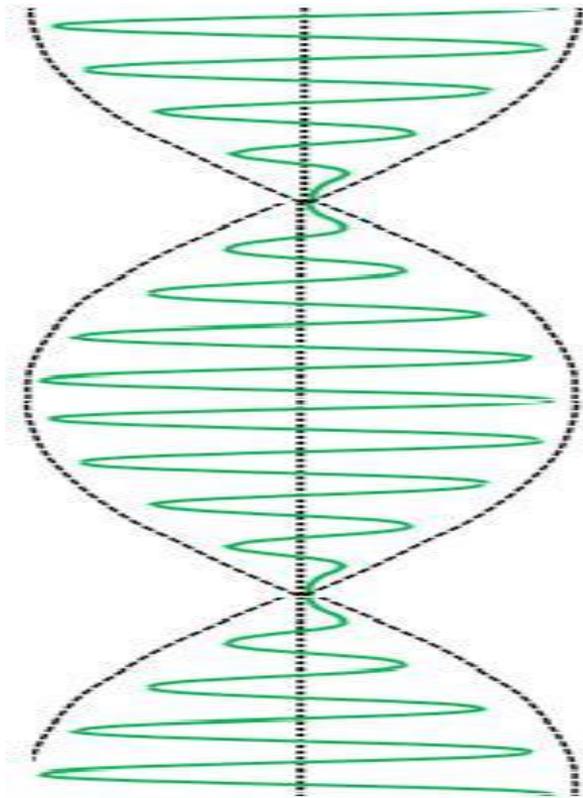
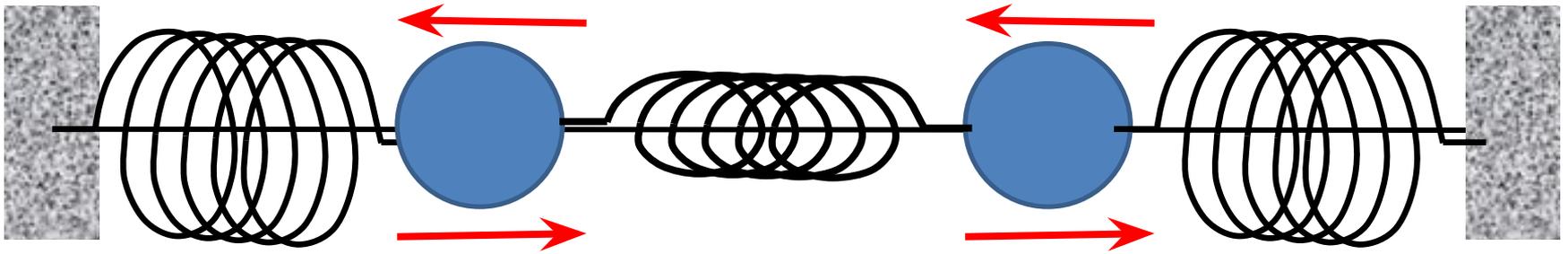


$$\varepsilon_1 = \text{const}$$

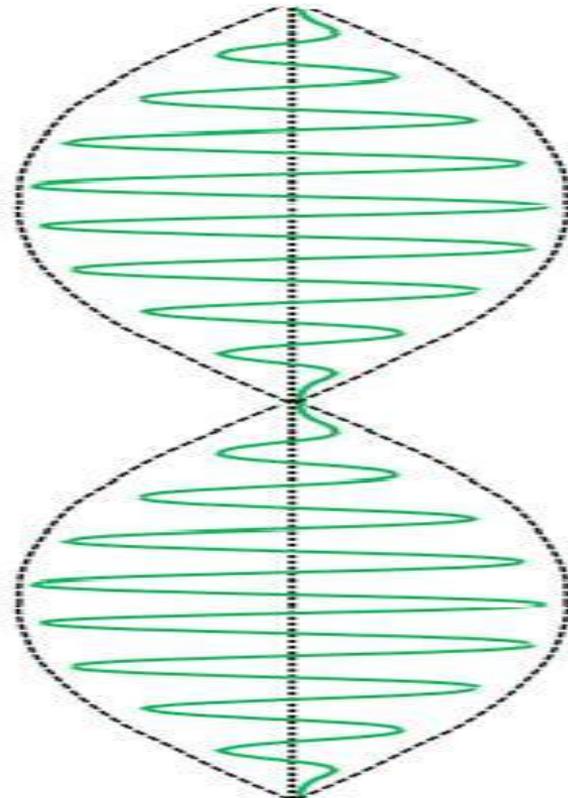


$$\varepsilon_2 = \text{const}$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{const}$$



$\epsilon_1 \neq \text{const}$



$\epsilon_2 \neq \text{const}$

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \Delta \epsilon_{12} = \text{const}$$

Реальные электроны

Локальные (одноэлектронные) энергии

$$\varepsilon_i = f(t) \neq \text{const}$$

Глобальная энергия атома

$$E = \sum \varepsilon_i + \sum \sum \Delta \varepsilon_{ij} = \text{const}$$

↑
Зависят от
времени

←
Энергии
межчастичных
взаимодействий

Квази-электроны (орбитальная модель)

$$E = \sum (\varepsilon_i)^* + \Delta E = \text{const}$$

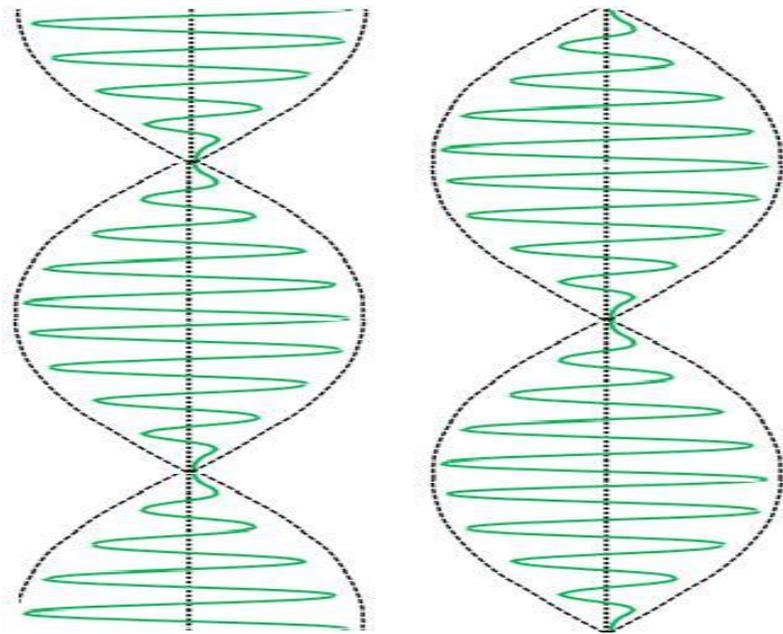
$$(\varepsilon_i)^* = \text{const}$$

Орбитальная энергия $(\varepsilon_i)^*$ — это реальная энергия электрона, усредненная за большой промежуток времени:

$$(\varepsilon_i)^* = \langle \varepsilon_i \rangle_t$$

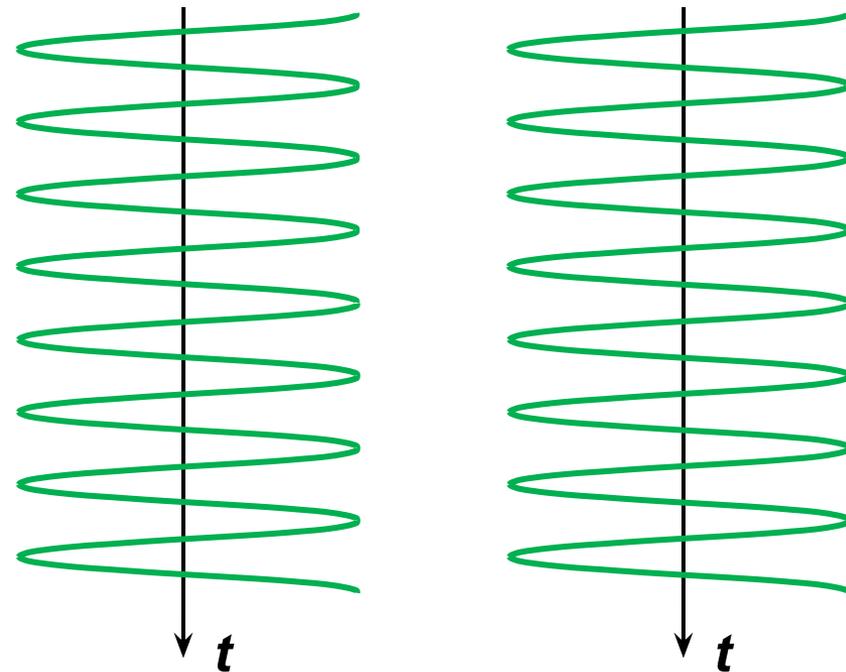
Полная межчастичная энергия также усредняется по времени и становится постоянной величиной:

$$\Delta E = \langle \sum \sum \Delta \varepsilon_{ij} \rangle_t = \text{const}$$



**ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ
реальных электронов**

**Нет способа вычислить
теоретически или найти
экспериментальными
средствами**



**ОРБИТАЛИ
(квази-волновые функции
квази-электронов)**

**Можно найти методом
подбора (вариационный
принцип Ритца)**

Вариационный принцип Ритца

Электроны сами выбирают наиболее простые и экономные способы движения, признаком которых является минимум полной энергии атома:

$$E = \min$$

Необходимо последовательно решить две задачи:

1) выразить полную энергию как функцию набора орбиталей

$$E = E(\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_n)$$

2) найти минимум этой функции

$$\delta E = 0$$

Решение первой задачи

$$H \Phi = E \Phi \implies \Phi^* H \Phi = \Phi^* E \Phi$$

$$\int (\Phi^* H \Phi) d\nu = \int (\Phi^* E \Phi) d\nu = E \int (\Phi^* \Phi) d\nu = E$$

$$E = \int (\Phi^* H \Phi) d\nu$$

$$\Phi = ?$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Определитель Слэтера

