Атомные термы

Орбитальная модель многоэлектронного атома

$$e_1 \Leftrightarrow \Psi_1 \qquad \{\, n,\ \ell,\ m_\ell,\ m_s \,\}_1$$

$$e_2 \Leftrightarrow \Psi_2 \qquad \{\, n,\ \ell,\ m_\ell,\ m_s \,\}_2$$

....

$$e_n \Leftrightarrow \Psi_n \qquad \{\, n,\ \ell,\ m_\ell,\ m_s \,\}_n$$

Оболочечная модель

Оболочечная модель

Спин-орбитали группируются в оболочки по значениям квантовых чисел

n, □ – оболочки $(n, □)^{\nu}$, где ν — заселенность (число электронов)

1s-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 2)$

2s-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 2)$

2p-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 6)$

3s-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 2)$

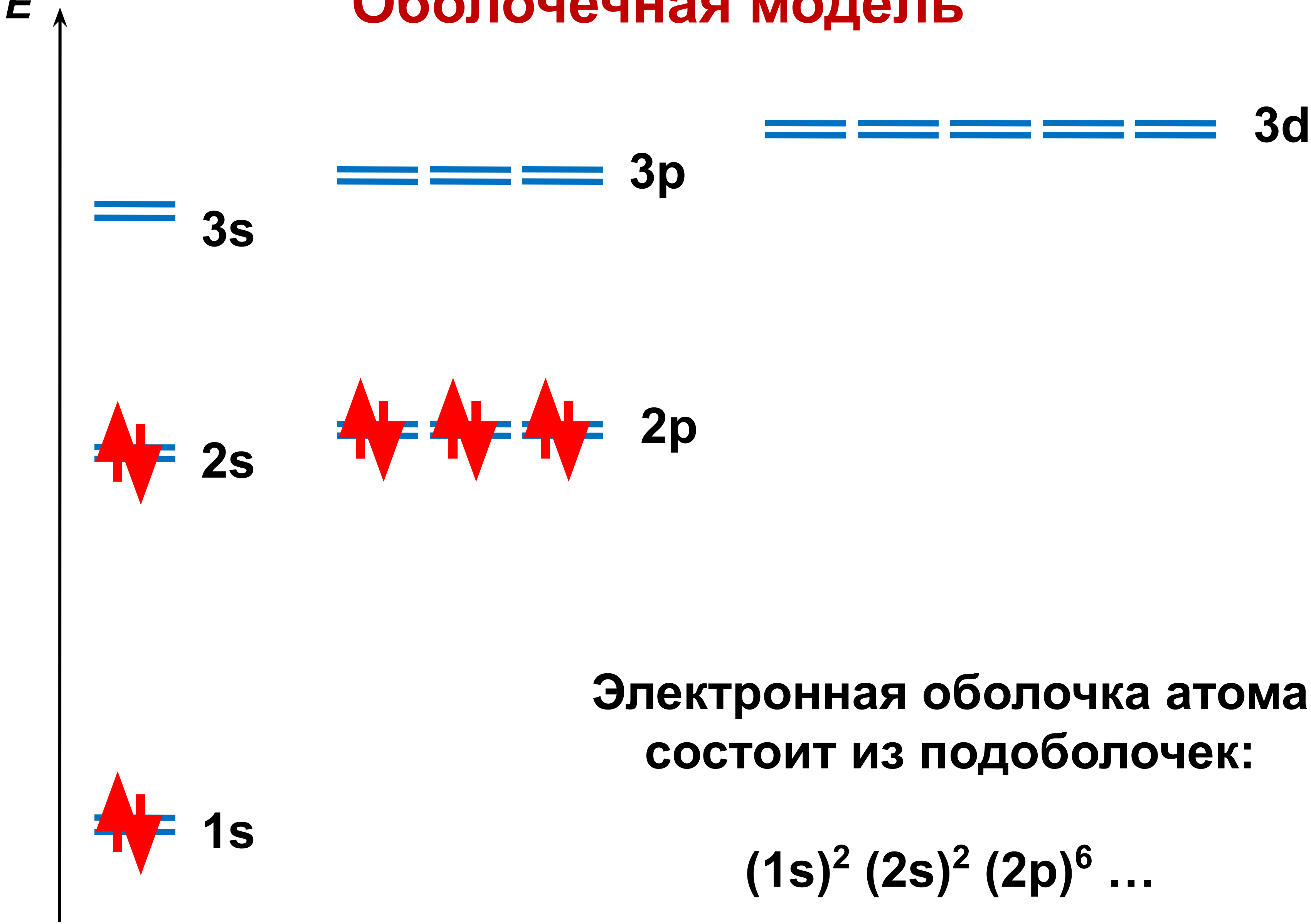
3p-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 6)$

3d-оболочка $(\nu_{\text{макс.}} = 10)$

Емкость оболочки

$$\nu_{\text{макс.}} = 2 \cdot (2□ + 1)$$

Оболочечная модель

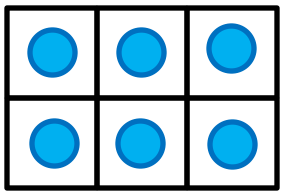


Электронная оболочка атома состоит из подоболочек:

