Обмінна взаємодія

Рівняння Шр. не враховує існування спіну. Якщо б ми розглянемо систему з двох частинок, то

$$\Phi(x_1, x_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\,\varphi(m_{s1}, m_{s2})$$

р-ня Шр. визначає лише $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ залишаючи $\varphi(m_{s1}, m_{s2})$ довільною. Проте існує своєрідна залежність енергії системи від повного спіна, яка виникає через нерозрізненість частинок. Розв'язавши р-ня Шр можна отримати ряд рівнів енергії, кожному з яких відповідає певна симетрична або антисиметрична хв. ф-я $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$.

$$(E_1^{(s)}, E_2^{(s)} \dots), \quad (E_1^{(a)}, E_2^{(a)} \dots)$$

Для ферміонів $\Phi(x_1, x_2)$ – антисиметрична =>

а) $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ – сим, $\varphi(m_{s1}, m_{s2})$ – антисим

б) $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ – антисим, $\varphi(m_{s1}, m_{s2})$ – сим.

$m_{s1} = \pm\frac{1}{2}$; $m_{s2} = \pm\frac{1}{2}$ якщо $m_{s1} = m_{s2} = \pm\frac{1}{2}$ – проекції мають один знак, спіни паралельні, ~~$m_s = \pm 1$~~, $S = 1$. ($m_s = -1, 0, 1$) $\varphi(m_{s1}, m_{s2})$ – симетрична

Якщо спіни антипаралельні => $S = 0$, $\varphi(m_{s1}, m_{s2})$ – антисиметрична.

Тобто, різним значенням повного спіну відповідають різні за симетрією $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$, а отже і різні ~~набори~~ набори значень енергії. або $E = f(S)$ => можна говорити про своєрідну взаємодію частинок, яка приводить до цієї залежності – наз. обмінна вз-я. Це суто квант. ефект, який повністю зникає, як і спін при переході до клас. механіки

Ɐ два ферміони, між якими існує вз-я, не зв'язана зі взаємодією спінів (напр., електрична) – $\hat{V}(r_{12})$

Якщо взаємодія слабка, то згідно з теорією збурень поправка до енергії в першому порядку $\Delta E^{(1)} = \langle V \rangle = \int \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle$

$r_1 X_1 \equiv 1$, $r_2 X_2 \equiv 2$ - позначимо тільки "-"

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_1(1)\Psi_2(2) \pm \Psi_1(2)\Psi_2(1)\right]$$

"±" в залежності від симетрії спінової.

$$\Delta E^{(1)} = \frac{1}{2}\iint \left[\Psi_1^*(1)\Psi_2^*(2) \pm \Psi_1^*(2)\Psi_2^*(1)\right] \hat{V} \left[\Psi_1(1)\Psi_2(2) \pm \Psi_1(2)\Psi_2(1)\right] d\tau_1 d\tau_2 =$$

через тотожність

$$= \frac{1}{2}\left\{ \iint \left[\Psi_1^*(1)\Psi_2^*(2)\hat{V}\Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_1^*(2)\Psi_2^*(1)\hat{V}\Psi_1(2)\Psi_2(1)\right] d\tau_1 d\tau_2 \pm \right.$$

$$\left. \pm \iint \left[\Psi_1^*(2)\Psi_2^*(1)\hat{V}\Psi_1(1)\Psi_2(2) \pm \Psi_1^*(1)\Psi_2^*(2)\hat{V}\Psi_1(2)\Psi_2(1)\right] d\tau_1 d\tau_2 \right\} =$$

$$= \iint \Psi_1^*(1)\Psi_2^*(2)\hat{V}\Psi_1(1)\Psi_2(2)\, d\tau_1 d\tau_2 \pm \iint \Psi_1^*(2)\Psi_2^*(1)\hat{V}\Psi_1(1)\Psi_2(2)\, d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= Q \pm A$$