Оператор Гамильтона

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U}_{\text{эя}} + \mathbf{U}_{\text{ээ}}$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{t}_1 \oplus \mathbf{t}_2 \oplus \dots \oplus \mathbf{t}_n$$

$$\mathbf{t}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

«набла»
↓

$$\mathbf{U}_{\text{эя}} = \mathbf{u}_1 \oplus \mathbf{u}_2 \oplus \dots \oplus \mathbf{u}_n$$

$$\mathbf{U}_{\text{ээ}} = \mathbf{u}_{11} \oplus \mathbf{u}_{21} \oplus \mathbf{u}_{13} \oplus \dots \oplus \mathbf{u}_{n,n-1}$$

$$\mathbf{u}_i = -\frac{Ze^2}{R_{iN}} \quad \mathbf{u}_{ij} = \frac{e^2}{R_{ij}}$$

Z — зарядовое число ядра; e — элементарный заряд

R — расстояния: между электроном и ядром (R_{iN}),

между двумя электронами (R_{ij})

Пример: атом С (6 электронов)

$$\begin{aligned} H = & \mathbf{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6 +} \\ & \mathbf{+ u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + u_5 + u_6 +} \\ & \mathbf{+ u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15} + u_{16} +} \\ & \mathbf{+ u_{23} + u_{24} + u_{25} + u_{26} +} \\ & \mathbf{+ u_{34} + u_{35} + u_{36} +} \\ & \mathbf{+ u_{45} + u_{46} +} \\ & \mathbf{+ u_{56}} \end{aligned}$$

Уравнения Хартри-Фока (ХФ-уравнения)

$$\delta E = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} (\mathbf{h}_1 + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_1 = \varepsilon_1 \cdot \\ \varphi_1 \cdots \cdots \cdots \\ (\mathbf{h}_i + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_i = \varepsilon_i \cdot \\ \varphi_i \cdots \cdots \cdots \\ (\mathbf{h}_n + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_n = \varepsilon_n \cdot \\ \varphi_n \end{array} \right.$$

$\mathbf{h}_i = [(-\hbar^2/2m)\nabla^2_i - Ze^2/R_{iN}]$ — одноэлектронный гамильтониан

$\mathbf{U}_{\text{эфф}}$ — «эффективный потенциал», который зависит от вида всех АО, т.е.

$$\mathbf{U}_{\text{эфф}} = f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$$

ε_i — орбитальная энергия

Уравнения Хартри-Фока (ХФ-уравнения)

$$\delta E = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} (\mathbf{h}_1 + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_1 = \varepsilon_1 \cdot \\ \varphi_1 \cdots \cdots \cdots \\ (\mathbf{h}_i + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_i = \varepsilon_i \cdot \\ \varphi_i \cdots \cdots \cdots \\ (\mathbf{h}_n + \mathbf{U}_{\text{эфф}})\varphi_n = \varepsilon_n \cdot \\ \varphi_n \end{array} \right.$$

$$\mathbf{F}_i = (\mathbf{h}_i + \mathbf{U}_{\text{эфф}}) \text{ — т.н. «оператор Фока»}$$

АО являются собственными функциями оператора Фока

Каждая из них описывает один из возможных способов движения электрона (с энергией ε_i) в суммарном электрическом поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами ($\mathbf{U}_{\text{эфф}}$).

Система уравнений Хартри-Фока требует особого подхода. Ее можно решить, если известен вид операторов — $\{ \mathbf{h}_i \}$ и $\mathbf{U}_{\text{эфф}}$.

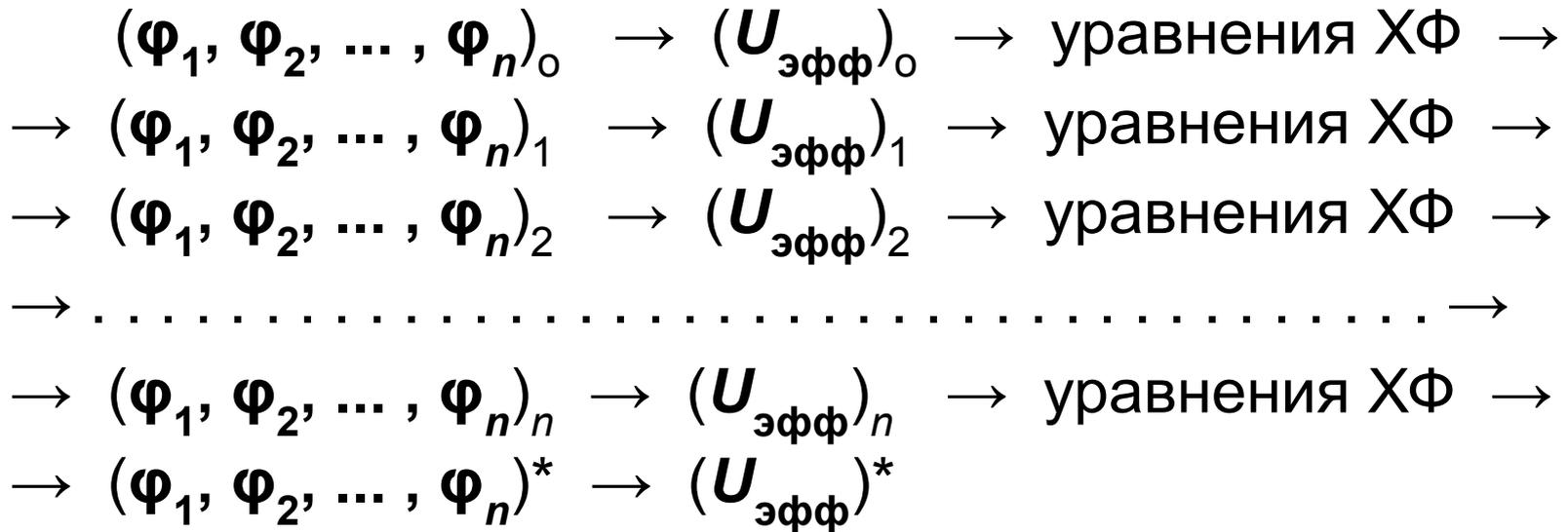
Трудность заключается в том, что вид эффективного потенциала зависит от тех функций, которые и требуется найти в качестве решения.

Другими словами, нужно знать решение прежде, чем мы приступим к его нахождению.



ИТЕРАЦИОННЫЙ МЕТОД

Итерационная процедура



$(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)_0$ — пробный набор (например, волновые функции атома Н)

$(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)^*$ — «самосогласованный» набор АО

$(U_{\text{эфф}})^*$ — «самосогласованное поле» (ССП)

АО являются собственными функциями оператора Фока

$$[\mathbf{h} + (\mathbf{U}_{\text{эфф}})^*] \varphi^* = \varepsilon^* \cdot \varphi^* \quad \text{или} \quad \mathbf{F} \varphi^* = \varepsilon^* \cdot \varphi^*$$

Формально это уравнение идентично уравнению на собственные значения гамильтониана, описывающего одноэлектронный атом водорода

$$\mathbf{h} \varphi = \varepsilon \cdot \varphi$$

Поэтому и решения этих двух уравнений должны быть аналогичными:

$$\varphi^* \sim \varphi \quad \text{и} \quad \varepsilon^* \sim \varepsilon$$

Принципиальное различие:

оператор потенциальной энергии в уравнении для атома водорода обладает сферической симметрией, т.е. определяется только расстоянием от электрона до ядра, независимо от углов θ и ϕ :

$$U = -\frac{e^2}{R^2}$$

В случае многоэлектронных атомов оператор потенциальной энергии включает дополнительное слагаемое ($U_{\text{эфф}}$), величина которого определяется не только расстоянием от электрона до ядра, но и значениями углов θ и ϕ :

$$U = -\frac{e^2}{R^2} + U_{\text{эфф}}$$

Зависимость $U_{\text{эфф}}$ от углов θ и ϕ не позволяет разделить трехмерную задачу Фока на три одномерные (как это делается в случае задачи об атоме водорода) и выразить самосогласованные ХФ-АО в аналитической форме:

$$\varphi^* = f(r, \theta, \phi) \neq R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

↑
Табличная
форма

Приближение центрального поля (ПЦП)

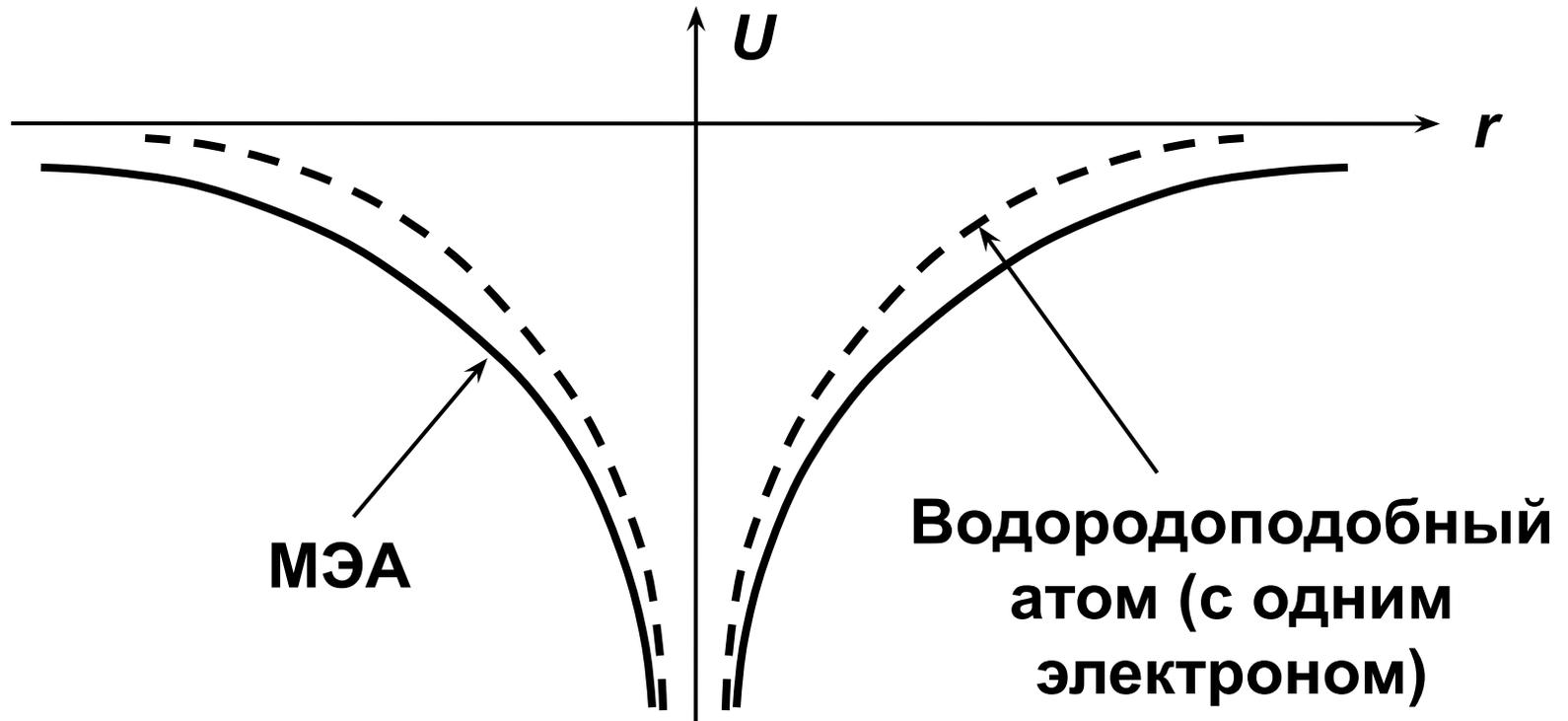
$$U_{\text{эфф}}(r, \theta, \phi) \longrightarrow \overline{U}_{\text{эфф}}(r)$$