$(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6$ …

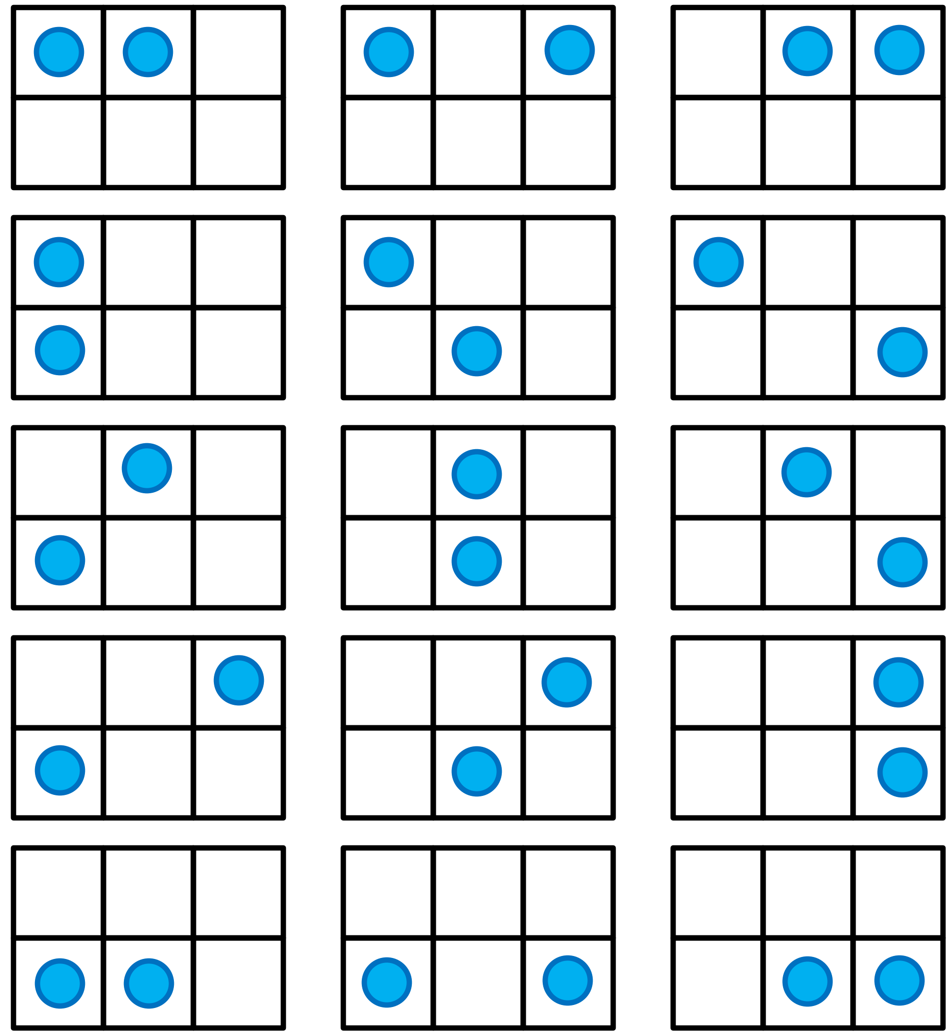
Правила заселения оболочек

$2p^6$ (неон)



1 конфигурация
(вариант заселения)

$2p^2$ (углерод)



15 конфигураций
(вариантов заселения)

Какая конфигурация реализуется в действительности?

Правило: реализуется состояние с минимальной полной энергией

Полная энергия атома зависит от ряда параметров:

1) **от орбитальных энергий и распределения электронов по атомным орбиталям (электронной конфигурации);**
2) **от кулоновских межэлектронных взаимодействий (межэлектронного отталкивания);**
3) **от магнитного спин-орбитального взаимодействия, обусловленного взаимным влиянием магнитных моментов атома — орбитального и спинового.**

$$E = f\,(\,|L|, |S|, |J|\,) \quad \text{или} \quad E = f\,(\,L, S, J\,)$$

$E = f(|L|, |S|, |J|)$ или $E = f(L, S, J)$

Если значения квантовых чисел (L, S, J)
заданы, то $E = \mathrm{const}$

Атомный ТЕРМ — **совокупность состояний с заданными значениями квантовых чисел** (L, S, J) **и постоянной энергией** $E = \mathrm{const}$

