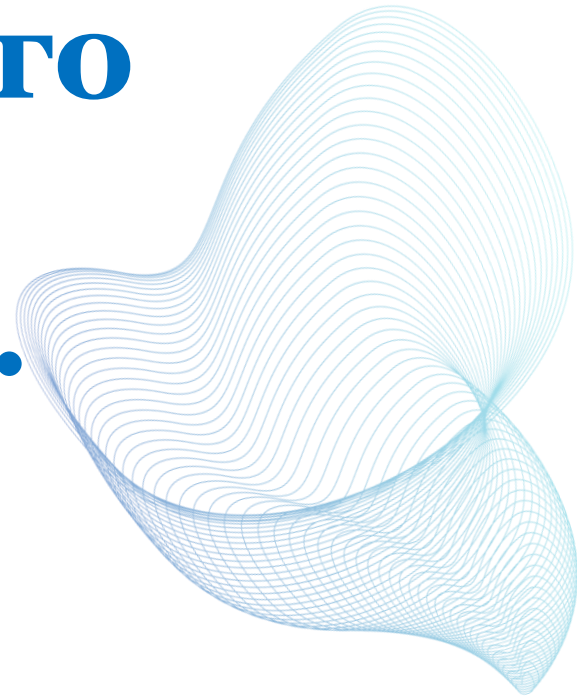


КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

Квантовые числа и Термы атомов. Термы основного состояния. Термы двухатомных молекул.

9 лекция

PhD Кеңес Қ.М.

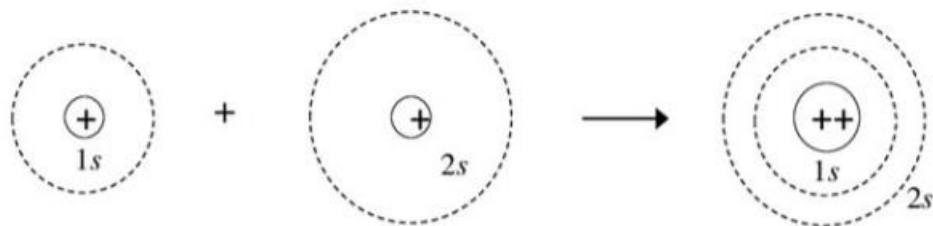


Приближение

Одной из главных проблем локального подхода к построению структурной модели атома является **установление явного вида одноэлектронных орбиталей**, описывающих отдельные электроны атома.



Использование системы стационарных состояний атома водорода (одноэлектронного атома) в качестве модели **многоэлектронного** атома



Модель является весьма грубой:

полное пренебрежение взаимодействиями электронов друг с другом (электромагнитные и квантовые)

С другой стороны, данная модель позволяет полностью перенести на многоэлектронный атом все характеристики атома водорода:

наблюдаемые электрона, такие как энергия E , модули векторов механических моментов — орбитального $|L|$, спинового $|S|$ и полного $|J|$, и их проекции — L_z, S_z, J_z ;

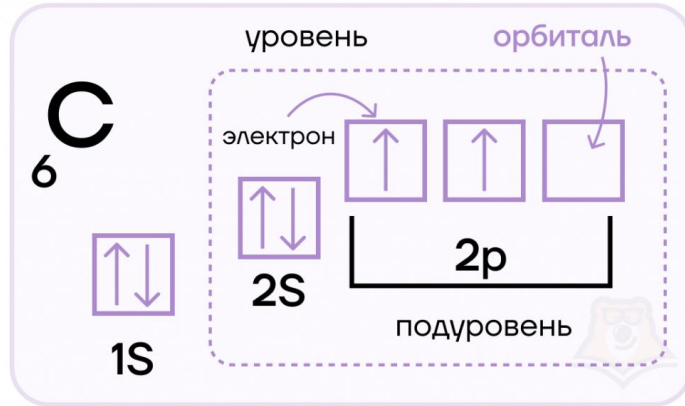
квантовые числа, имеющие тот же смысл, что и в атоме водорода:

$\{n, l, m_l, s, m_s, j, m_j\}$

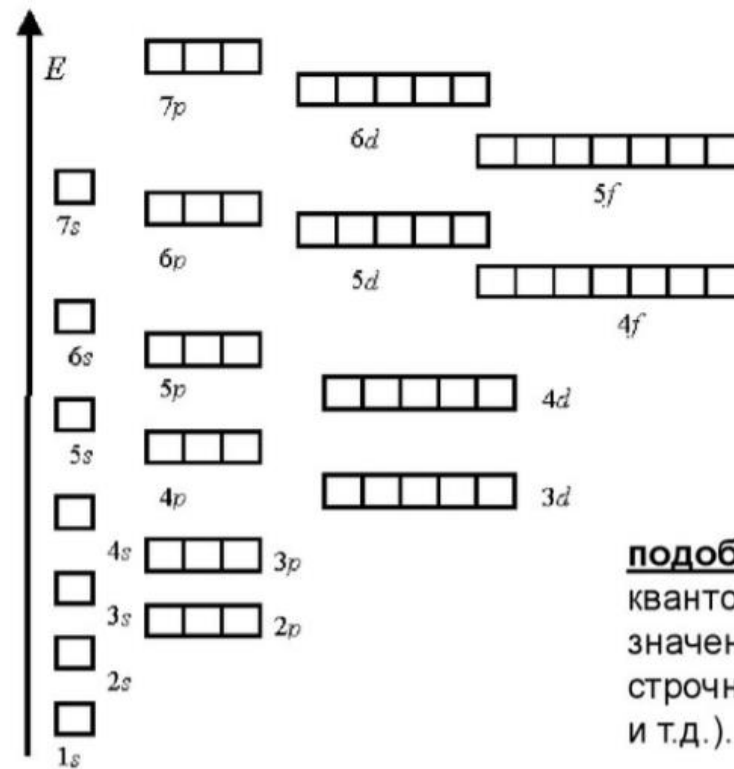
Учет межэлектронных взаимодействий →
введение определенных поправок

Принцип запрета (Паули): В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.

Электронная конфигурация атома



Ядро создает вокруг себя набор виртуальных орбиталей, которые последовательно заселяются электронами в соответствии с принципом запрета Паули



электронная конфигурация атома

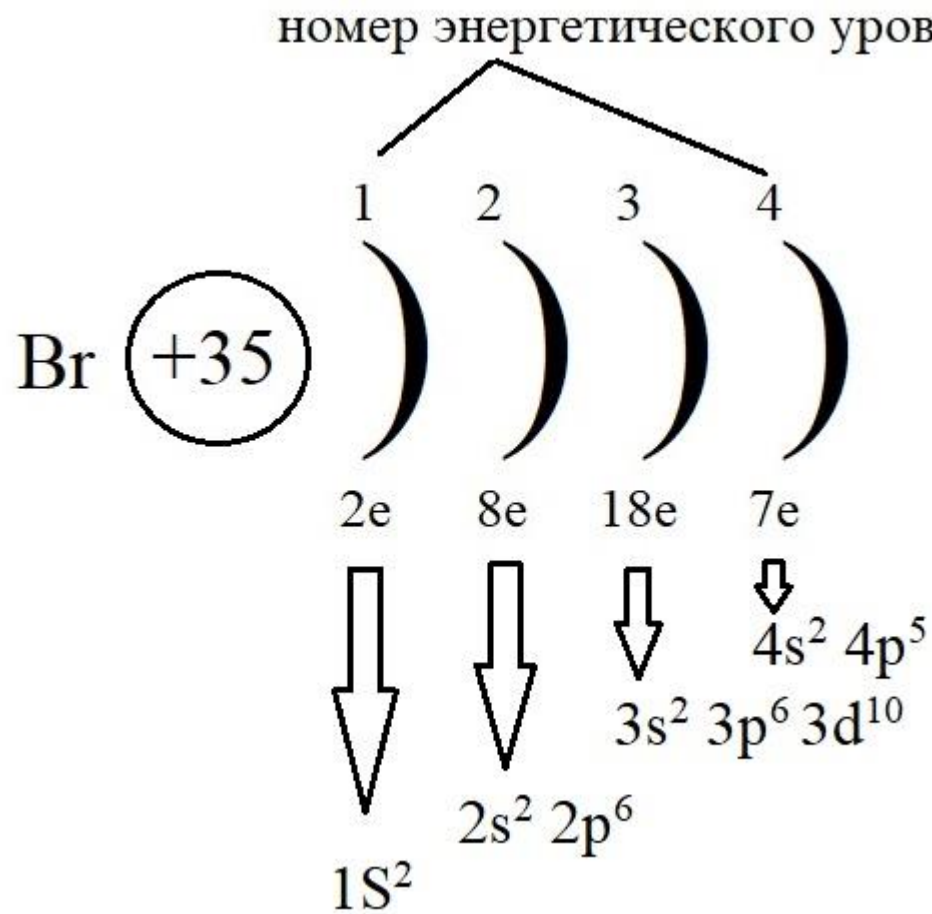
– способ размещения N электронов по орбиталям