Усредненное по углам ССП

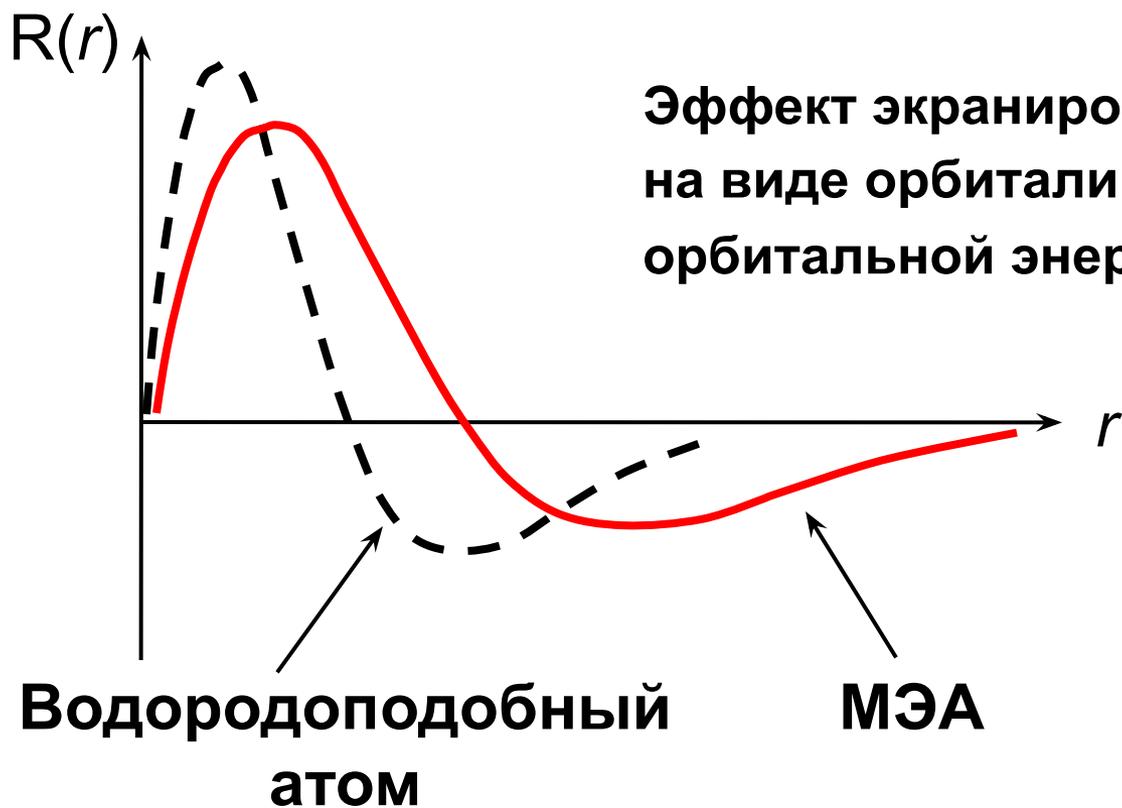
$$(\varphi^*)_{\text{пцп}} = f(r, \theta, \phi) = R'(r) \cdot \underbrace{\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)}$$

Радиальные множители
(не такие, как для атома H)

Шаровые функции
(те же, что и для атома H)



**В многоэлектронном атоме сила притяжения
электрона к ядру существенно ослаблена
действием остальных электронов —
— «эффект экранирования»**



Эффект экранирования сказывается и на виде орбитали ψ^* , и на величине орбитальной энергии ε^* .

Слэтеровские АО (орбитали Слэтера)

$$\square R(\rho)_n = \rho^{(n-\delta-1)} \cdot e^{-\rho} \cdot (Z-S)/(n-\delta)$$

n — главное квантовое число, нумерующее радиальную функцию,

$(n - \delta) = n^*$ — т.н. «эффективное» главное квантовое число,

$\rho = r/a_0$ — расстояние до ядра, измеренное в атомных единицах длины (a_0),

Z — зарядовое число ядра,

S — константа экранирования,

$Z - S = Z^*$ — эффективный заряд ядра.

Эффективный заряд ядра $Z^* = Z - S$

Атом	He	Li	Be	B	C	N	O	F
1s*	1,70	2,70	3,70	4,70	5,70	6,70	7,70	8,70
2s*, 2p*	–	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20

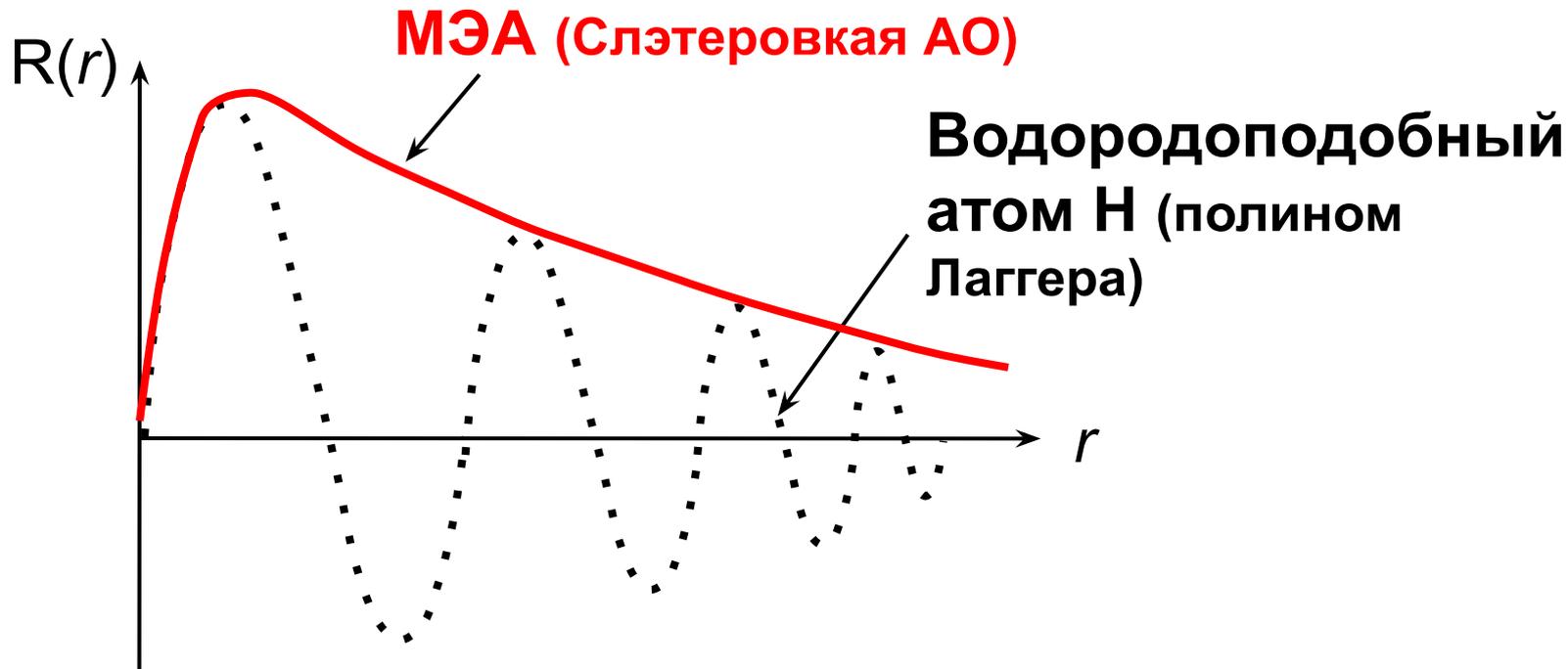
Эффективное главное квантовое число $n^* = n - \delta$

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

$$\epsilon \approx -13,6 (Z^*)^2 / (n^*)^2 \text{ эВ}$$

Наиболее вероятное расстояние 1s-электрона от ядра (R^*)

Атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
$R^*(1s)$	0,53	0,26	0,18	0,13	0,11	0,088	0,076	0,066	0,059



Орбитали Слэтера-Зенера или "DZ-АО" (дубль-зет) — линейные комбинации двух орбиталей Слэтера с разными значениями главного квантового числа.