Q має клас. аналог, це звичайна енергія вз-ї (напр, кулонівської) 1-го ел-на у стані ρ_1 з другим ел-ном, що знах в стані ρ_2.
Знак A залежить від сумарного спіну, хоча $\hat{V}$ на спін не діє.
Зазвичай $Q>0$, $A>0$, тому

$$\underset{\substack{\text{парастан}\\ \text{антисим}}}{\underset{S=0}{Q+A}} > \underset{\substack{\text{ортостан}\\ \text{симетр}}}{\underset{S=1}{Q-A}}$$

$\uparrow\downarrow$ / $\uparrow\uparrow$ - феромагнетизм

Якщо $A<0$, то $\uparrow\uparrow$ / $\uparrow\downarrow$ - антиферомагнетизм (E синглетного стану $<$ E триплетного)

<u>Стани електронів у багатоелектронному атомі</u>

Стани електронів у атомі з порядковим номером Z можна знайти з

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_Z) = E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2\ldots\vec{r}_Z)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_{i=1}^{Z}\Delta_i - \underbrace{\sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}}_{\substack{\text{енергія кулон вз-ї}\\ i\text{-го ел-ну з ядром}}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z}\sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{\text{міжелектронна вз-я}}$$

точний розв'язок вже при $Z>1$ отримати неможливо

В той же час, для стац. центр-симетр. поля (ЦСП):

а) $[\hat{H},\hat{L}^2]=0$, $[\hat{H},\hat{L}_z]=0 \Rightarrow L^2, L_z$ зберігаються (як і парність стану) стан описуються кв. числами l та m

б) ~~зберігається парність~~ $\Psi(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$

з) $E=E(n,l)$ (в кулон. полі $E=E(n)$)

Виявляється, що модель ЦСП можна застосувати і до опису системи електронів у атомі. Для цього в нульовому наближенні можна розглядати атом як систему невзаємодіючих електронів, які рухаються у деякому ЦСП.

Електрони незалежні $\Rightarrow$ кожен з них описується власною одноелектронною ф-єю $\Psi_k = \Psi_k(r_k)$, яка задовільняє р-ню

~~$\hat{H}_k + V_k [\hat{H}_k + V_k(\vec{r}_1\ldots\vec{r}_Z)]\Psi_k(r_k)$~~

$$\hat{H}_k\Psi_k(r_k) = [\hat{H}_k + V_k]\Psi_k(r_k) = E_k\Psi_k(r_k)$$

де $\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_k}$

V_k - описує вз-ю k-го ел-на зі всіма іншими

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_k + U_k(r_k) \leftarrow \text{ЦСП}$$

$U_k(r_k)$ — 1) для кожного електрона своє, створюється ядром та іншими ел-ми

2) залежить від стану інших ел-в, які, в свою чергу, залежать від стану даного $\Rightarrow$ поле самоузгоджене

Наприклад, у методі Хартрі

$$(*)\quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_k} + \sum_{j\neq k}\int|\Psi_j(r_j)|^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{jk}}d\tau_j\right]\Psi_k(r_k) = E_k\Psi_k(r_k)$$

1929 П. Дірак "Основні фізичні закони, необхідні для побудови математичної теорії більшої частини фізики та всієї хімії, повністю відомі; складність лише в тому, що точне застосування цих законів призводить до занадто складних рівнянь"

Проте розв'язок такої системи з Z нелінійних інтегро-диференційних р-нь неможливий і тому звичайно використовують метод ітерацій (послідовних наближень)
Початкове наближення $\psi_j(r_j)$ - воднеподібного атому, підставляють в (*) => розраховують $E_i, \{\psi_i(r_i)\}$, $i = \overline{1,Z}$ => знову підставляють...
В методі Хартрі вважається, що ~~[illegible]~~ $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(r_2) \dots$
(не враховується антисиметрія хв. ф-ї)
метод Хартрі - Фока - $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ - у вигляді детермінанта Слетера.
Але повертаємось до атому.... Важливо, що стан кожного ел-на можна описувати одночастинковою хв ф-єю $\psi_{n l m_l m_s}(\vec{r}_k)$, яка визначається одночастинковими квантовими числами
$n, l, m_l, m_s = p$; $\psi_p(x_k) = \psi_{n l, m_l, m_s}(\vec{r}_k)$
Принцип Паулі: в атомі не може існувати двох або більше ел-нів з однаковою четвіркою одноелектронних квантових чисел