слои (оболочки), внутри которых главное квантовое число n поддерживается постоянным (слои обозначаются прописными латинскими буквами К, L, M, N, O, P и т.д.),

подоболочки, внутри которых орбитальное квантовое число имеет одно и то же значение (подоболочки обозначаются строчными латинскими буквами s, p, d, f, g, h и т.д.).

Не следует путать оболочки и подоболочки с энергетическими уровнями.

Параметры оболочки



Оболочки и подоболочки могут быть охарактеризованы двумя важными параметрами:

заселенностью ν (конкретное число электронов в составе)

емкостью ν_{\max} (максимально возможное число электронов)

Емкость **слоя** $\nu_{\max} = 2n^2$

Емкость **подоболочки** $\nu_{\max} = 4l + 2$



Электронная конфигурация описывается электронной формулой

$$\dots (n_i l_i)^{\nu_i} \dots$$

Например, формула атома углерода имеет вид: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

Атомные термы

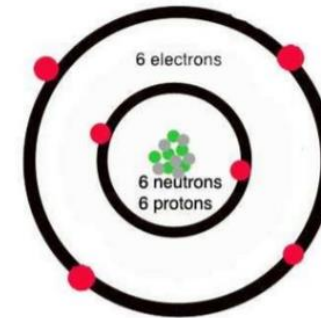
атомные термы

совокупность состояний атома, обладающих одной и той же энергией, т.е. другими словами, *энергетический уровень*.

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.

В результате, энергия атома зависит от величин глобальных механических моментов ($|\mathbf{L}|$, $|\mathbf{S}|$, $|\mathbf{J}|$) или, что то же самое, от значений соответствующих квантовых чисел L , S и J



Атом углерода $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

Из трех ℓ -подоболочек атома две ($1s^2$ и $2s^2$) являются заполненными, а одна ($2p^2$) — незаполненной.

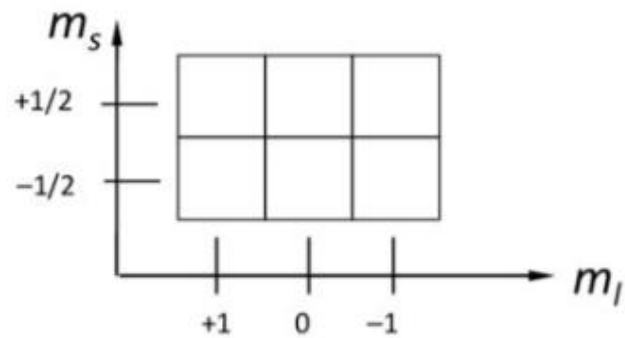
LS-приближение (для лёгких атомов):

$$M_L = \sum (m_l)_i \quad \text{и} \quad M_S = \sum (m_s)_i$$

Для заполненных подболочек: $M_L = 0$ и $M_S = 0$

Расчет

Ненулевой вклад в глобальные механические моменты атома могут вносить только электроны незаполненной подоболочки **2p**.



каждый электрон может находиться в одном из 6 допустимых состояний

принцип запрета Паули

в каждой ячейке-состоянии расположено не более 1 электрона!

Общее число таких конфигураций

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} = C_6^2 = \frac{6 \cdot 5}{1 \cdot 2} = 15$$

Расчет

Для каждого случая легко рассчитать сумму магнитных чисел обоих видов.

