

Электронная волновая функция

Электронная волновая функция строится из трех типов величия

- фундаментальных физических констант: π, h, e, m, c, \dots
- характерных параметров рассматриваемой системы: для атомов – **расстояния от ядра**, выраженного в полярной (r) или декартовой системах (x, y, z) координат и одного или нескольких квантовых чисел. Последние представляют важную характеристику, поскольку лишь тогда решение уравнения Шредингера имеет реальный физический смысл, когда квантовые числа имеют определенные значения.

- Выражения для волновых функций ψ являющихся решениями уравнения Шредингера для атома водорода $\psi = f(r/a_0) \left(\exp(r/na_0) \right)$

- где $a_0 = h^2 / (4\pi^2 m e^2)$ (имеет размерность длины)

- r – расстояние от ядра

- $f(r/a_0)$ степенной ряд $(n-1)$ степени по (r/a_0)

- n - главное квантовое число может принимать только значения $1, 2, 3, \dots, \infty$

- Отношение (r/a_0) является безразмерной величиной и при заданных r, n функции ψ_n, ψ_n^2 являются просто числами.
- ψ_n^2 равно вероятности обнаружения электрона находящегося в состоянии, задаваемом квантовым числом n , на расстоянии r от ядра.
- Для построения электронных волновых функций любых атомов достаточно лишь четырех чисел n, ℓ, m, s .
- $n, \ell, \ell_z = m, s$
- n – определяет размер электронной орбитали, т.е. области пространства, в которой находится электрон.
- Орбитальное число ℓ принимает целые значения и $\ell < n$. Оно определяет форму орбитали и момент количества электрона при вращении его вокруг ядра.
- Магнитное квантовое число m принимает целые значения зависящие от ℓ . m определяет поведение электронов на орбиталях при помещении атома в магнитное поле и также помогает классифицировать орбитали по их ориентации в пространстве.

- Спиновое квантовое число S имеет значение $\frac{1}{2}$ и является мерой внутреннего момента кол-ва дв-я эл-на.
- Поскольку ВФ определяют лишь распределение вероятности обнаружения электрона, следует ввести понятие **формы и размера орбитали**.
- Договорились изображать орбиталь в виде трехмерного контура, внутри которого электрон **наибольшее (95%)** время находится.
- Для $n=1$ орбиталь является сферической и с увеличением n возрастает только размер этой сферы. Они называются S - орбиталями **$\ell = 0$** от слова «**SHARPNESS**» – исключительно резкие линии.
- Обозначаются в соответствии с квантовыми числами n : $1s, 2s, 3s, \dots, ns$
- $n \geq 2$
- Орбитали с $\ell = 1$ и следовательно с $n \geq 2$ также возникают как решения уравнения Шредингера для атома водорода и напоминают гантели или лепестки.
- $n=3 \quad \ell = 1$ та же форма, но больший размер.
- Переходы с них образуют полосу **PRINCIPAL** и для каждого n существуют три орбитали: вдоль каждой из координатной осей.
- **p_x, p_y, p_z** ;

- для $\ell = 1$

$m = +1, 0, -1$.

$m = 0$ p_z – орбитали.

$$\ell = 2$$

Далее значение ($n \geq 3$) здесь мы имеем уже

$m = \pm 2, \pm 1, 0$ орбиталей от слова **DIFFUSE**
– диффузный. (имеем 5 орбиталей)

Значению $\ell = 3$ ($n \geq 4$) соответствует семь
($m = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$) f - орбиталей от слова
FUNDAMENTAL – основной.

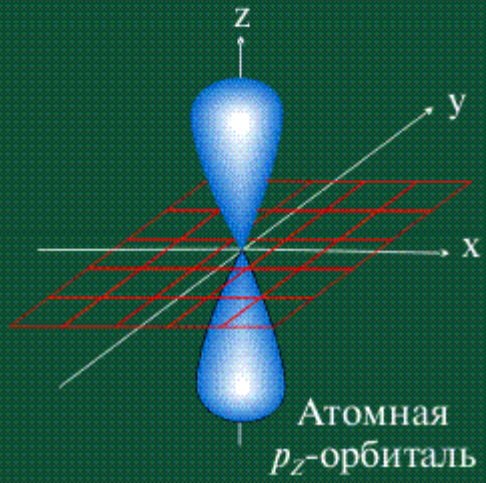
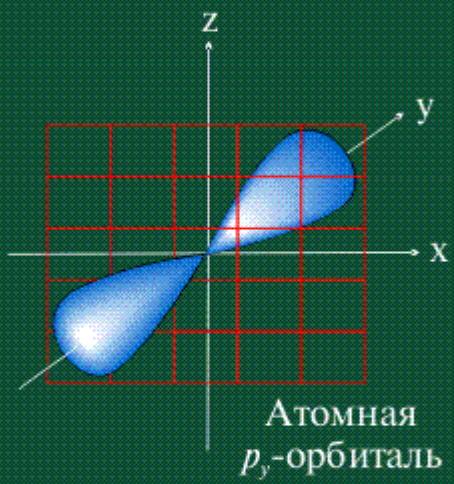
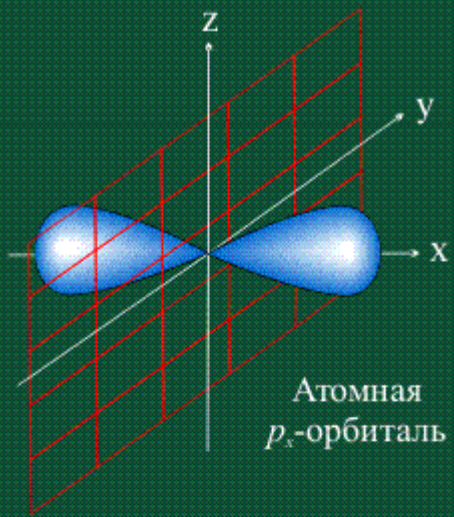
Все **d** орбитали имеют по 4 лепестка, $f_{orb.}$ - по
шесть. Орбитали с более высокими значениями
 $g(\ell = 4)$