Атом углерода

Электронная формула: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^2$

$(1s)^2$	$(2s)^2$	$(2p)^2$
1 вариант	1 вариант	15 вариантов

Задача: для оболочки $(2p)^2$ найти значения квантовых чисел *L*, *S* и *J*

_L,S_ – приближение

$$L = L_1 + L_2 + \ldots$$

$$S = S_1 + S_2 + \ldots$$

$$J = L + S$$

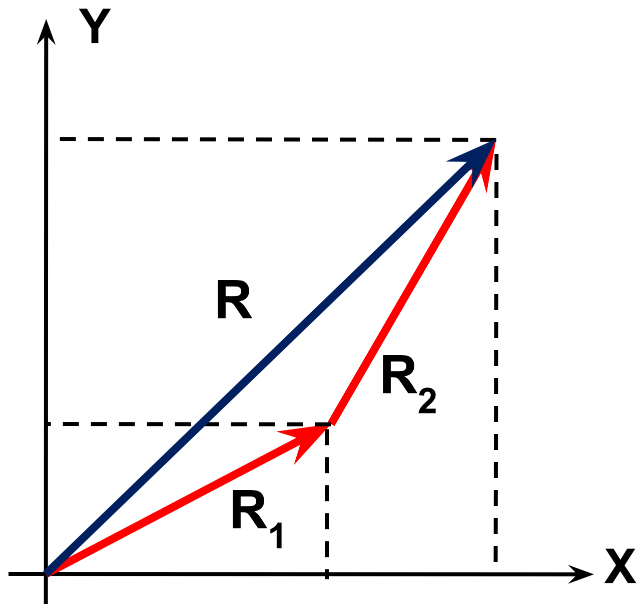
_j, j_ – приближение

$$J_1 = L_1 + S_1$$

$$J_2 = L_2 + S_2$$

$$J = J_1 + J_2 + \ldots$$

Сложение векторов

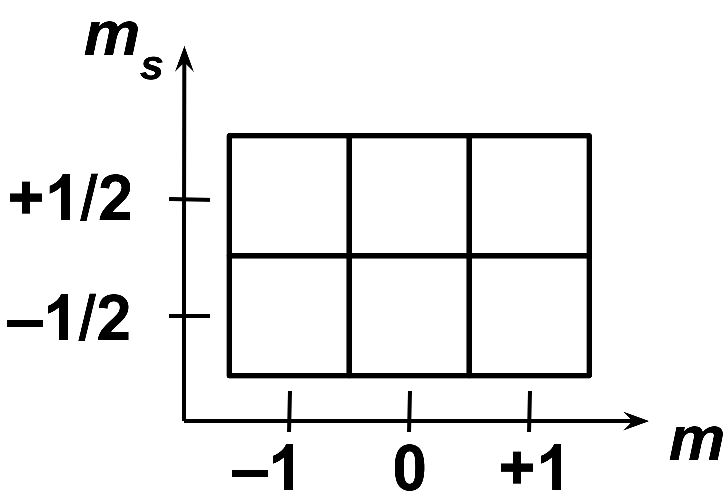


$$R_X = (R_1)_X + (R_2)_X$$

$$R_Y = (R_1)_Y + (R_2)_Y$$

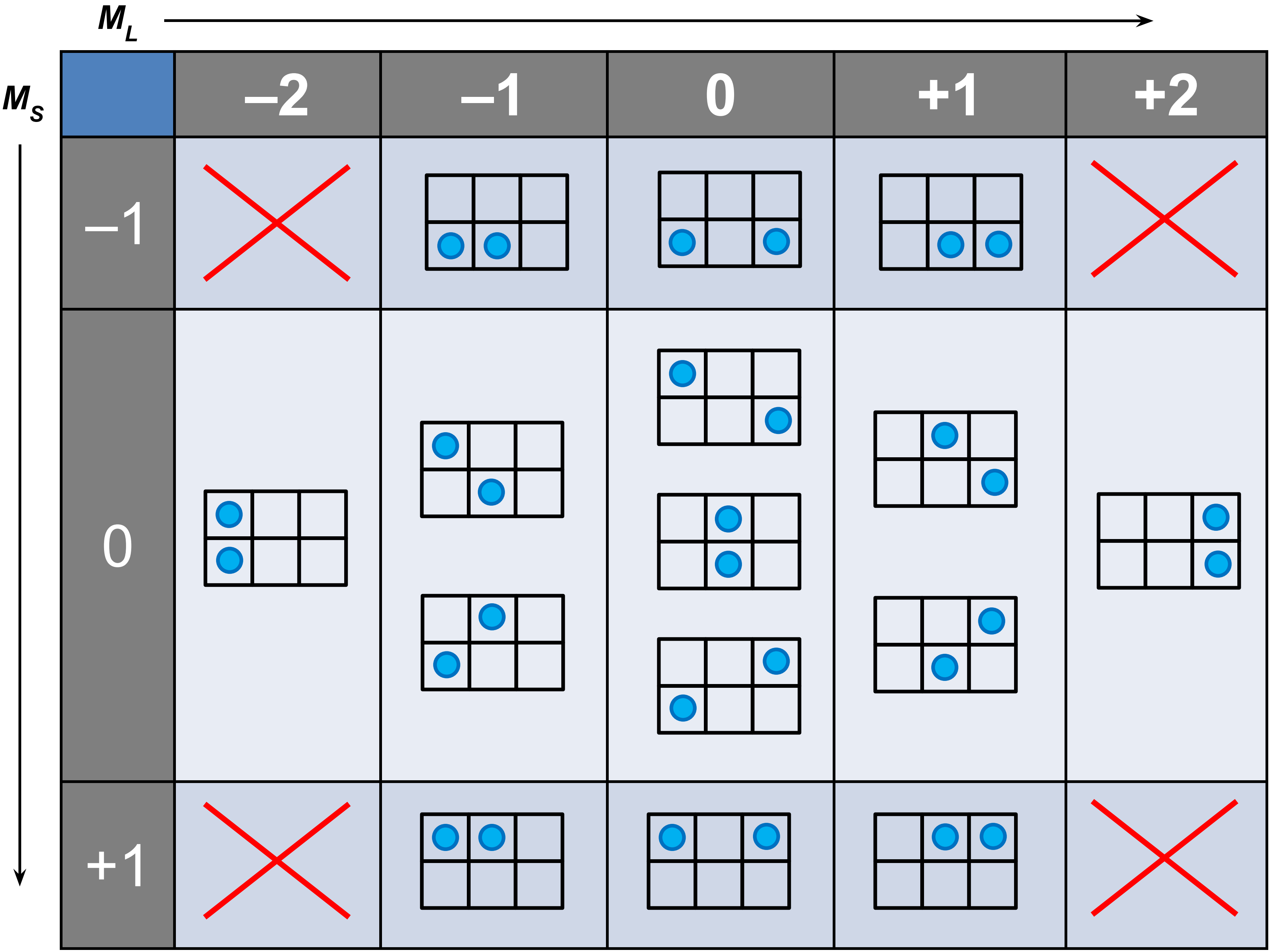
$$M_L = m_{\square 1} + m_{\square 2}$$

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