$M_L \backslash M_S$	+2	+1	0	-1	-2
+1		••	••	••	
0	••	••	••	••	••
-1		••	••	••	

$L=2$	$S=0$	$M_S \backslash M_L$	+2	+1	0	-1	-2
		0					
$L=0$	$S=0$	$M_S \backslash M_L$	0				
		0					

		$(2L+1)$		
$M_S \backslash M_L$	+1	0	-1	
+1				} $(2S+1)$
0				
-1				

$L=1 \quad S=1$

1 терм $L=2$ $S=0$	2 Терм $L=1 \quad S=1$			3 терм $L=0$ $S=0$
(+2,0)				
(+1,0)	(+1,+1)	(+1,0)	(+1,-1)	
(0,0)	(0,+1)	(0,0)	(0,-1)	(0,0)
(-1,0)	(-1,+1)	(-1,0)	(-1,-1)	
(-2,0)				

5 состояний 9 состояний 1 состояние

15 состояний, возможных для атома углерода

Конфигурация (p^2) \Rightarrow Термы $\left\{ \begin{array}{l} (L,S) = (2,0) \Rightarrow {}^1D \\ (L,S) = (1,1) \Rightarrow {}^3P \\ (L,S) = (0,0) \Rightarrow {}^1S \end{array} \right.$

Номенклатура термов

Номенклатура термов в первую очередь учитывает эти два признака:

во-первых, величину орбитального момента импульса

во-вторых, величину спинового момента импульса

По величине суммарного L термы называются:

Число L : 0 1 2 3 4 5 ...

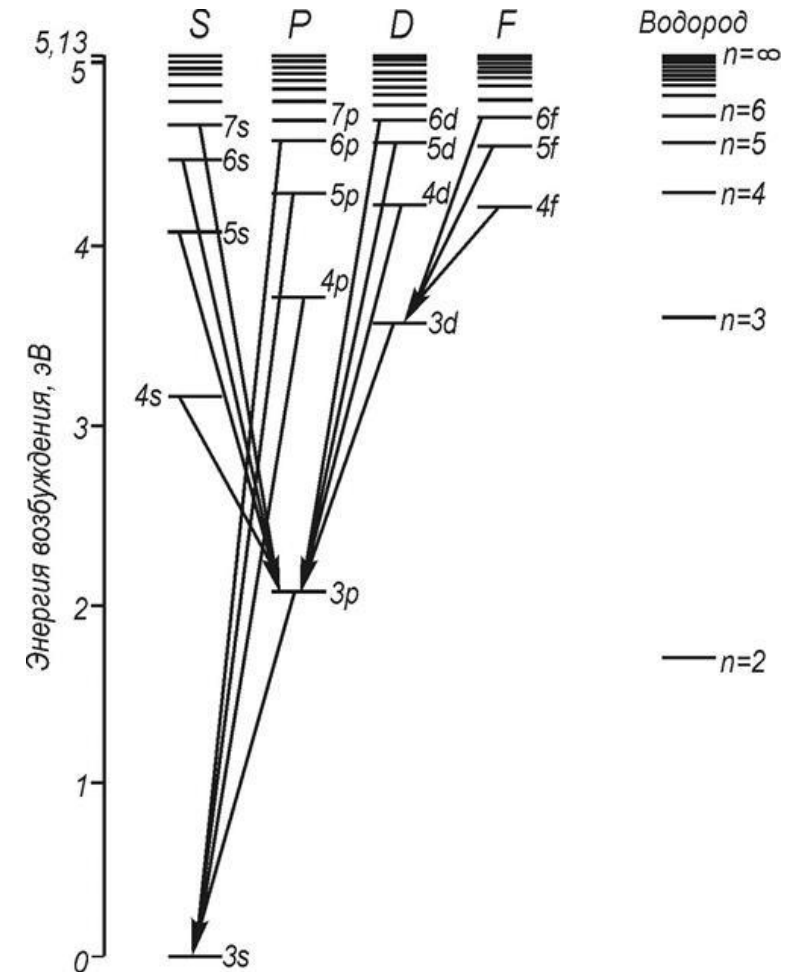
Терм: ***S P D F G H ...***

По величине суммарного спина S вводится мультиплетность, равная $2S+1$

<i>Число S:</i>	1/2	1	3/2	2	5/2	...
<i>Мультиплетность $2S+1$</i>	2	3	4	5	6	...
<i>Наименование</i>	(дублет)	(триплет)	(квартет)	(квинтет)	(секстет)	...