Степенные и экспоненциальные ряды

Орбитальные энергии

$$\epsilon_i^* = H_i + \sum J_{ij} \pm \sum K_{ij}$$

основные
интегралы

кулоновские
интегралы

обменные
интегралы

$$H_i = \int \varphi_i^* [(-\hbar^2/2m)\nabla_i^2 - Ze^2/r_{iN}] \varphi_i dv_i$$

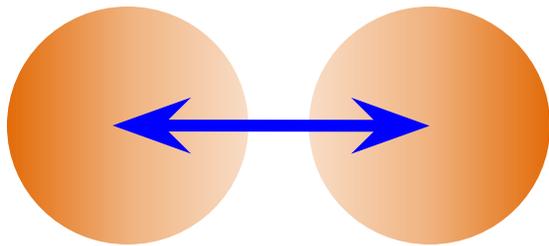
Основной интеграл — это энергия
одноэлектронного атома,
содержащего i -й электрон в
состоянии φ_i

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_i^* [e^2/r_{ij}] \varphi_j \varphi_j dv_i dv_j$$

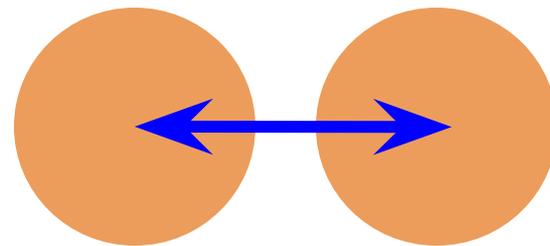
Кулоновский интеграл — это энергия кулоновского отталкивания двух одноэлектронных облаков

$$K_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j^* [e^2/r_{ij}] \varphi_j \varphi_i dv_i dv_j$$

Обменный интеграл — это поправка, обусловленная электронной корреляцией



**Кулоновский интеграл
+ обменная поправка**



Кулоновский интеграл

Полная энергия МЭА

$$E = \sum H_i + \sum \sum J_{ij} \pm \sum \sum K_{ij} \quad (i < j)$$

$$E \neq \sum \varepsilon_i^* = \sum H_i + \sum \sum J_{ij} \pm \sum \sum K_{ij}$$

учитываются дважды



$$E = \sum \varepsilon_i^* - \frac{\sum \sum J_{ij} \pm \sum \sum K_{ij}}{2}$$

Оболочечная модель МЭА

1. Одноэлектронное приближение:

каждому электрону соответствует индивидуальное состояние.

2. Приближение центрального поля:

индивидуальные состояния электронов в МЭА похожи на состояния в атоме водорода и их можно охарактеризовать стандартными наборами квантовых чисел:

$$\{ n, \ell, m_{\ell}, s, m_s \}$$

имеющих те же допустимые значения, что и в атоме водорода.

Каждому электрону соответствует стандартный набор наблюдаемых, выражаемых через квантовые числа:

Орбитальный механический момент

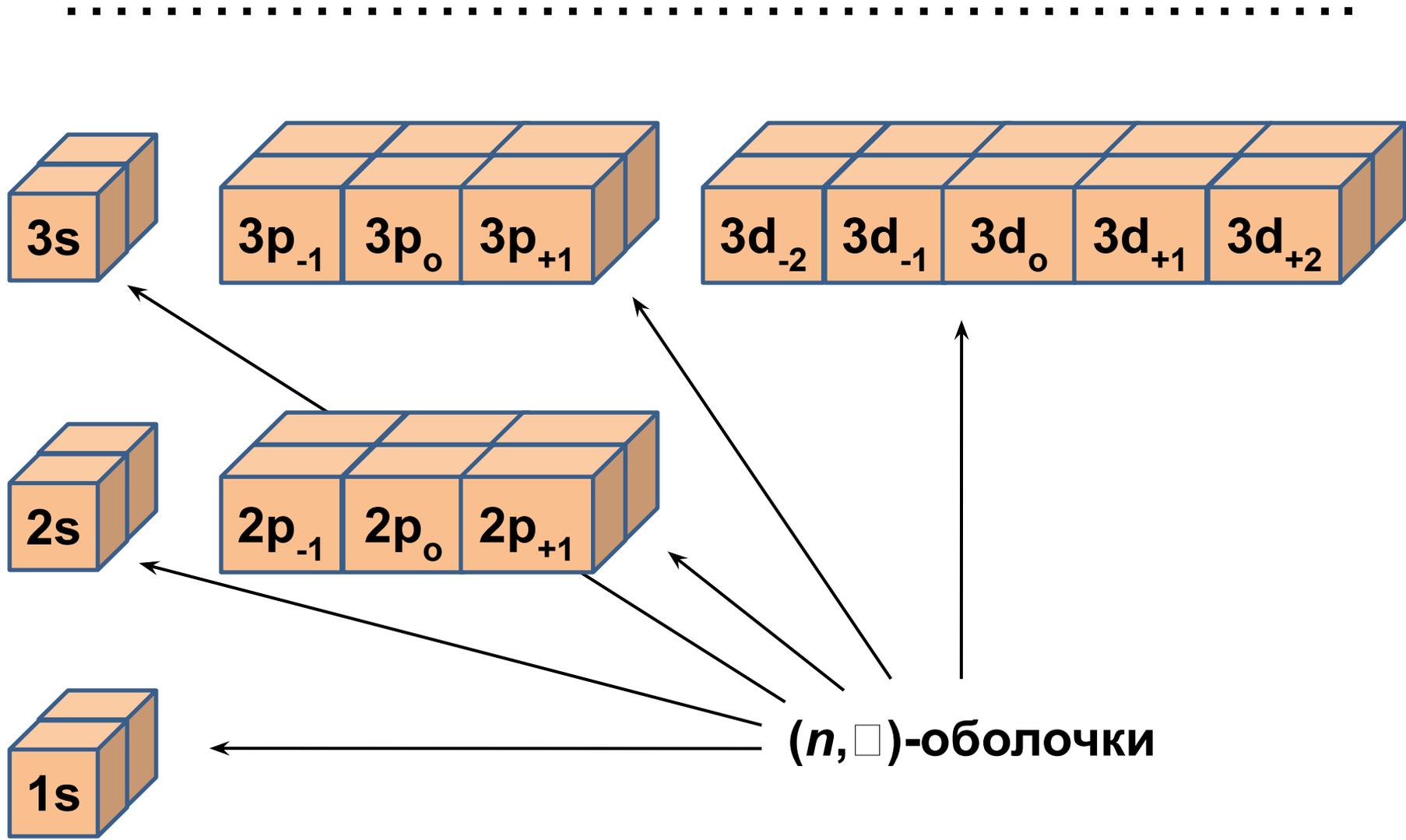
$$| \mathbf{l} | = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad \mathbf{l}_z = \hbar m_l$$

Спиновый механический момент

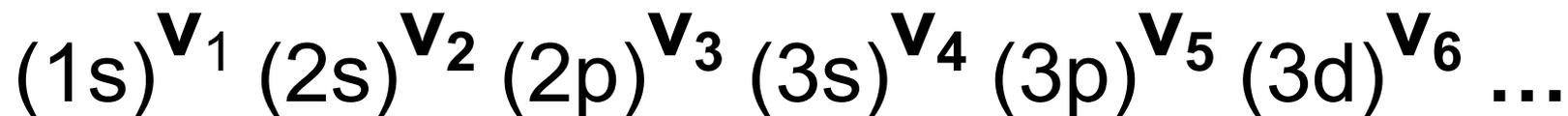
$$| \mathbf{s} | = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad \mathbf{s}_z = \hbar m_s$$

Орбитальная энергия

$$\varepsilon = f(n)$$



Электронная конфигурация — способ распределения электронов по состояниям



Среди всех конфигураций существует одна — с наименьшей полной энергией.

Она называется **ОСНОВНОЙ**.

Все остальные конфигурации — **ВОЗБУЖДЕННЫЕ**.

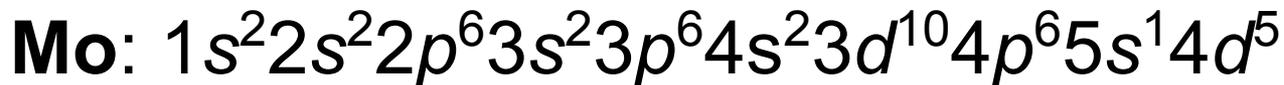
Возбужденные конфигурации — короткоживущие (около 10^{-8} с) и, как правило, не представляют интереса для химии.

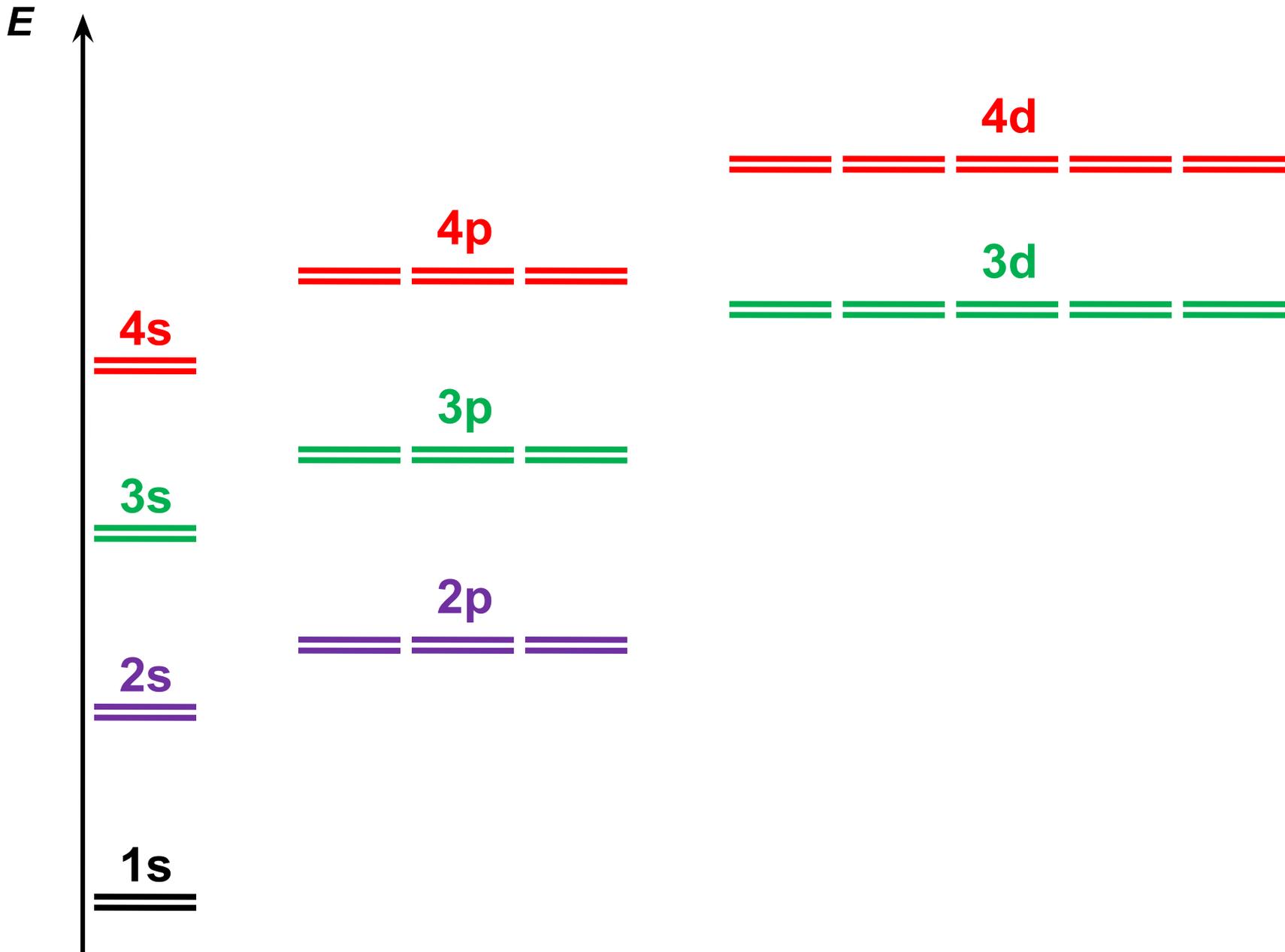
Основная проблема оболочечной модели — нахождение устойчивых основных конфигураций для каждого МЭА.