$$M_L = \{ -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2 \}$$

$$M_S = \{ -1 \quad 0 \quad +1 \}$$



M_L
M_S
–2
–1
0
+1
+2
–1
0
+1

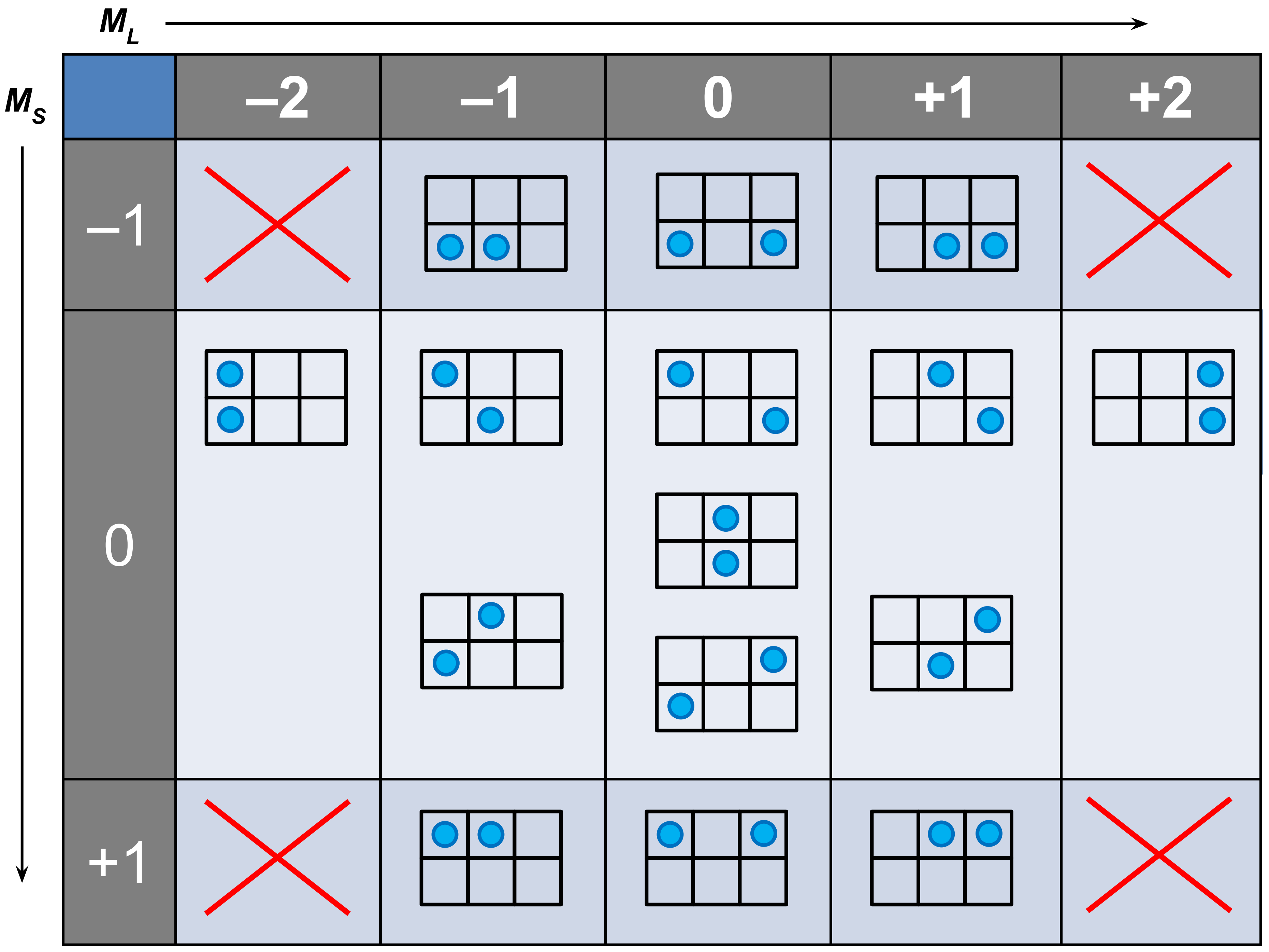
Правильная таблица

$2L + 1$

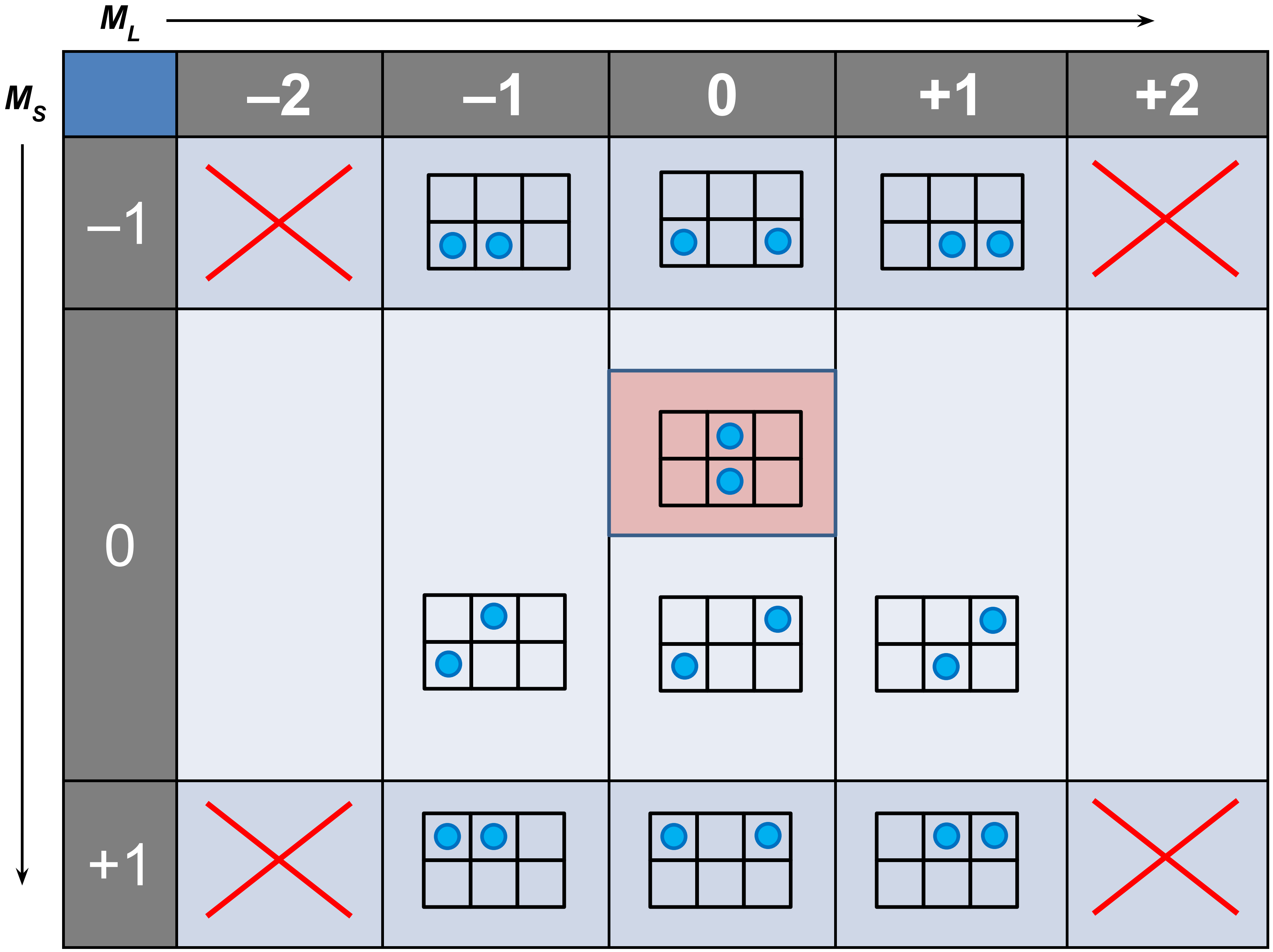
$2S + 1$

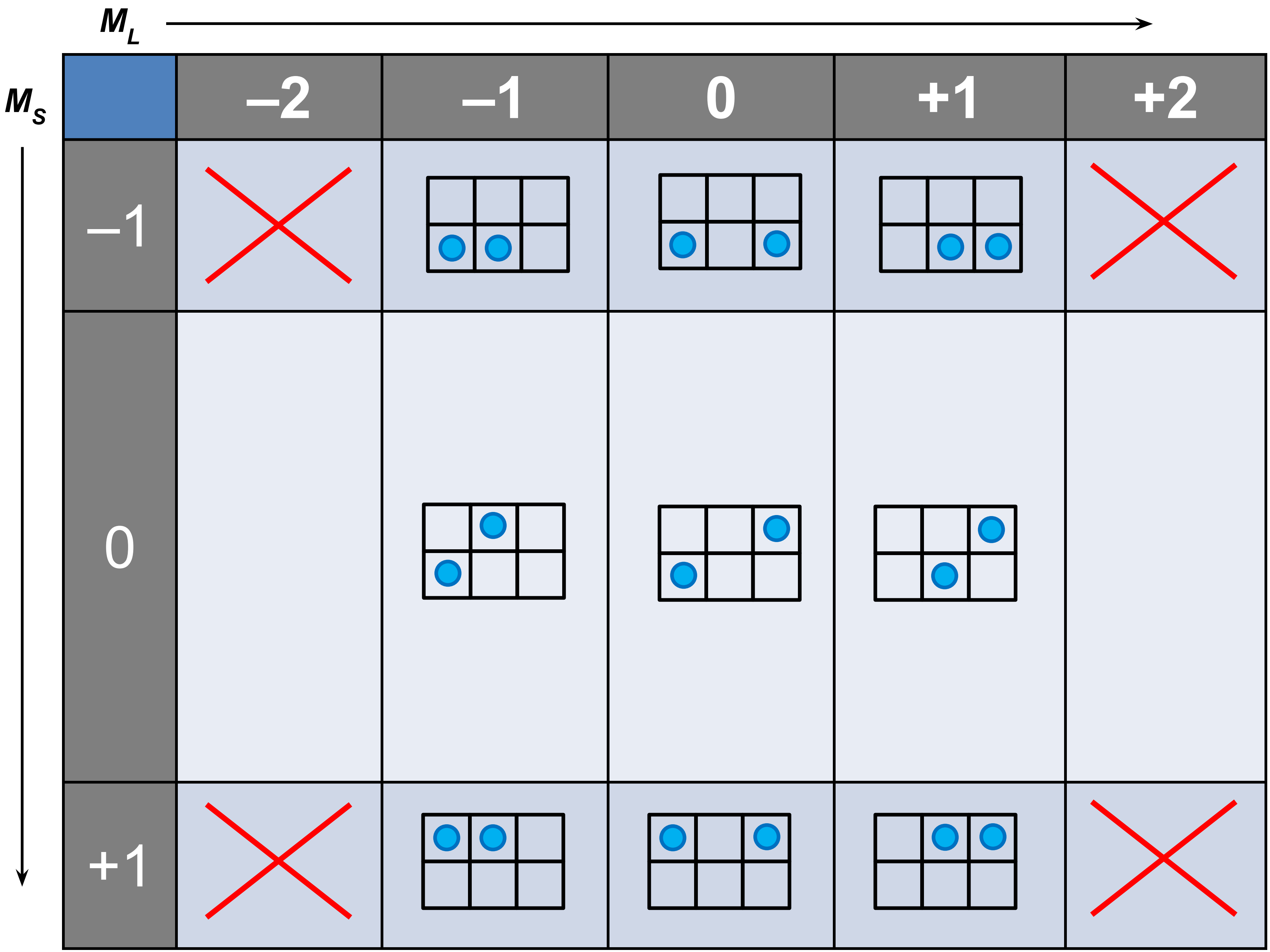
	$-L$	$-L + 1$	• • •	$+L$
$-S$				
$-S + 1$				
• • •				
$+S$				

Каждой клетке соответствует 1 состояние, пустых клеток нет



M_L
M_S
–2
–1
0
+1
+2
–1
0
+1


M_L
M_S
–2
–1
0
+1
+2
–1
0
+1


M_L
M_S
–2
–1
0
+1
+2
–1
0
+1

$L = 2$

$S = 0$

$2L + 1 = 5$

$2S + 1 = 1$

	−2	−1	0	+1	+2
0					

$2L + 1 = 1$

$2S + 1 = 1$

	0
0	

$L = 0$

$S = 0$

$2L + 1 = 3$