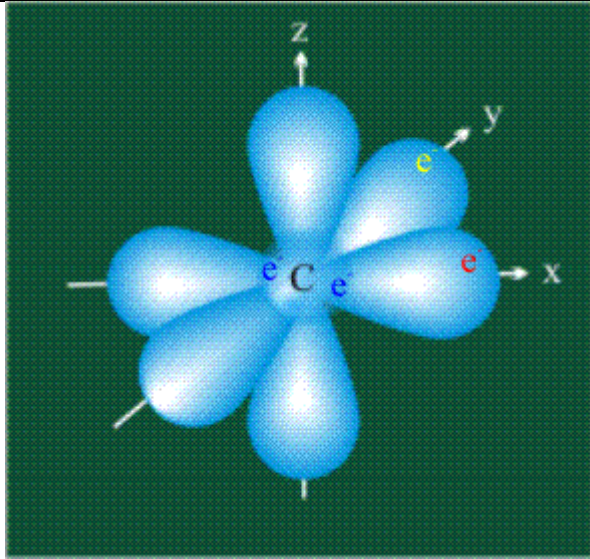
$h(\ell = 5)$ более сложны.

Электронную структуру атомов получают,
распределив электроны по орбиталям. Энергия
каждой орбитали в зависимости от атома меняется
и определяется двумя основными вкладами:
притяжением между электроном и ядром и
отталкиванием между электронами атома

В атоме водорода H отсутствует вклад 2. Для этого
атома **все орбитали с одинаковым n имеют одну и**

ту же энергию $2s$ и $2p$ орбитали вырождены и $3p$, $3s$, $3d$ – то же.





У атома углерода в исходном состоянии на втором (последнем) электронном уровне находится два электрона на s орбитали (отмечены синим цветом) и по одному электрону на двух p -орбиталях (отмечены красным и желтым цветом), третья орбиталь — p_z -вакантная:

Для s орбиталей

Обозначаются в соответствии с квантовыми числами

n : $1s, 2s, \psi_{ns} = f(r/a_0) \exp(-r/na_0)$

Уравнение Шредингера дает следующее значение энергии

$$E_n = -\frac{me^4}{8\hbar^2 \varepsilon_0^2 n^2}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\hbar^3 C \varepsilon_0^2 n^2} = -\frac{R}{n^2} \text{ см}^{-1} \quad n=1,2,\dots$$

ε_0 - проницаемость вакуума

R – Константа Ридберга.

Уравнение дает значение всех электронных уровней энергии этого атома. Наименьшее значение

E_n характеризует наиболее стабильное основное состояние $E_n = -R \quad (n=1)$

$n = \infty$ предел $E_n = 0$, что соответствует полному отрыву электрона от ядра, т.е. **ИОНИЗАЦИИ**.

Правила отбора находятся из решения уравнения Шредингера.

$$\Delta n = \text{любому целому числу}; \Delta l = \pm 1$$

Видим, что электрон может переходить из состояния **1s** только в p состояние при переходе из $n'' \rightarrow n'$

поглощается энергия $\Delta E_n = E_{n'} - E_{n''} \quad (\text{см}^{-1})$

$$\nu_{\text{спектр}} = -\frac{R}{n''^2} - \left(-\frac{R}{n'^2} \right) = R \left\{ \frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right\} (\text{см}^{-1})$$

$$1s \rightarrow n'p$$

$$n' = 2, 3, 4, \dots$$

Уравнение, которому удовлетворяют волновые числа, было предложено чисто эмпирически Ридбергом и в честь его была названа постоянная.

Возможно непрерывное поглощение или излучение. Электрон атома поглощает энергию выше необходимой для его отрыва от ядра и остальную часть тратит на увеличение своей скорости. Кинетическая энергия электрона не квантуется и может быть поглощена любая энергия,

соответственно спектры являются непрерывными в этой области.

Момент количества движения электрона.

Электрон движущийся по своей орбитали вокруг ядра обладает орбитальным моментом кол-ва движения, величина которого определяется числом ℓ . Этот момент квантован и может приобретать значения

$$\text{Орбитальный момент} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

Но он является векторной величиной и его направление очень важно. Вектор момента обозначается стрелкой, начинающейся в центре волчка и направленной вдоль его оси, длина стрелки пропорциональна величине момента и обычного рассматривают поведение не тела, а изучают его момент. Часто под величиной момента подразумевается квантовое число ℓ и момент равный двум означает, что $\ell = 2$ хотя величина момента равна $\sqrt{2 \times 3} = 2,44$. Вектор момента может быть направлен так, что его проекции равны числу кратному $n/2\pi$

$$\ell_z = \ell, \ell - 1, \ell - 2, \dots, 0, 1, \dots, -(\ell - 1), -\ell$$

l_z - соответствует магнитному кв. числу $m = l_z$ и определяет ориентацию орбитали.

Спин электрона.