Решение: для каждой конфигурации решается задача Хартри-Фока и выбирается конфигурация с наименьшей полной энергией.

Приближенный вариант: правило Клечковского

АО	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6
\square	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1
$n + \square$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7





Число электронов в заполненной подоболочке называется ее **емкостью** и равно $2(2l + 1)$. О этом параметру полезно различать оболочки **ЗАПОЛНЕННЫЕ** и **НЕЗАПОЛНЕННЫЕ**.

Подоболочка	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Емкость $2(2l + 1)$	2	6	10	14

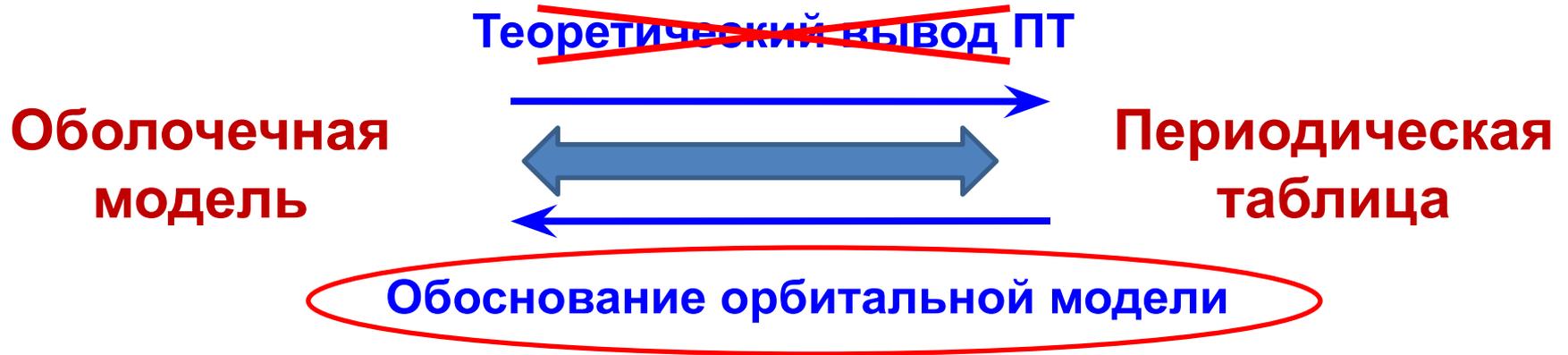
По характеру заселяемой подоболочки атомы можно классифицировать на типы: **s-**, **p-**, **d-**, **f-** и т.д.

По значению главного квантового числа *n* подоболочки принято объединять в **СЛОИ**. Емкость слоя равна $2n^2$.

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6
Обозначение слоя	К	L	M	N	O	P
Емкость слоя $2n^2$	2	8	18	32	50	72

										H 1 1,00794 ВОДОРОД	He 2 4,00260 ГЕЛИЙ						
Li 3 6,941 ЛИТИЙ	Be 4 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 5 10,811 БОР	C 6 12,011 УГЛЕРОД	N 7 14,0067 АЗОТ	O 8 15,9994 КИСЛОРОД	F 9 18,9984 ФТОР	Ne 10 20,179 НЕОН										
Na 11 22,9897 НАТРИЙ	Mg 12 24,305 МАГНИЙ	Al 13 26,9815 АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,0855 КРЕМНИЙ	P 15 30,9737 ФОСФОР	S 16 32,066 СЕРА	Cl 17 35,453 ХЛОР	Ar 18 39,948 АРГОН										
K 19 39,0983 КАЛИЙ	Ca 20 40,078 КАЛЬЦИЙ	21	Sc 44,9559 СКАНДИЙ	22	Ti 47,88 ТИТАН	23	V 50,9415 ВАНАДИЙ	24	Cr 51,9961 ХРОМ	25	Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ	26	Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО	27	Co 58,9332 КОБАЛЬТ	28	Ni 58,69 НИКЕЛЬ
29	Cu 63,546 МЕДЬ	30	Zn 65,39 ЦИНК	Ga 31 69,723 ГАЛЛИЙ	Ge 32 72,59 ГЕРМАНИЙ	As 33 74,9216 МЫШЬЯК	Se 34 78,96 СЕЛЕН	Br 35 79,904 БРОМ	36	Kr 83,80 КРИПТОН							
Rb 37 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 СТРОНЦИЙ	39	Y 88,9059 ИТТРИЙ	40	Zr 91,224 ЦИРКОНИЙ	41	Nb 92,9064 НИОБИЙ	42	Mo 95,94 МОЛИБДЕН	43	Tc 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	44	Ru 101,07 РУТЕНИЙ	45	Rh 102,905 РОДИЙ	46	Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ
47	Ag 107,868 СЕРЕБРО	48	Cd 112,41 КАДМИЙ	49	In 114,82 ИНДИЙ	50	Sn 118,710 ОЛОВО	51	Sb 121,75 СУРЬМА	52	Te 127,60 ТЕЛЛУР	53	I 126,904 ИОД	54	Xe 131,29 КСЕНОН		
Cs 55 132,905 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,33 БАРИЙ	57	La* 138,905 ЛАНТАН	72	Hf 178,49 ГАФНИЙ	73	Ta 180,947 ТАНТАЛ	74	W 183,85 ВОЛЬФРАМ	75	Re 186,207 РЕНИЙ	76	Os 190,2 ОСМИЙ	77	Ir 192,22 ИРИДИЙ	78	Pt 195,08 ПЛАТИНА
79	Au 196,968 ЗОЛОТО	80	Hg 200,59 РТУТЬ	81	Tl 204,383 ТАЛЛИЙ	82	Pb 207,2 СВИНЕЦ	83	Bi 208,980 ВИСМУТ	84	Po 208,982 ПОЛОНИЙ	85	At 209,987 АСТАТ	86	Rn 222,01 РАДОН		
Fr 87 223,019 ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,025 РАДИЙ	89	Ac** 227,027 АКТИНИЙ	104	Rf [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	105	Db [262] ДУБНИЙ	106	Sg [263] СИБОРГОВИЙ	107	Bh [262] БОРИЙ	108	Hs [265] ХАССИЙ	109	Mt [266] МЕЙТНЕРИЙ	110	Uun [271] УН-УН-НУЛИЙ

Ce 58 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140,90 ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24 НЕОДИМ	Pm 61 [147] ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,35 САМАРИЙ	Eu 63 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 158,92 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,5 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,93 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26 ЭРБИЙ	Tm 69 168,93 ТУЛИЙ	Yb 70 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
Th 90 232,03 ТОРИЙ	Pa 91 231,03 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,02 УРАН	Np 93 237,04 НЕПТУНИЙ	Pu 94 244,06 ПЛУТОНИЙ	Am 95 243,06 АМЕРИЦИЙ	Cm 96 247,07 КЮРИЙ	Bk 97 247,07 БЕРКЛИЙ	Cf 98 251,07 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 252,08 ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 257,09 ФЕРМИЙ	Md 101 258,09 МЕНДЕЛЕЕВИЙ	No 102 259,10 НОБЕЛИЙ	Lr 103 260,10 ЛОУРЕНСИЙ



Э. Резерфорд, 1934 г.

«Развитие волновой механики настолько совершенно, что периодический закон может быть выведен исходя из ее основных принципов. Любой компетентный математик был бы в состоянии построить периодическую систему, даже в том случае, если бы он никогда не слышал о периодическом законе».

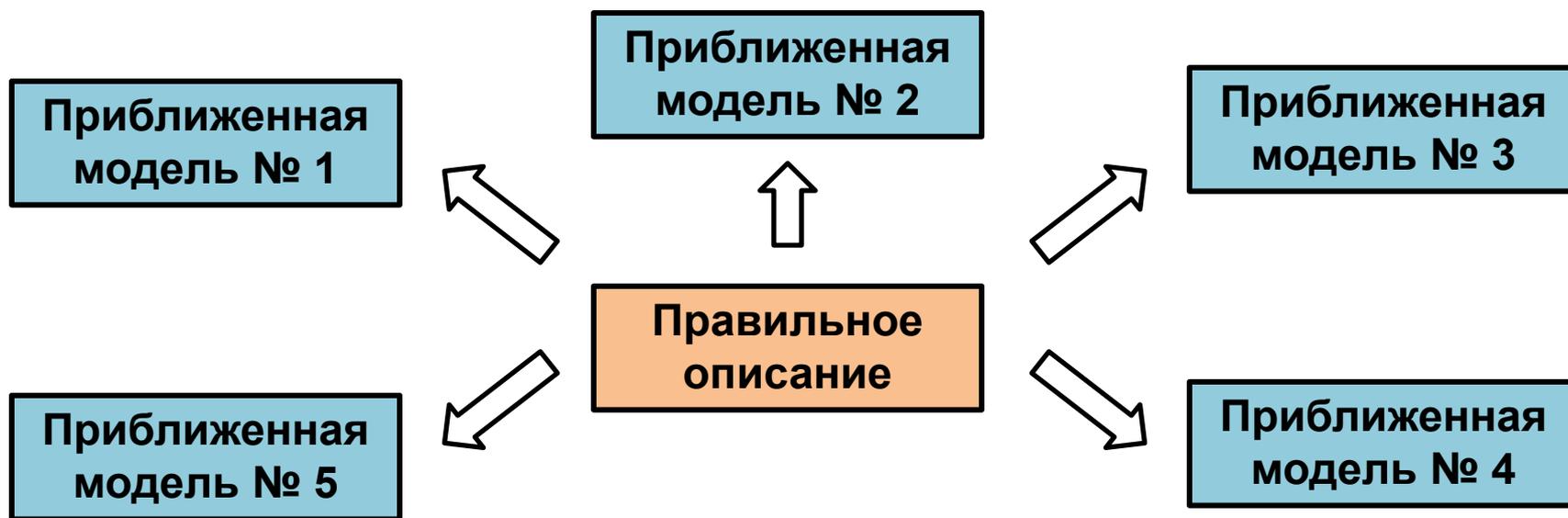
Ч. Коулсон, 1969 г.