$2S + 1 = 3$

	−1	0	+1
−1			
0			
+1			

$L = 1$

$S = 1$

15 состояний типа 2p

1 состояние	9 состояний	5 состояний
$L = 0$, $S = 0$	$L = 1$, $S = 1$	$L = 2$, $S = 0$
$E = E_1$	$E = E_2$	$E = E_3$
$^1\mathrm{S}$	$^3\mathrm{P}$	$^1\mathrm{D}$

Обозначения термов

Мульти-
плетность

$$^{2S+1}\boxed{L}$$

L	0	1	2	3	4
	S	P	D	F	G

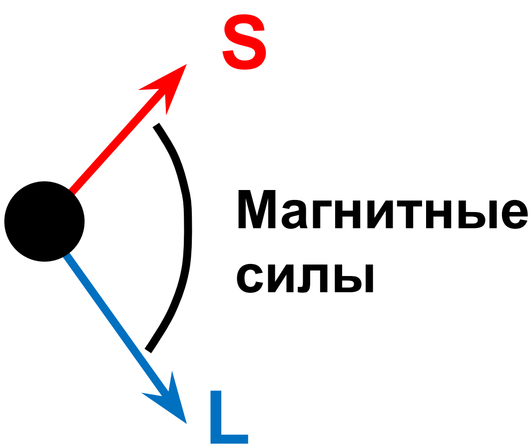
Как располагаются термы на шкале энергии?

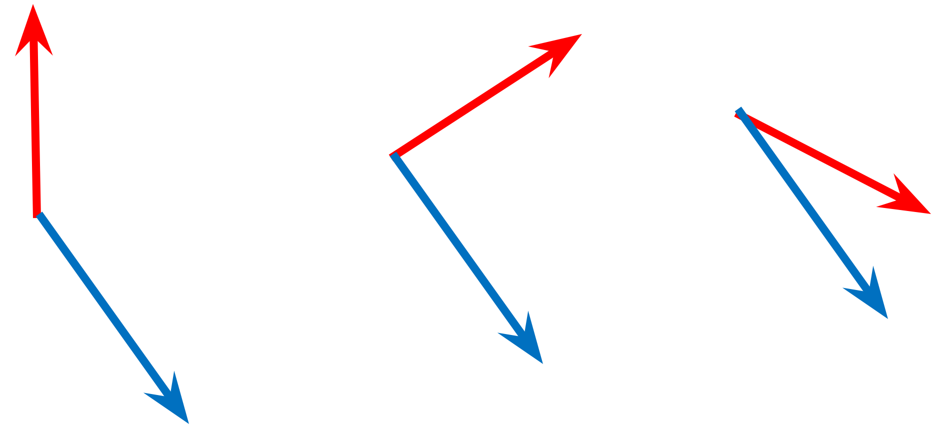
1-е правило Хунда: минимальную энергию имеет терм с максимальной мультиплетностью (максимальным числом S)

2-е правило Хунда: если мультиплетность нескольких термов одинакова, то минимальную энергию из них имеет терм с максимальным числом *L*