Спин электрона его момент который можно рассматривать как результат его вращения вокруг своей оси. Спиновое кв. число может быть равно только $1/2$.

Величина

$$|\vec{s}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{3}$$

-

Направления тоже квантованы. Его проекции на выделенное направление полуцелые и равны $\pm 1/2$

Полный момент количества движения электрона определяется в результате сложения векторов.

Для водорода может принимать только полуцелые значения

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

и существуют два варианта сложения векторов по правилу параллелограмма и те же результаты получим при просто сложении квантовых чисел.

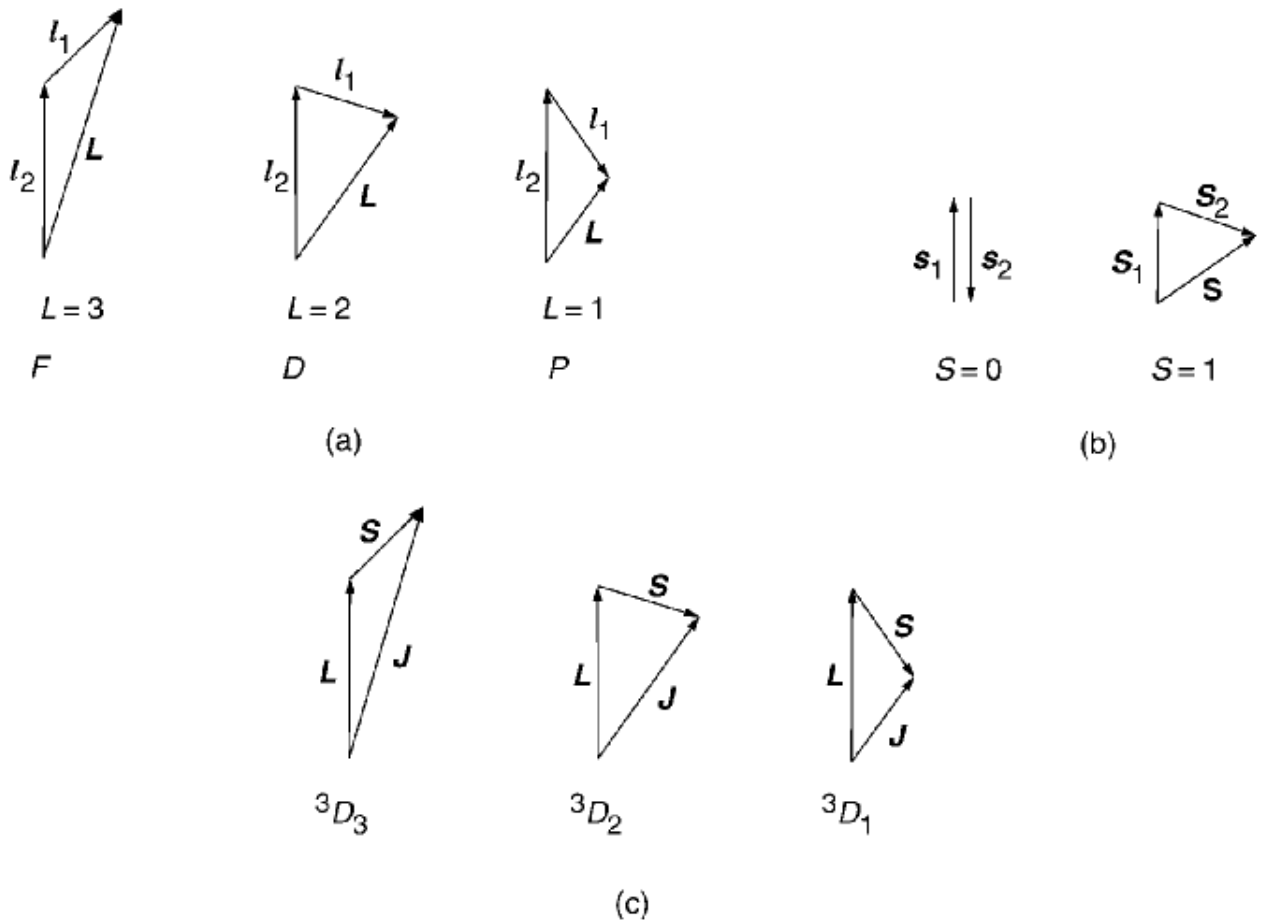


Figure 7.4 Russell-Saunders coupling of (a) orbital angular momenta l_1 and l_2 , (b) spin angular momenta s_1 and s_2 and (c) total orbital and total spin angular momenta, L and S , of a p and a d electron

Сложение моментов : орбитальных угловых; спиновых; и полных орбитальных и спиновых моментов .

Атомные спектры

Рассмотрение задачи на собственные функции и энергии атома традиционно начинают с задачи об электроны в центральном поле отдельного заряженного ядра при отсутствии внешних

возмущений, что приводит к точному решению уравнения Шредингера в замкнутой форме. Этот результат используется как основная модель распределения электронов в многоэлектронных атомах.