«Современная волновая механика не внесла достаточной ясности в детали периодической системы, но в то же время она оказалась в состоянии дать качественную, а иногда и полуколичественную, информацию по некоторым вопросам, имеющим отношение к периодической системе элементов».

Одноэлектронное (орбитальное) приближение

Приближение центрального поля

Нерелятивистское приближение



Заселение незаполненных оболочек

Внутри каждой (n, \square) -оболочки значения квантовых чисел n и \square постоянны, и правила Клечковского не действуют.

Пример: атом N $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

$m_\square =$	-1	0	+1
$m_s = +1/2$	●		
$m_s = -1/2$		●	●

Существует 20 конфигураций (способов распределения 3-х частиц по 6 состояниям)

$$C_6^3 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4}{3 \cdot 2 \cdot 1} = 20$$

Поскольку орбитальные энергии всех $2p$ -АО одинаковы, на полную энергию атома оказывают влияние небольшие вклады, связанные с различиями в силах межэлектронного отталкивания и спин-орбитального взаимодействия.

Для оценки величины этих вкладов требуется установить значения характеристик глобальных векторов орбитального и спинового моментов:

$$|\mathbf{L}|^2 = \square^2 \cdot L(L + 1) \quad \text{и} \quad L_Z = \square \cdot M_L$$

$$|\mathbf{S}|^2 = \square^2 \cdot S(S + 1) \quad \text{и} \quad S_Z = \square \cdot$$

M_S

$$L = ? \quad M_L = ?$$

$$S = ? \quad M_S = ?$$

Две основные схемы вычисления глобальных моментов

1. LS-приближение, справедливое для легких атомов ($Z < 20$).

Сложение производится отдельно для орбитальных и отдельно для спиновых моментов:

$$L = \square_1 + \square_2 + \dots + \square_n \qquad S = s_1 + s_2 + \dots + s_n$$

Затем глобальные моменты складываются и образуют вектор полного механического момента атома:

$$J = L + S$$

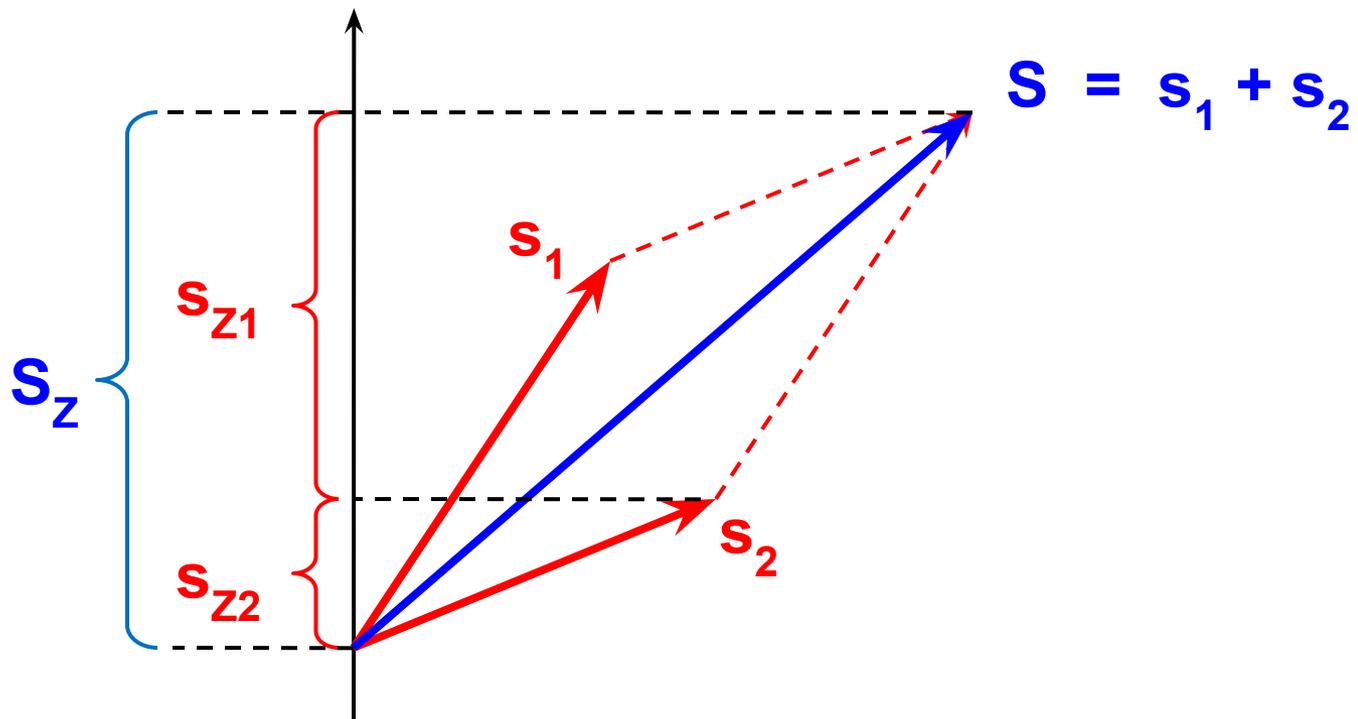
2. jj-приближение, справедливое для тяжелых атомов

Сначала складываются локальные орбитальный и спиновой моменты, образуя локальный (одноэлектронный) вектор полного механического момента, а затем локальные моменты складываются в глобальный:

$$j_i = \square_i + s_i \qquad J = j_1 + j_2 + \dots + j_n$$

Атом азота в LS -приближении

При сложении векторов складываются их проекции.



$$S_z = S_{z1} + S_{z2}$$

$$M_s = m_{s1} + m_{s2}$$

Длина проекции глобального вектора определяется суммой магнитных чисел локальных векторов:

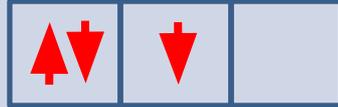
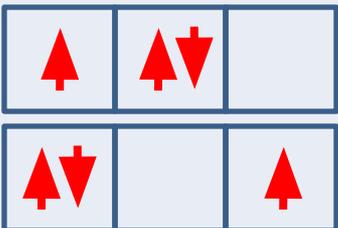
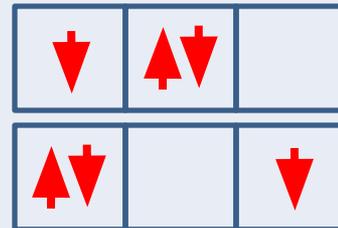
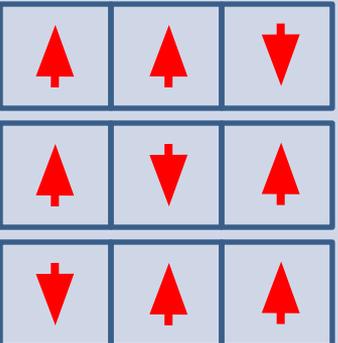
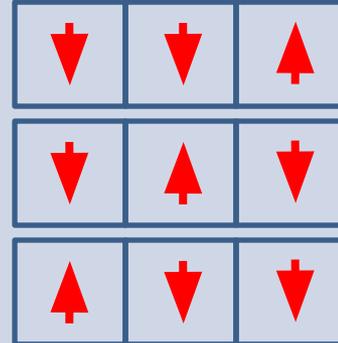
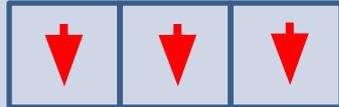
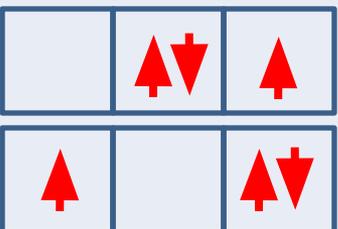
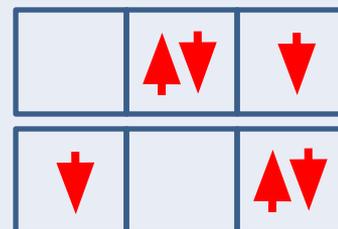
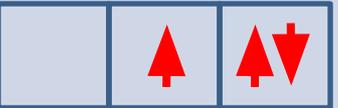
$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + m_{l3} \qquad M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3}$$

Зная величины проекций векторов L и S , можно легко найти и их длины (модули), поскольку выполняется правило:

$$M_L = L, (L - 1), \dots, (1 - L), -L$$

$$M_S = S, (S - 1), \dots, (1 - S), -S$$

Для систематического анализа построим специальную таблицу, в которую и будем помещать возможные конфигурации атома с определенными значениями квантовых чисел M_L и M_S .