$^3P \quad {}^1D \quad {}^1S \longrightarrow E$

Спин-орбитальное взаимодействие

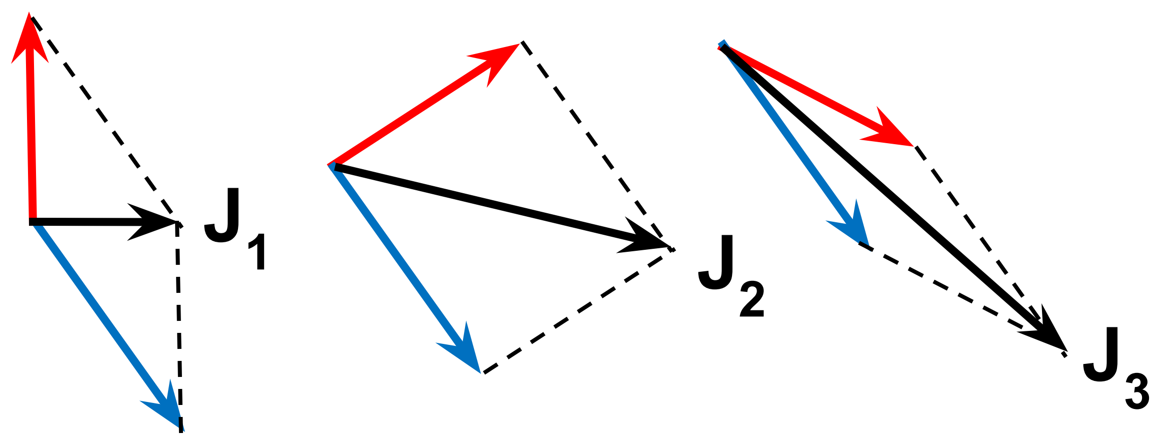




Вклад магнитных взаимодействий в энергию атома зависит от взаимной ориентации векторов L и S

Магнитную энергию можно оценить по величине полного механического момента

$$J = L + S$$



^1S $\boxed{\begin{matrix} L = 0 \\ S = 0 \end{matrix}}$ $J = 0$

^3P $\boxed{\begin{matrix} L = 1 \\ S = 1 \end{matrix}}$ $J_1 = 2$, $J_2 = 1$, $J_3 = 0$

^1D $\boxed{\begin{matrix} L = 2 \\ S = 0 \end{matrix}}$ $J = 2$

$$^{2S+1}\boxed{L}_J$$

$$^1S \longrightarrow {}^1S_o$$

$$^3P \longrightarrow {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_o$$

$$^1D \longrightarrow {}^1D_o$$

Как располагаются подтермы на шкале энергии?

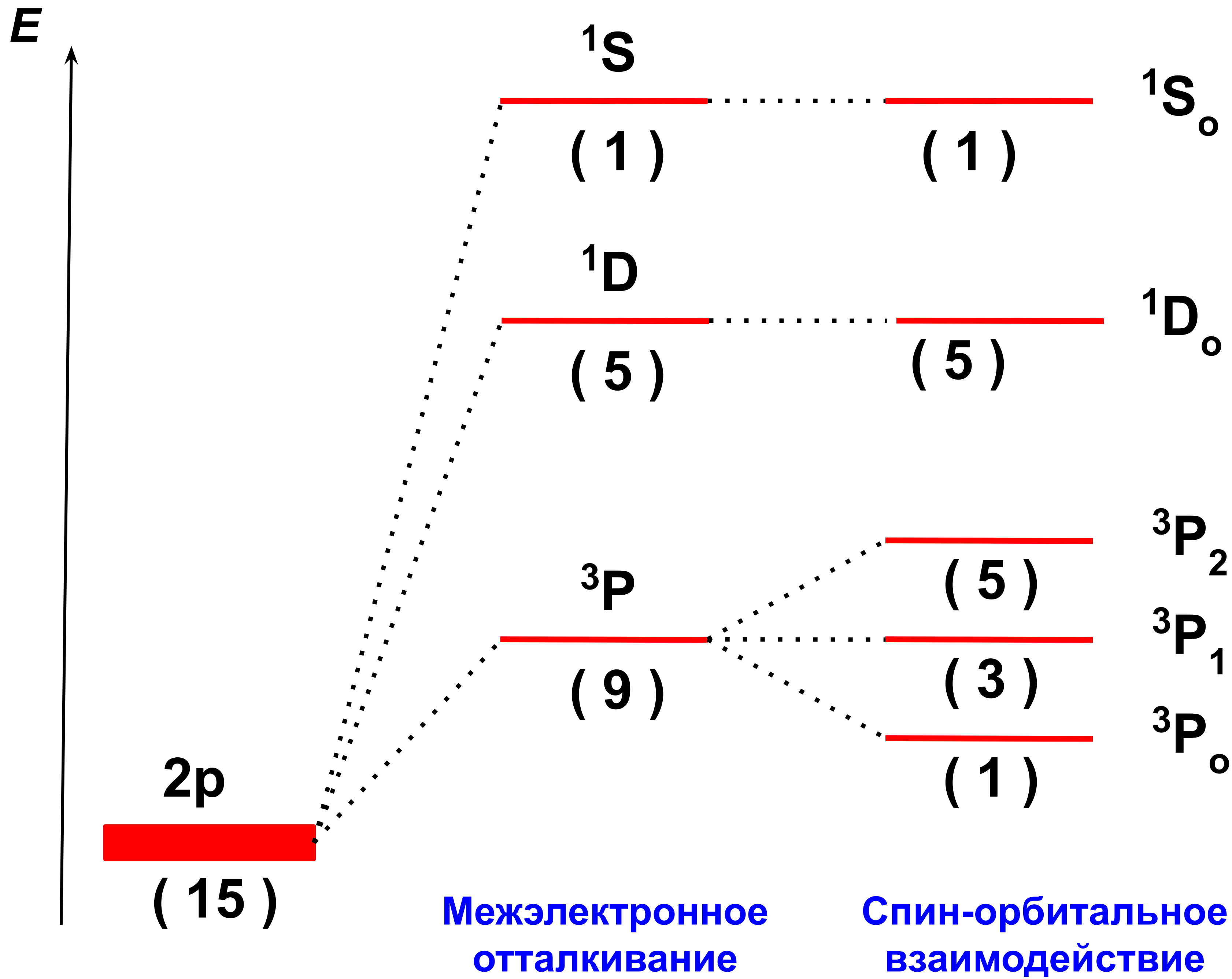
3-е правило Хунда:

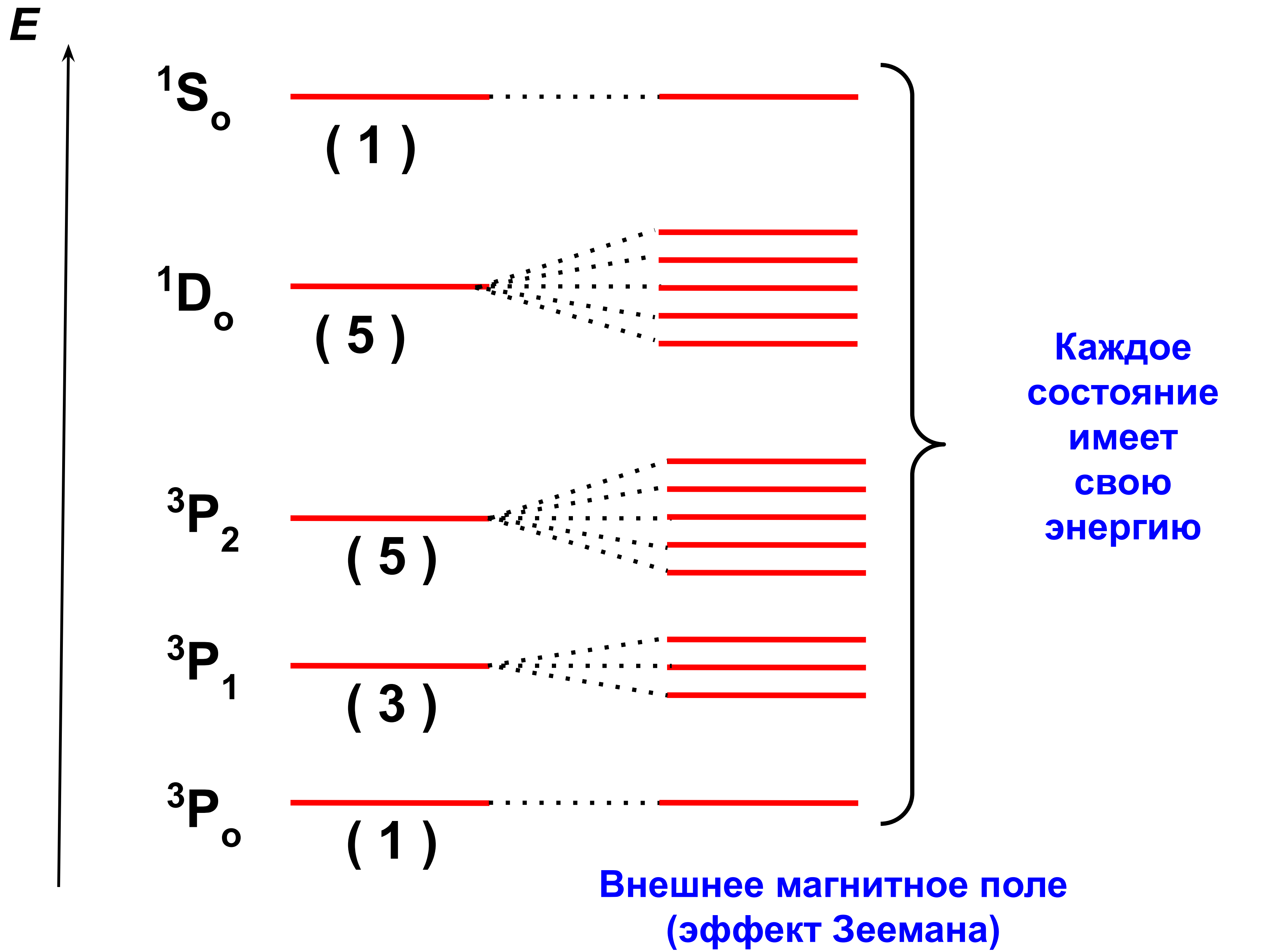
Вариант А: если подоболочка заполнена наполовину и менее ($\nu \le 2\ell + 1$), то минимальная энергия соответствует подтерму с минимальным квантовым числом J

Вариант Б: если подоболочка заполнена более,чем наполовину ($\nu > 2\ell + 1$), то минимальная энергия соответствует подтерму с максимальным квантовым числом J

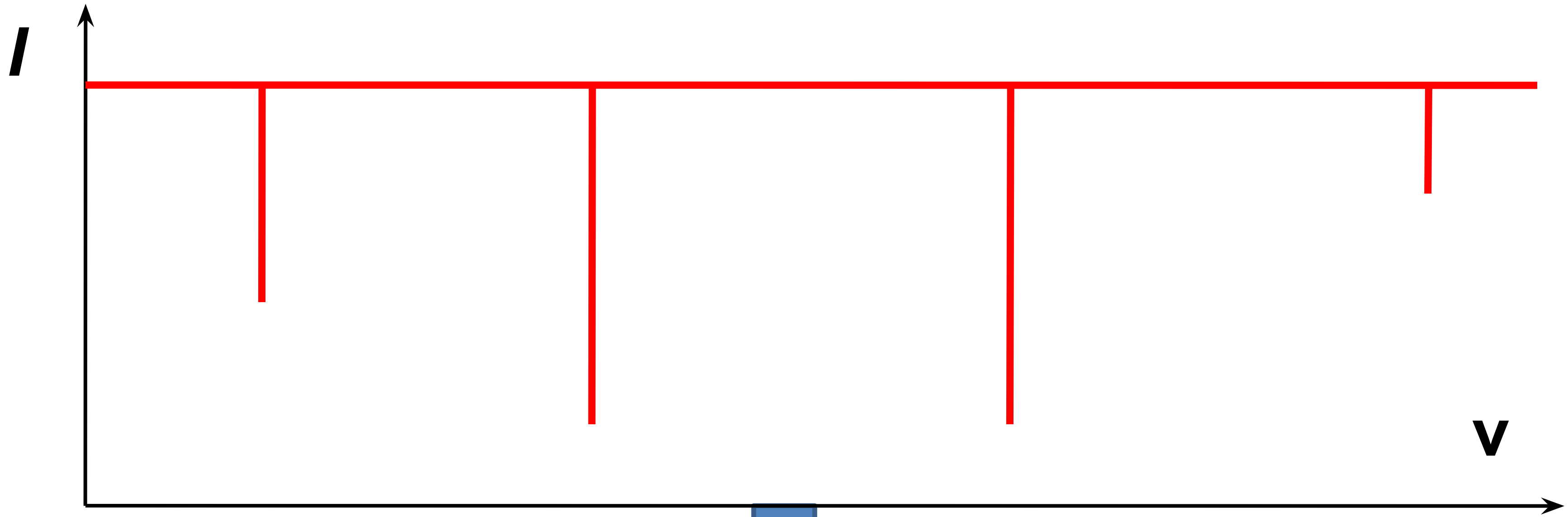
Для атома углерода реализуется вариант А