Атомные квантовые числа

Квантовое число	Разрешенные значения	Что определяет
Главное n	1,2,3,	Энергия и размер орбитали
Орбитальное l	$n-1, n-2, \dots, 0$	Форма и размер орбитали
Магнитное m	$\pm l, \pm(l-1), \pm(l-2), \dots, 0$	Ориентация орбитали и поведение электрона в магнитном поле
Спиновое s	1/2	Внутренний момент электрона
Электронный Момент j	$J=L+S$	Полный момент количества движения электрона

Уравнение Шредингера для атома

Гамильтониан системы, состоящей из точечного заряженного ядра с атомным номером Z , зарядом Ze

и массой M и одного электрона с массой m и зарядом e имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_n - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{Ze^2}{r}, \quad (3.1)$$

где Δ – **операторы Лапласа**, первый описывает движение центра масс атома, а второй описывает внутреннее движение электрона и ядра, третье слагаемое учитывает энергию кулоновского взаимодействия ядра и электрона (**заряд – e**) и определяет потенциальную энергию:

$$V = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2)$$

что представляет собой потенциал центрального поля (r – расстояние между ядром и электроном).

Приведенная масса атома равна:

$$\mu = \frac{Mm}{M + m}. \quad (3)$$

Стационарное уравнение Шредингера для атома водорода записывается в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2(M + m)} \Delta_{\text{ц.м.}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{r\theta\varphi} - \frac{Ze^2}{r} \right\} \Psi = E\Psi, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{ц.м.}}$ и $\Delta_{r\theta\varphi}$ – операторы Лапласа, приведенные к сферическим координатам (r, θ, φ) .

Уравнение Шредингера для внутреннего движения (электрона и ядра) несколько упрощается

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{r\theta\varphi} + E + \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi = 0. \quad (5)$$

Оператор

$$\Delta_{r\theta\varphi} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (6)$$

В уравнении (5) можно разделить радиальные и угловые переменные

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5) и умножая на $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$, получаем (с учетом $\mu \approx m$)

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (8)$$

Левая часть уравнения (8) зависит только от переменной r , а правая – от угловых переменных θ и φ . Обе части могут быть равны только в случае,

когда значения этих частей равны **постоянному числу C** . Тогда из (8) имеем уравнение для R функции

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0. \quad (9)$$

Аналогично, разделяя переменные θ и φ , правую часть уравнения (8) приводим к виду

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C,$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (10)$$

Правая часть уравнения (3.10) зависит только от φ , левая – от θ , следовательно, каждая из частей равна постоянной, выбирают эту константу в виде m^2 . **Выбор обязательно положительного числа для константы обусловлен требованием физичности функции Φ .**

Получим два уравнения:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2, \quad (11)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin \theta = m^2, \quad (12)$$

которые можно переписать в виде:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0, \quad (13)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (14)$$

Решением уравнения (13) будет функция

$$\Phi = A e^{\pm im\varphi}. \quad (15)$$

Из условий однозначности волновой функции следует, что $\Phi(\varphi = 0) = \Phi(\varphi = 2\pi)$ или

$$A = A e^{\pm im2\pi} \quad (16)$$

или

$$e^{\pm im2\pi} = 1. \quad (17)$$

Используем формулу Эйлера для комплексных чисел для иной записи (17)

$$\cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1. \quad (18)$$

Это равенство справедливо лишь для значений

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (19)$$

То есть m может принимать только целочисленные значения. Множитель A находится из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1. \quad (20)$$

Окончательно определяем функцию

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}. \quad (21)$$

Уравнение (14) хорошо известно в теории дифференциальных уравнений. Оно имеет конечное решение только в случае выполнения условий

$$C = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad -l \leq m \leq l, \quad (22)$$

и решениями его являются специальные функции – полиномы Лежандра

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (23)$$

где $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра:

$$(24)$$

Произведение $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ есть **угловая часть волновой функции**

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi), \quad (25)$$

Функции Y_{lm} называются шаровыми функциями или сферическими гармониками.

Подставляя в (25) выражения для $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$, получаем угловую часть в общем виде:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, 3, \dots, l.$$
(26)

Решение R -уравнения. Полиномы Лагерра

Перепишем уравнение (9) в компактном виде с учетом (22), опуская аргумент функции $R(r)$:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0,$$
(27)

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}.$$
(28)

Это уравнение подробно исследовано в математической физике, и его решение необходимо искать в виде ряда

$$R(r) = e^{-\eta r} r^l \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j,$$
(29)

где введено обозначение

$$\eta = \left(-\frac{2E}{a_0 e^2} \right)^{1/2}, \quad E < 0.$$
(30)

После некоторых выкладок получим выражение для **полной энергии атома водорода**

$$E = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \right) = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} . \quad (31)$$

Это соотношение совпадает с формулой Бора.

Полная волновая функция водородоподобного атома зависит от трех квантовых чисел n, l, m :

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (32)$$

где

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0 n}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right), \quad (33)$$

где $L_{n+l}^{2l+1}(\dots)$ – присоединенный полином Лагерра.

Для $n = 1$ и $l = 0$

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (34)$$

Вероятность нахождения электрона в пространстве в интервале $[r, r + dr]$ равна:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = [R_{nl}(r)]^2 r^2 = P_{nl}(r). \quad (35)$$

Функцию $P_{nl}(r)$ называют **радиальной функцией распределения (вероятность нахождения электрона**

на расстоянии r от ядра, рассчитанная на единицу длины).

При движении частицы в центрально-симметричном поле сохраняется **оператор квадрата момента количества движения** частицы, поэтому среди стационарных состояний имеются такие, которые характеризуются **определенным значением квадрата момента количества движения и значением одной из его компонент (например, Z-компоненты).**

В задаче рассматриваются стационарные состояния, характеризуемые определенными значениями величин E , квадрата момента и Z -компоненты момента количества движения. Волновые функции Ψ этих стационарных состояний суть собственные функции операторов L^2 и L_z и должны, поэтому, удовлетворять также уравнениям

$$\hat{L}^2 \Psi = l(l+1) \Psi, \quad \hat{L}_z \Psi = m \Psi, \quad (36)$$

где $l(l+1)$, m – собственные значения операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z .