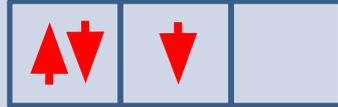
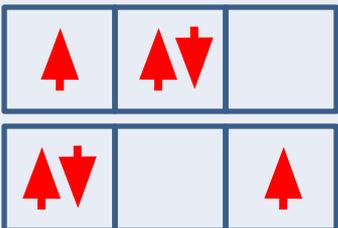
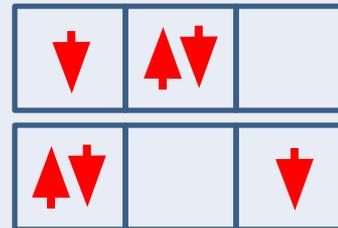
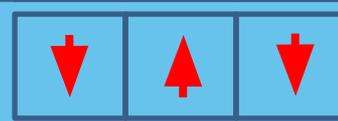
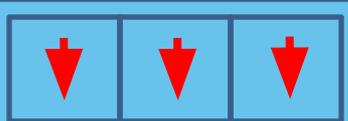
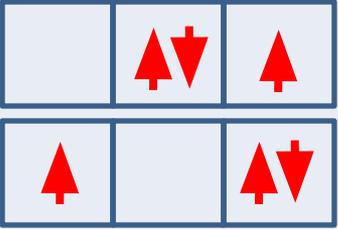
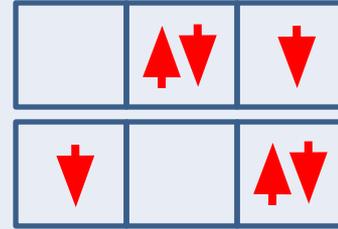
$M_L \backslash M_S$	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$+2$				
$+1$				
0				
-1				
-2				

Правильная таблица

$2S + 1$

	$+S$	$+S - 1$...	$-S + 1$	$-S$
$+L$	●	●	●	●	●
$+L - 1$	●	●	●	●	●
...	●	●	●	●	●
$-L + 1$	●	●	●	●	●
$-L$	●	●	●	●	●

Всего состояний $N = (2L + 1)(2S + 1)$

$M_L \backslash M_S$	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$+2$				
$+1$				
0				
-1				
-2				

	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
0				

$$L = 0$$

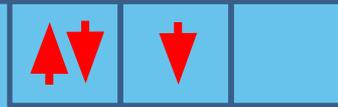
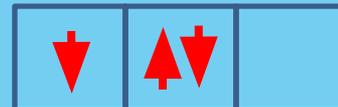
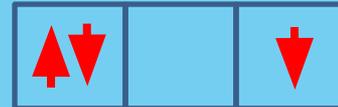
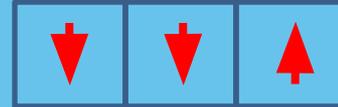
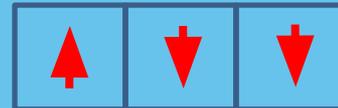
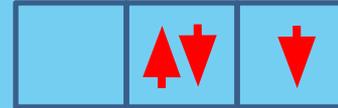
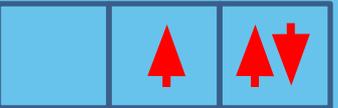
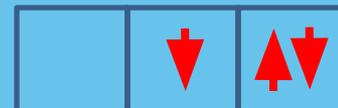
$$S = 3/2$$

$4S$

Номенклатура термов

$$2s+1 \square$$

L	0	1	2	3	4	...
\square	S	P	D	F	G	...

$M_L \backslash M_S$	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$+2$				
$+1$				
				
0				
				
-1				
				
-2				

	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
0				

$$L = 0$$

$$S = 3/2$$

$4S$

	$+1/2$	$-1/2$
+2		
+1		
0		
-1		
-2		

$$L = 2$$

$$S = 1/2$$

$2D$

$M_L \backslash M_S$	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$+2$				
$+1$				
0				
-1				
-2				

	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
0				

$$L = 0$$

$$S = 3/2$$

$$4S$$

	$+1/2$	$-1/2$
$+2$		
$+1$		
0		
-1		
-2		

$$L = 2$$

$$S = 1/2$$

$$2D$$

	$+1/2$	$-1/2$
$+1$		
0		
-1		

$$L = 1$$

$$S = 1/2$$

$$2P$$

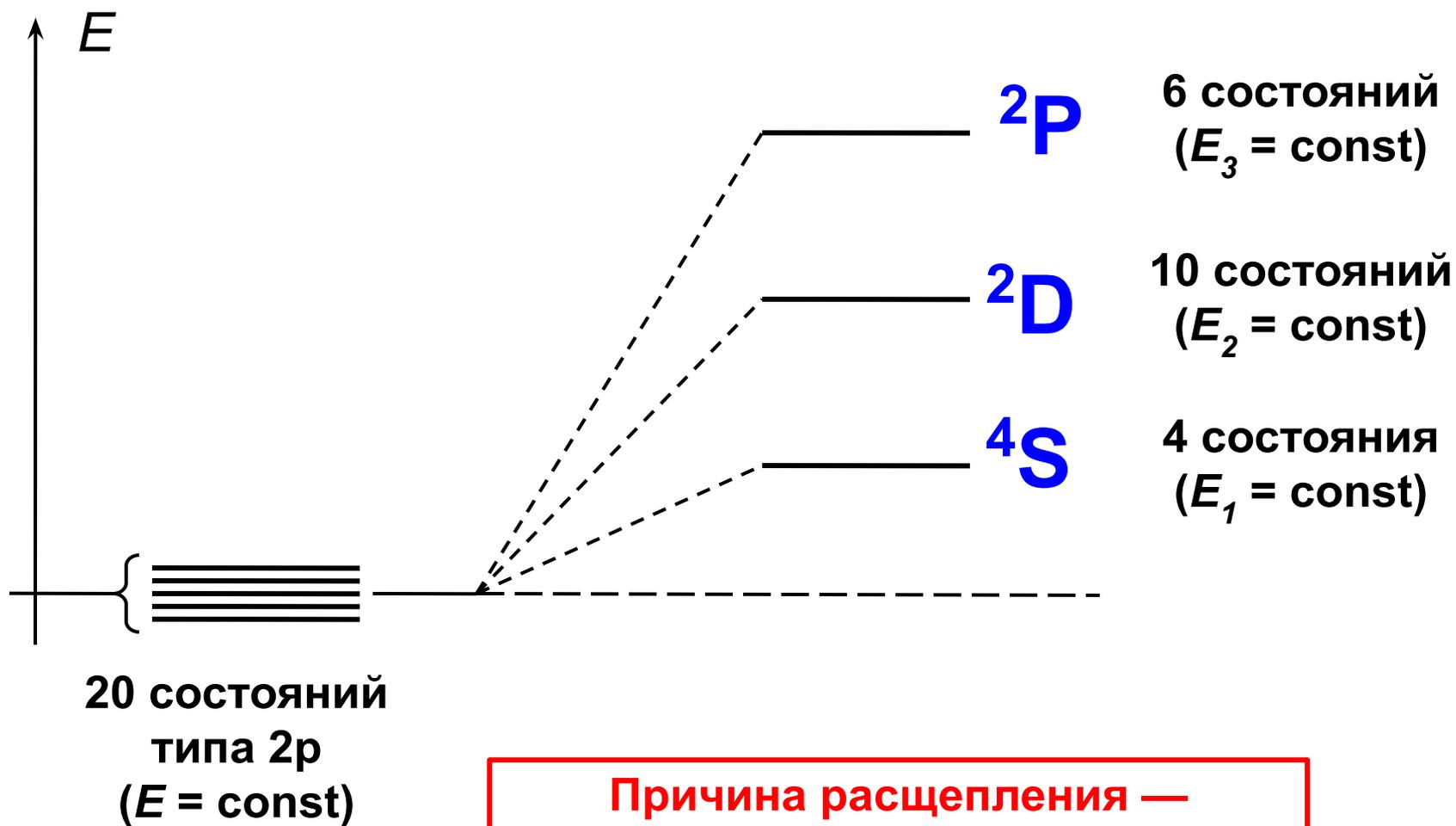
Зная принадлежность состояний к определенным термам, можно предсказать их распределение по энергетической шкале.

Правила Хунда:

1 правило: минимальной энергией обладает терм с максимальной мультиплетностью (значением квантового числа S).

2 правило: при равных мультиплетностях минимальной энергией обладает терм с максимальным квантовым числом L .

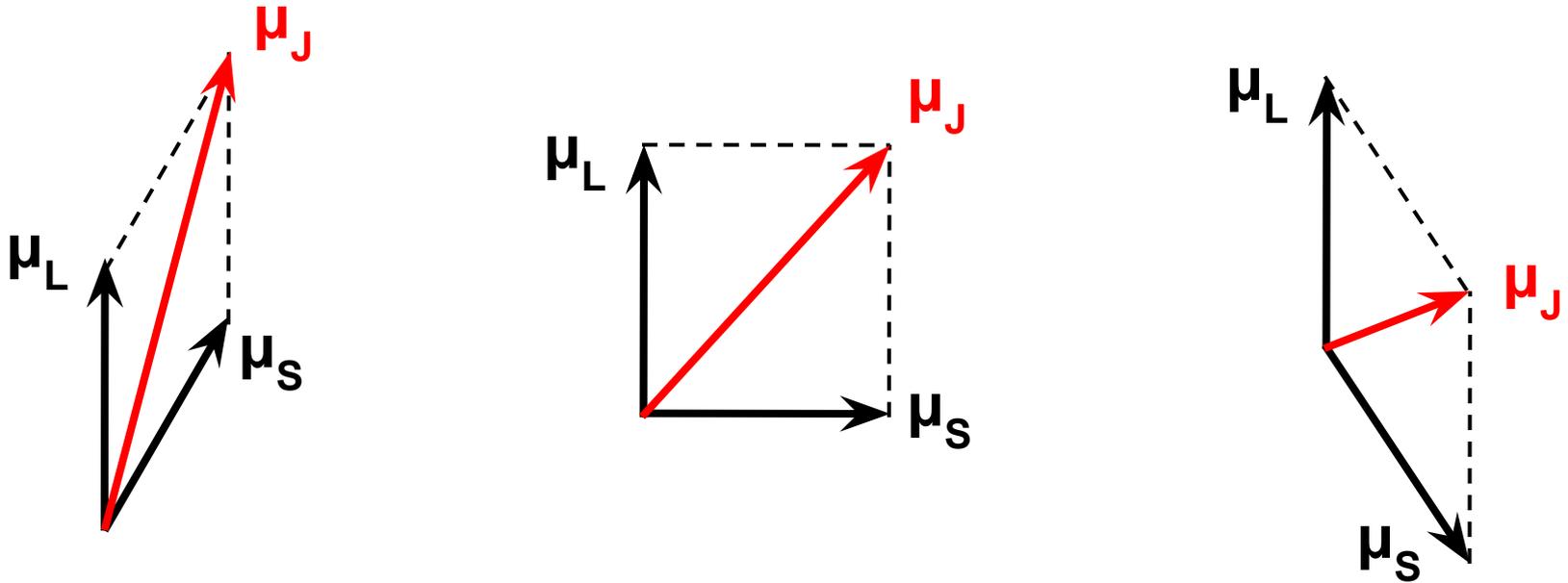
Для атома азота минимальной энергией будут обладать 4 состояния терма 4S , а максимальной — 6 состояний терма 2P .