Результирующий символ
атомного терма

$2S+1$ ***L***



Спин-орбитальное взаимодействие

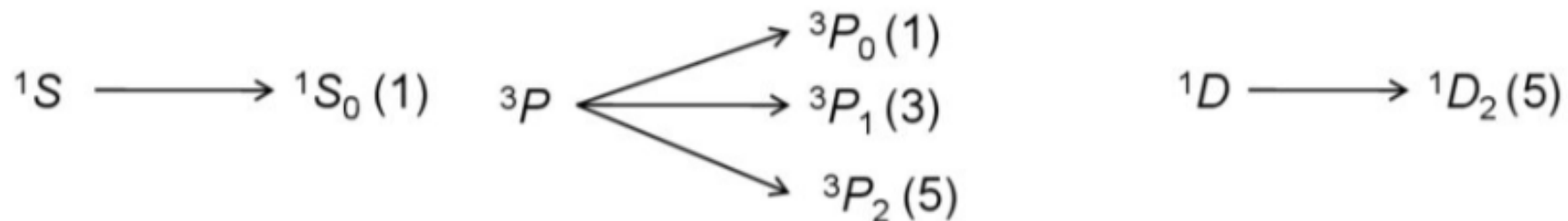
Полная энергия атома будет зависеть от их взаимной ориентации векторов **L** и **S**

Полный механический момент J

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

Для атома углерода

- 1) терм 1S : $L = 0$ $S = 0$, $J = 0$
- 2) терм 3P : $L = 1$ $S = 1$, $J = 1 + 1 = 2$, $J = 1 + 0 = 1$, и $J = 1 - 1 = 0$
- 3) терм 1D : $L = 2$ $S = 0$, $J = 2 + 0 = 2$



Спектральный терм

Спектральный терм - состояние атома, молекулы или иона, в котором определены их полный орбитальный момент и мультиплетность. Иногда под словом терм понимают собственно энергию данного уровня. Переходы между термами определяют спектры испускания и поглощения электромагнитного излучения.

Термы атома принято обозначать заглавными буквами S, P, D, F и далее по алфавиту, пропуская букву J, соответствующими значению квантового числа орбитального углового момента $L=0, 1, 2, 3$ и т. д. Первые четыре буквы происходят от классификации спектральных линий конца XIX в. («sharp», «principal», «diffuse», а в 1907 добавилась ещё «fundamental»). Квантовое число полного углового момента J даётся индексом справа внизу. Малой цифрой вверху слева обозначается кратность (мультиплетность) терма, равная $2S+1$, где S — полный спин электронов. Например, символы ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ обозначают уровни дублета с $L=1$, $S=1/2$ и $J=1/2, 3/2$. Иногда (как правило, для одноэлектронных атомов и ионов) впереди символа терма указывают главное квантовое число (например, $2^2S_{1/2}$).

Комбинационный принцип Ритца

Комбинационный принцип Ритца — это эмпирическое правило, предложенное швейцарским физиком Вальтером Ритцем в 1908 году. Этот принцип объясняет закономерности в спектрах атомов и молекул и играет важную роль в спектроскопии.

Согласно этому принципу, частоты спектральных линий могут быть выражены как разности между двумя термами (энергетическими уровнями) атома или молекулы. Если у нас есть два энергетических уровня E_i и E_j , то частота ν излучения или поглощения, соответствующая переходу между этими уровнями, определяется разностью их энергий:

$$h\nu = |E_i - E_j|$$

В терминах термов (часто обозначаемых как T_i и T_j), которые связаны с энергией уровня, это правило можно записать так:

$$\tilde{\nu} = T_i - T_j$$

где:

- $\tilde{\nu}$ — волновое число (обратная длина волны),
- T_i и T_j — термы, связанные с соответствующими уровнями энергии.