Компоненты момента количества движения связаны с компонентами импульса соотношениями

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$
$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad .$$

Многоэлектронные атомы

Электроны в атомах занимают орбитали того же типа и формы, как и в атоме водорода, но энергии электронов при переходе от одной орбитали к другой существенно меняются. Так называемые **правила заполнения** определяют, каким образом электроны в атомах занимают орбитали:

1. Электроны обладают полуцелым спином, являются фермионами, и к ним применим принцип запрета Паули, согласно которому в замкнутой квантовой системе (в данном случае в атоме) не может быть двух электронов в одинаковых состояниях, т. е. двух электронов, характеризуемых одинаковым набором четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s (напомним, что пятое квантовое число для отдельного электрона фиксировано: $s = 1/2$).

2. Электроны стремятся занять свободную орбиталь с наименьшей энергией.

3. Электроны стремятся сначала занять все вырожденные орбитали, располагаясь так, чтобы их спины были параллельны (правило Гунда).

Рассмотрим, какой вклад в полный момент количества движения атома могут дать два или несколько электронов, находящихся на внешней оболочке. Существует два различных варианта сложения орбитальных и спиновых моментов электронов.

1. По отдельности суммируются орбитальные и спиновые моменты электронов, а полный момент является суммой полных орбитального и спинового моментов атома $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (Рассел-Саундерсовская связь или $[L,S]$ связь). С помощью этой модели хорошо описываются наблюдаемые спектры атомов малого и среднего размеров.

2. Для каждого электрона в отдельности суммируются орбитальный и спиновый моменты, а полный момент находится как сумма полных моментов всех электронов: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$. Этот случай отвечает $[J,J]$ связи, и лучше описывает спектры больших атомов.

Для сложения орбитальных моментов нескольких электронов используются правила сложения квантованных векторов, причем это сложение можно выполнить тремя способами.

1. Графически сложить вектора, обязательно учитывая, что величина результирующего вектора должна удовлетворять соотношению квантованных векторов. Например, для случая, когда один из электронов находится на p , а другой на d орбитали, т.е. $l_1 = 1$, $l_2 = 2$, существует только три возможные комбинации двух векторов и суммарный вектор может принимать только следующие значения $0, \sqrt{2}, \sqrt{6}$.

2. С другой стороны, чтобы получить квантовые числа полного орбитального момента, можно сложить индивидуальные квантовые числа, пользуясь правилом

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|,$$

где знак модуля $||$ означает, что берется то из чисел $(l_1 - l_2)$, $(l_2 - l_1)$, которое неотрицательно. Очевидно, что в случае двух электронов будет существовать $2l_i + 1$ значений различной величины, где l_i наименьшее из двух значений.

3. Наконец, можно сложить z -компоненты индивидуальных векторов, выбирая из

получающихся векторов только те, которые отвечают разрешенным значениям.

Второй способ является простейшим и очевидным, но он применим только для неэквивалентных электронов, имеющих различные значения n и l . Электроны, имеющие одинаковые значения n и l , называются эквивалентными и для них должен применяться третий способ. При суммировании спиновых моментов применяются те же подходы.

В многоэлектронных атомах состояние каждого из электронов зависит не только от его «собственных» параметров, но и от состояний всех других электронов. Отдельный электрон не является независимой системой в атомах с порядковыми номерами $Z \geq 2$, поэтому рассматривать электроны по отдельности, приписывая им квантовые числа, строго говоря, не совсем правильно. Необходимо учитывать квантовые состояния атома в целом. Тем не менее, в качестве первого приближения вводят понятие о состояниях каждого электрона в отдельности как о стационарных состояниях движения электрона в некотором эффективном поле, созданном ядром вместе со всеми остальными электронами. Такое поле называют

самосогласованным, а приближение – одноэлектронным.

Самосогласованное поле обладает центральной симметрией, поэтому каждое состояние электрона характеризуется определенными орбитальным и спиновым моментами количества движения, а, следовательно, квантовыми числами l, m_l, s и m_s , которые в сферически симметричном поле полностью сохраняют свой физический смысл. Как и в атоме водорода, энергетические состояния вырождены по квантовым числам m_l и m_s , но вырождение по l в многоэлектронных атомах снимается. По аналогии с атомом водорода состояния электрона с заданным l в многоэлектронных атомах нумеруются с помощью квантового числа n , принимающего значения $n = l + 1, l + 2, \dots$ по мере возрастания энергии. Но характер возрастания энергии в многоэлектронных атомах отличен от энергии атома водорода. Например, если в атоме водорода энергия не зависит от l , то в сложных атомах она возрастает по мере увеличения l .

Состояния электронов с заданными n и l образуют **электронную оболочку**, например, $1s$ -оболочку, $2p$ -оболочку. Цифра указывает значение **главного**

квантового числа n , а следующая за ней буква – значение l . Число электронов в оболочке обозначают для краткости **верхним показателем у символа справа**. Например, символ $2p^4$ означает четыре электрона в состоянии $2p$. О распределении электронов в атоме по состояниям с различными l и n говорят как об электронной конфигурации.