Причина расщепления —
 межэлектронное отталкивание

Спин-орбитальное взаимодействие

Полная энергия атома зависит от взаимной ориентации векторов орбитального и спинового магнитных моментов



Мерой угла между векторами орбитального (L) и спинового (S) моментов, а следовательно, энергии взаимодействия, может служить их векторная сумма — полный механический момент (J).

Вычисление величины полного момента

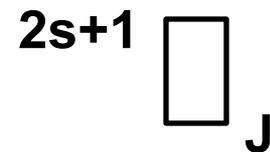
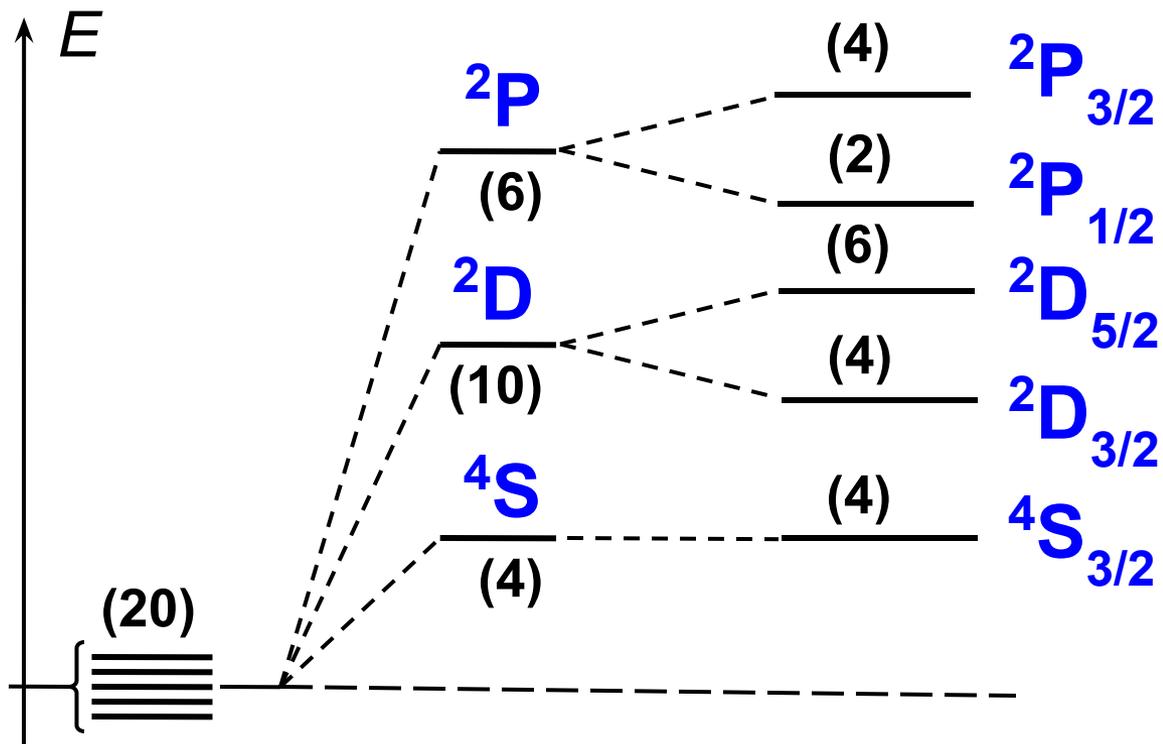
$$| \mathbf{J} |^2 = \hbar^2 [J(J + 1)]$$

$$J = (L + S), (L + S - 1), \dots, |L - S|$$

$4S$ $L = 0$ $S = 3/2$ \Rightarrow $J = 3/2$ 

$2P$ $L = 1$ $S = 1/2$ \Rightarrow $J_1 = 1 + 1/2 = 3/2$ 
 $J_2 = 1 - 1/2 = 1/2$ 

$2D$ $L = 2$ $S = 1/2$ \Rightarrow $J_1 = 2 + 1/2 = 5/2$ 
 $J_2 = 2 - 1/2 = 3/2$ 

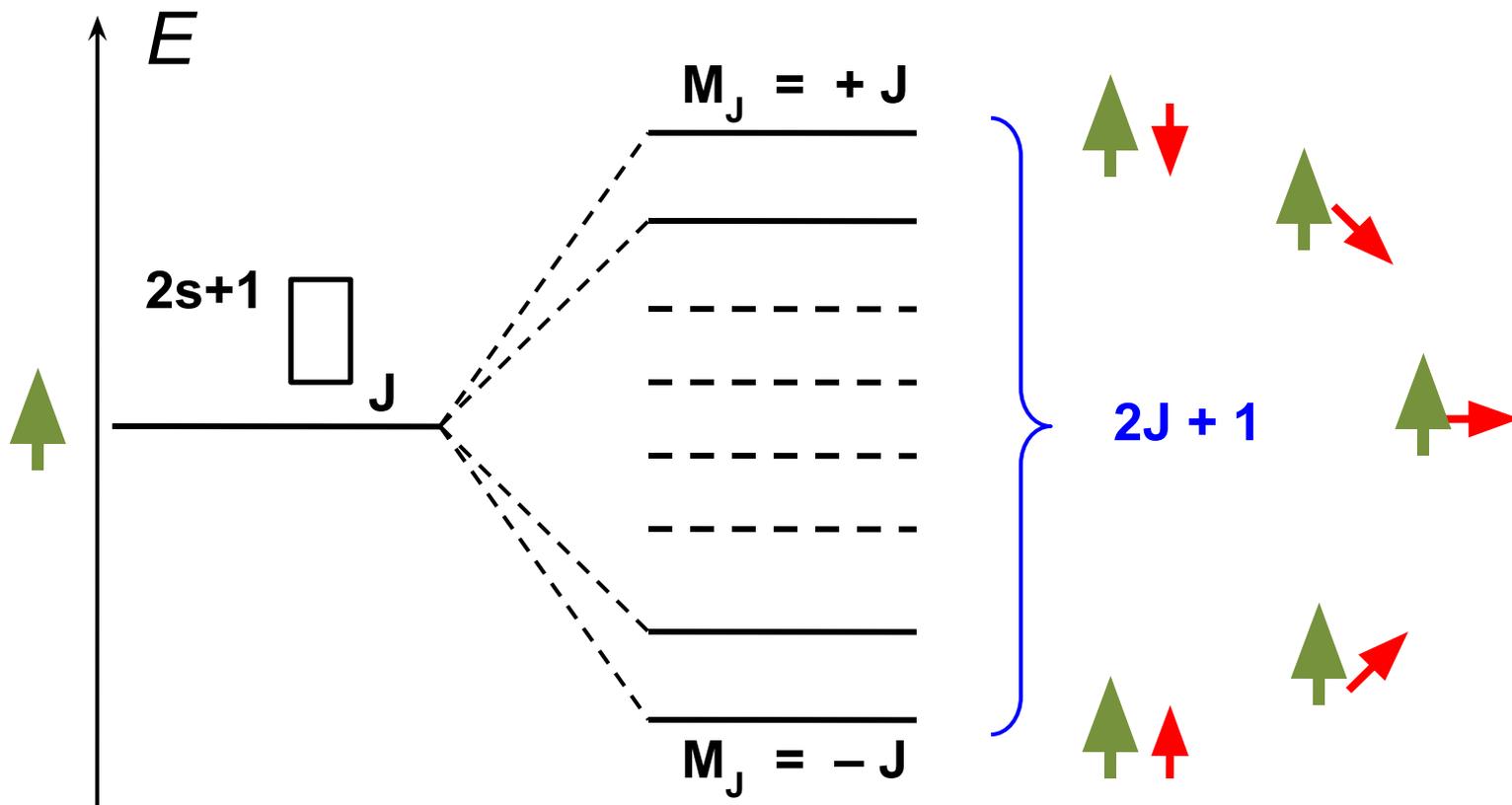


Для атома N
действует
пункт (а),
так как $v = 3$

3 правило Хунда:

- а) если подболочка заполнена наполовину и менее ($v \leq 2\boxed{} + 1$), то минимальная энергия соответствует подтерму с минимальным значением квантового числа J,
- а) если подболочка заполнена более чем наполовину ($v > 2\boxed{} + 1$), то минимальная энергия соответствует подтерму с максимальным значением квантового числа J.

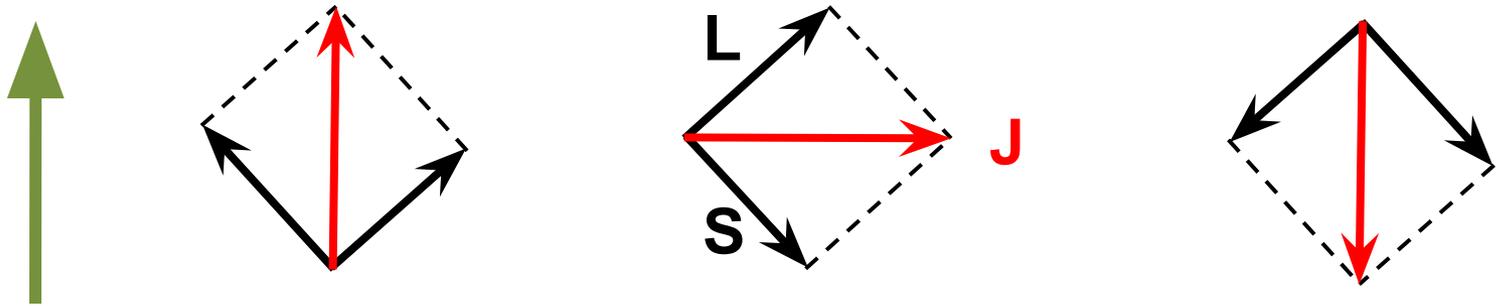
Влияние внешнего магнитного поля



Вариант «слабого поля»

«Слабое поле»

Внутренняя связь (спин-орбитальное взаимодействие) между векторами L и S сохраняется; их ориентация относительно внешнего поля изменяется синхронно (согласованно)



«Сильное поле»

Внутренняя связь между векторами L и S разрушается и оба вектора взаимодействуют с внешним полем самостоятельно