$$(\nu = 2 \le 3 = 2\ell + 1)$$

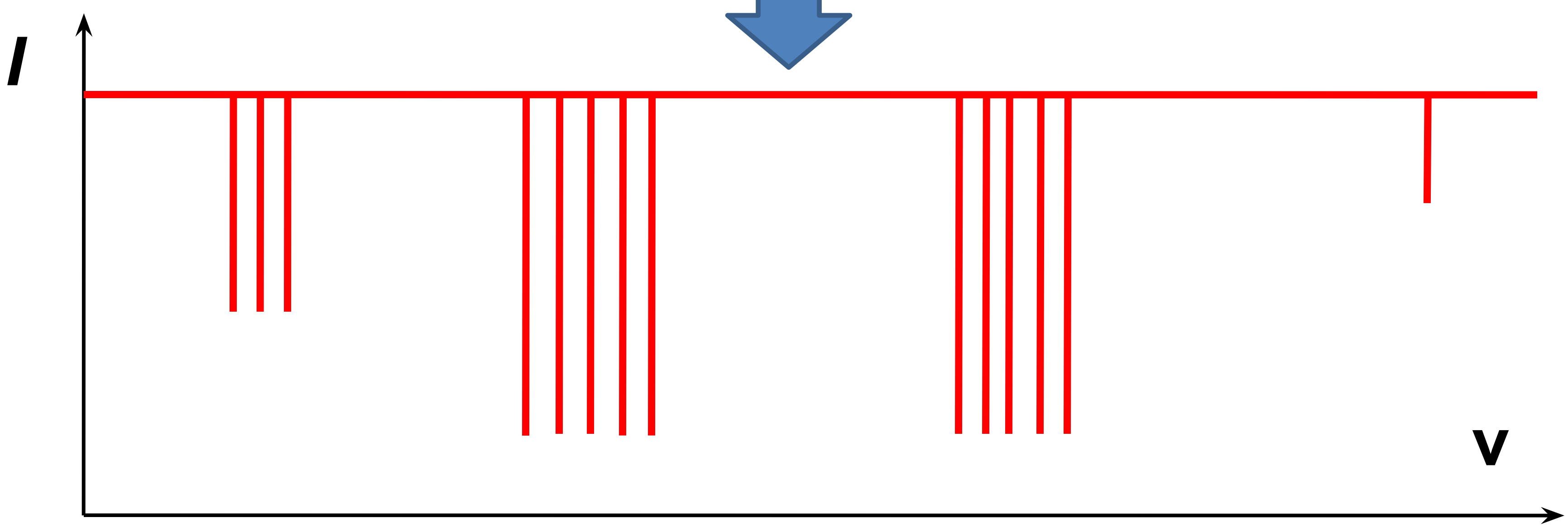

E
2p
(15)
1S
(1)
1D
(5)
3P
(9)
1So
(1)
1Do
(5)
3P2
(5)
3P1
(3)
3Po
(1)
Межэлектронное отталкивание
Спин-орбитальное взаимодействие



E
^1S_o
(1)
^1D_o
(5)
$^3P_2$
(5)
$^3P_1$
(3)
^3P_o
(1)
Каждое состояние имеет свою энергию
Внешнее магнитное поле (эффект Зеемана)



МАГНИТНОЕ ПОЛЕ



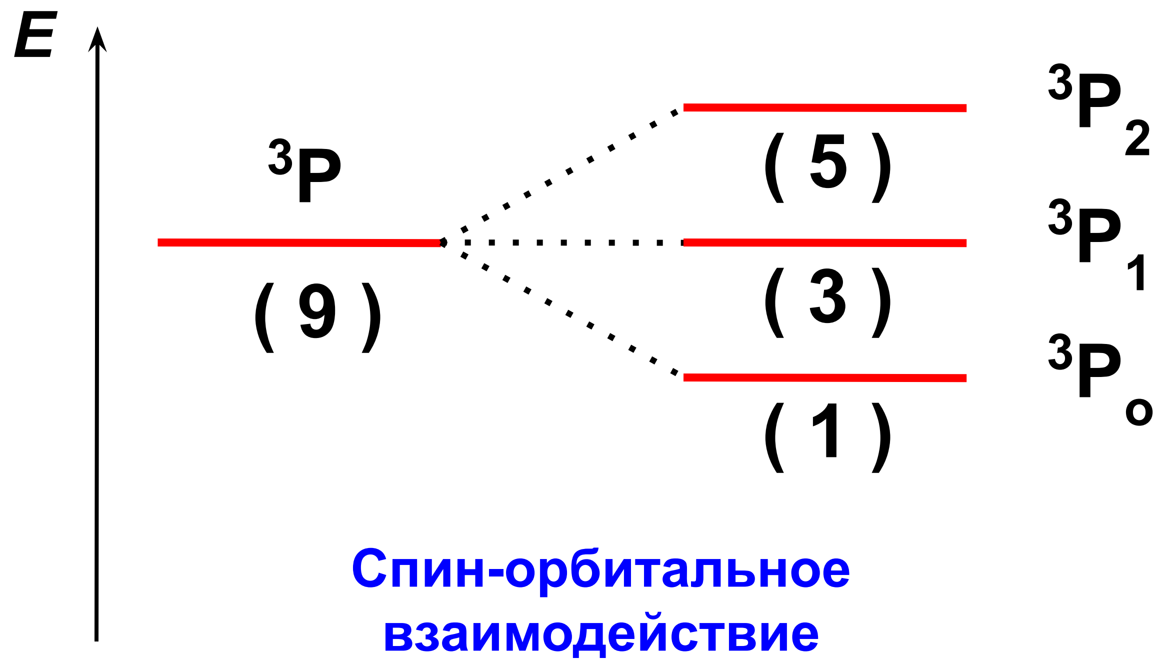
Домашнее задание

Задача 7.1.

Для указанного атомного терма определить характер расщепления за счет спин-орбитального взаимодействия.

Изобразить энергетическую диаграмму с учетом правил Хунда.

Для каждого уровня указать степень вырождения и число стационарных состояний атома.



Задача 7.2. Расположить указанные атомные термы на шкале энергии