В **одноэлектронном** приближении уровни энергии остаются вырожденными по m_l и m_s , а вырождение по n снимается, как показано на рис. 1. В атоме может быть не более $2(2n+1)$ электронов с **заданными** n и l . Максимальное количество электронов в s -оболочках – 2 ($n=0$), в p -оболочках – 6 ($n=1$), d -оболочках – 10 ($n=2$) и в f -оболочках – 14 ($n=3$).

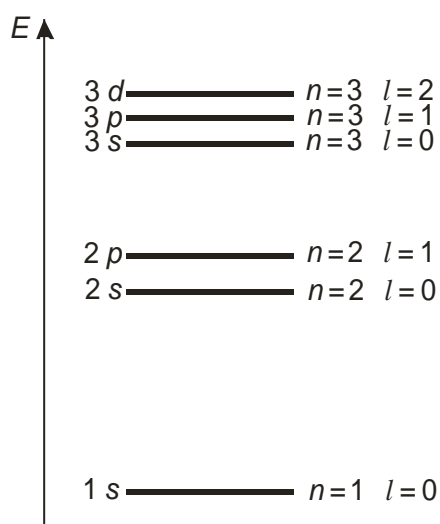


Рис. Схема атомных уровней с различными квантовыми числами n и l

Идентификация уровней

Рассмотренные электронные конфигурации приближенно отражают энергетическое состояние атома в целом. **В отличие от электрона свободный атом представляет собой полную и независимую систему.** Энергетическое состояние атома также удобно описывать с помощью квантовых чисел, набор которых определяется характером взаимодействия, присущим рассматриваемому атому. Во многих случаях в атомах преобладающим является нерелятивистское межэлектронное взаимодействие. Классификация атомных уровней основана на представлении, что орбитальные моменты электронов складываются в полный орбитальный момент \vec{L} атома, а их спиновые моменты – в полный спин \vec{S} . (Моменты количества движения атома обозначают теми же символами, что и определяющие их квантовые числа, но в векторной записи. Например, \vec{S} – спиновый момент

количества движения атома, а \vec{L} – его орбитальный момент.) Подробнее об идентификации квантовых состояний несколько позже.

Энергетическое состояние атома с заданными квантовыми числами L и S называют **спектральным термом**. Каждый терм вырожден по различным возможным направлениям векторов L и S в пространстве. Кратность вырождения равна $(2L+1)(2S+1)$.

В действительности внутренняя энергия атома зависит не только от абсолютных значений векторов орбитального и спинового моментов \vec{l} и \vec{s} , но и от их взаимного расположения. Эта зависимость определяется наличием релятивистского электромагнитного взаимодействия, зависящего от спинов электронов. В результате этого взаимодействия важный смысл приобретает полный момент

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S},$$

который является сохраняющейся величиной, и ему может быть приписано квантовое число J , определяющее в единицах \hbar полный момент количества движения атома \vec{J} . Оно может

принимать значения от $(L+S)$ до $(L-S)$ через единицу:

$$J = (L+S), (L+S-1), \dots, (L-S+1), (L-S). \quad (3.104)$$

В большинстве случаев релятивистские эффекты относительно малы, и их можно учитывать как малое возмущение. Под действием этого возмущения происходит частичное **снятие вырождения**. Терм с заданными L и S расщепляется на ряд энергетических подуровней с различными значениями J . Об этом расщеплении говорят как о тонкой структуре, или **мультиплетном расщеплении уровня**. Терм с данными L и S расщепляется на $(2S+1)$ при $L > S$ или $(2L+1)$ при $L < S$ различных подуровней. Каждый из этих подуровней остается вырожденным по направлениям вектора \vec{j} , то есть по квантовому числу M_J . Кратность вырождения равна $2J+1$. Для обозначения атомных уровней энергии в приближении LS -связи принята следующая символика:

$${}^{2S+1}L_J, \quad (3.105)$$

где левый верхний индекс – мультиплетность терма, правый нижний численный индекс – квантовое число полного момента, а величина орбитального квантового числа характеризуется прописной буквой латинского алфавита. Состояния с

различными значениями полного орбитального момента L обозначают прописными буквами латинского алфавита:

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \dots$$

$$S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \ K \dots \quad (3.106)$$

Например, символы 1S_0 , ${}^2P_{3/2}$ обозначают состояния с $L=0$, $S=0$, $J=0$ и $L=1$, $S=1/2$, $J=3/2$ соответственно.

Значения главного квантового числа n в индексах водородоподобных функций характеризуют электронные слои атома, которые обозначаются

$$n = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ \dots$$

$$K \ L \ M \ N \ O \ P \ \dots \quad (3.107)$$

Таким образом, задание электронной конфигурации и квантовых чисел L, S, J, M_J полностью определяет состояние атома.

Вычисление квантовых чисел L и S атома облегчается тем, что для полностью заполненных оболочек $L=S=0$ и для таких оболочек $J=0$. Поэтому при нахождении L и S всего электронного облака необходимо учитывать только не полностью заполненные оболочки. Для полностью заполненных оболочек с конфигурациями s^2 , p^6 , d^{10} , \dots всегда имеется только один терм 1S_0 .

Обратим внимание на следующее обстоятельство: термы, отвечающие электронным конфигурациям, из которых одна имеет столько электронов, сколько не хватает другой для заполнения оболочки, совпадают. Например, термы для p^1 -конфигурации будут аналогичны термам для p^5 -конфигурации. Поэтому отсутствие электрона в оболочке атома можно рассматривать как дырку, состояние которой определяется теми же квантовыми числами, что и состояние отсутствующего электрона.

В качестве примера рассмотрим возможные энергетические состояния атомов двух инертных газов – гелия и неона. Основное состояние атома гелия ($z = 2$) имеет электронную конфигурацию $1s^2$, которой соответствует единственный терм 1S_0 . Наиниже возбужденные состояния соответствуют случаю, когда один электрон из $1s$ -оболочки перейдет в $2s$ -оболочку (см. рис. 3.7), изменив свою электронную конфигурацию на $1s^1 2s^1$. Для определения термов возбужденных состояний удобно рассматривать отдельно состояния одного возбужденного электрона и оставшихся электронов, которые образуют так называемый атомный остаток. Квантовые числа, характеризующие энергетическое

состояние атомного остатка, снабжаются штрихом. В нашем случае остаток $1s$ характеризуется квантовыми числами $S' = 1/2$, $L' = 0$, а возбужденному электрону в $2s$ -состоянии можно приписать только значения $s = 1/2$ и $l = 0$. Отсюда для конфигурации $1s^1 2s^1$ возможны два значения спинового числа S атома гелия в возбужденном состоянии: $S = 0$ и $S = 1$, и единственное значение $L = 0$. Каждому из этих состояний соответствуют единственные значения $J = 0$ и $J = 1$, которым отвечают два возможных терма: 1S_0 и 3S_1 .

Чтобы указать, что эти термы принадлежат возбужденному состоянию с электронной конфигурацией $1s^1 2s^1$, перед символом терма указывают главное и орбитальное числа возбужденного электрона. Таким образом, переходу одного электрона с $1s$ -оболочки атома гелия в $2s$ -оболочку отвечают два разрешенных энергетических состояния (терма):

$2s^1 S_0$ и $2s^3 S_1$. Состояние $2s^3 S_1$ по правилам, аналогичным правилам Хунда, должно быть расположено ниже состояния $2s^1 S_0$, как показано на рис.. Нетрудно убедиться, что аналогичные термы

будут для электронных конфигураций $1s^1 3s^1$, $1s^1 4s^1$ и т. д.

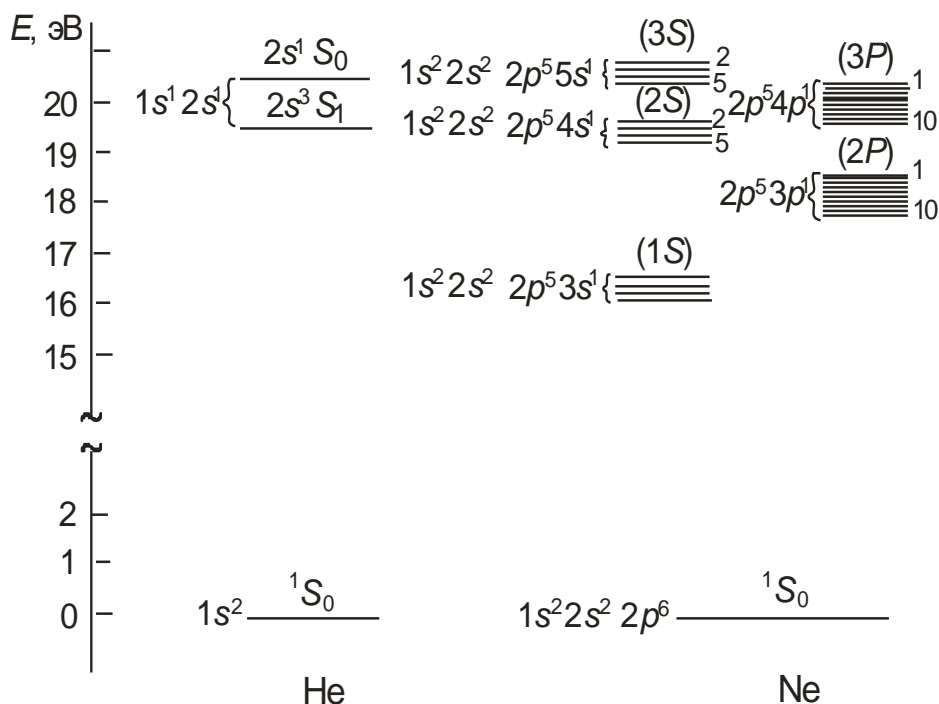


Рис. Энергетические состояния атомов гелия и неона

Рассмотрим теперь энергетические состояния атома неона ($z = 10$). Основному состоянию $1s^2 2s^2 2p^6$ здесь, как и в атоме гелия, соответствует единственный терм 1S_0 . Наинизшим возбужденным состояниям отвечает электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$. Квантовые числа атомного остатка — $s' = 1/2$, $L' = 1$. Квантовые числа возбужденного электрона — $s = 1/2$, $l = 0$ и возможны следующие комбинации квантовых чисел для атома в целом:

$$\begin{aligned}
S = 1, \quad L = 1, \quad J = 2, \quad \text{терм } 3s^3 P_2, \\
\qquad \qquad \qquad J = 1, \quad \text{терм } 3s^3 P_1, \\
\qquad \qquad \qquad J = 0, \quad \text{терм } 3s^3 P_0, \\
S = 0, \quad L = 1, \quad J = 1, \quad \text{терм } 3s^1 P_1.
\end{aligned}
\tag{3.108}$$

Им соответствуют четыре уровня энергии, как показано на рис. Очевидно, каждой из электронных конфигураций $2p^5 4s^1$, $2p^5 5s^1$, $2p^5 6s^1$ и т. д. также будут соответствовать по четыре разрешенных состояния.

Нетрудно убедиться, что переходу электрона в возбужденные p -состояния атома неона, т. е.

электронным конфигурациям

$2p^5 np^1$ ($n = 3, 4, 5, \dots$), уже будут соответствовать по 10 разрешенных уровней энергии.

Заключение

Как же электроны располагаются вокруг атома?

1. Электроны вокруг ядра располагаются на энергетических (электронных) уровнях (слоях).

Электроны, располагающиеся на разных слоях, имеют разный запас внутренней энергии. Чем дальше слой находится от ядра, тем больше запас внутренней энергии у электрона. Электроны одного уровня сильно отличаются по энергии от электронов другого уровня.

Число энергетических уровней определяется по номеру периода.

Так, например, элемент алюминий содержит 13 электронов (порядковый номер 13), располагаются 13 электронов на 3-х энергетических уровнях, т.к. алюминий - элемент III периода. Каждый энергетический уровень (слой) обозначается цифрами: первый слой, второй, третий и т.д.

2. Каждый энергетический уровень состоит из подуровней, которые обозначаются буквами s, p, d, f. Подуровни тоже отличаются по энергии, но не так сильно, как уровни. Энергетические подуровни называются буквами согласно формам электронных облаков у электронов.

1-ый энергетический уровень содержит только один подуровень - s.

2-ой энергетический уровень содержит два подуровня - s, p.

3-ий энергетический уровень содержит три подуровня - s, p, d.

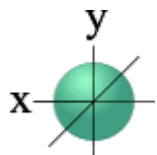
4-ый энергетический уровень содержит четыре подуровня - s, p, d, f.

3. Каждый подуровень состоит из атомных орбиталей. Атомная орбиталь - место в пространстве с наиболее вероятным нахождением электрона.

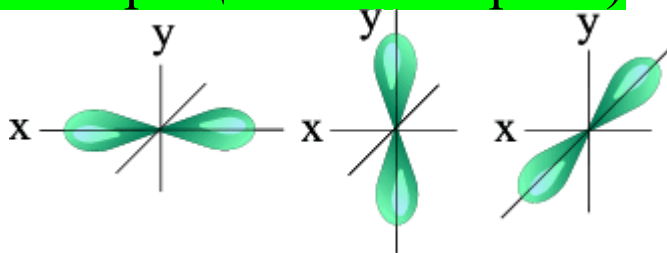
Графически атомные орбитали обозначают квантовыми ячейками - квадратиками.

s-подуровень содержит одну атомную орбиталь - □

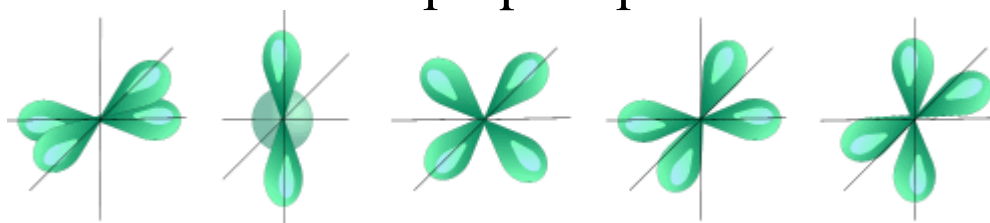
б) формой электронного облака
 в) ориентацией электронного облака в пространстве
 г) спином (собственное вращение электрона)



S - орбиталь

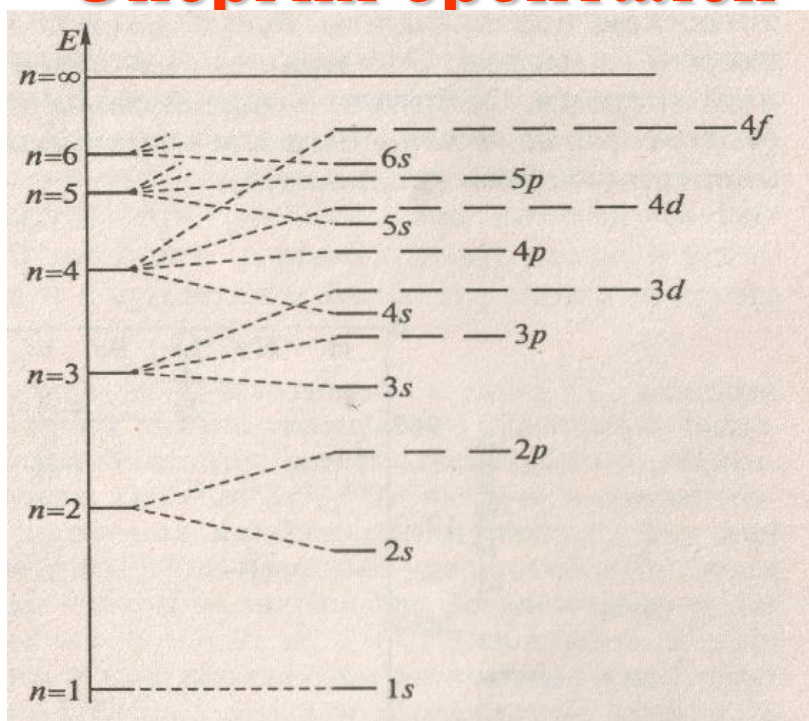


Три p – орбитали



Пять d – орбиталей

Энергия орбиталей



$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5p < 6s < 4f < 5d$