ст. 138

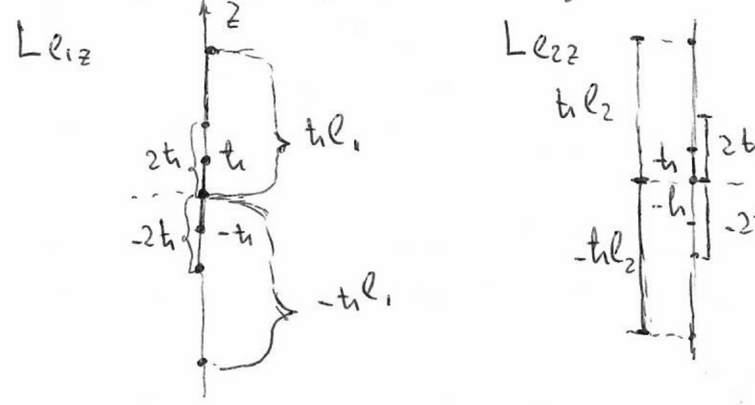
Механічний момент атому
Виходячи з попереднього, ~~кожен з електронів~~ в один і той же момент часу кожен з ел-нів має певне знач. моменту імпульсу та власного мех. моменту: $L^2_{l_k} = \hbar^2 l_k(l_k+1)$; $L_{l_k z} = \hbar m_{l_k}$, $m_{l_k} =$
$L^2_{s_k} = \hbar^2 s_k(s_k+1)$; $L_{s_k, z} = \hbar m_{s_k}$; $m_{s_k} = \pm\frac{1}{2}$
Проте виявляється, що $\hat{L}^2_{l_k}$ та $\hat{L}_{l_k z}$, $\hat{L}^2_{s_k}$; $\hat{L}_{s_k z}$ не комутують з оператором Гамільтона всього атому $[\hat{H}, \hat{L}^2_{l_k}] \neq 0$ ... => не зберігаються
З іншого боку, якщо ввести

оператор повного орб. моменту $\rightarrow \hat{L}_l = \sum_{k=1}^{Z} \hat{L}_{l_k}$; оператор повного спіну $\rightarrow \hat{L}_s = \sum_{k=1}^{Z} \hat{L}_{s_k}$; $\hat{L}_J = \hat{L}_l + \hat{L}_s$ $\leftarrow$ оператор повного моменту

то $[\hat{H}, \hat{L}^2_l] = 0$, $[\hat{H}, \hat{L}^2_s] = 0$; $[\hat{H}, \hat{L}^2_J] = 0$;
$\hat{L}_{l z} = \sum_{k=1}^{Z} \hat{L}_{l_k, z}$; $[\hat{H}, \hat{L}_{l z}] = 0$
=> стан багатоелектронного атому зручно описувати власними значеннями та ф-ями операторів результуючих (повних) моментів
=> необхідно з одноелектронних моментів побудувати повні моменти атому. Почнемо з орбітальних
Х 2 електрони
перший: $L_{l_1} = \hbar\sqrt{l_1(l_1+1)}$; $L_{l_1 z} = \hbar m_{l_1}$, $m_{l_1} = -l_1, -l_1+1 \dots l_1$; $\psi_{l_1 m_{l_1}}$
другий: $L_{l_2} = \hbar\sqrt{l_2(l_2+1)}$; $L_{l_2 z} = \hbar m_{l_2}$; $m_{l_2} = -l_2 \dots l_2$; $\psi_{l_2 m_{l_2}}$
Задача: знайти вл-ні значення $\hat{L}^2_L = (\hat{L}_{l_1} + \hat{L}_{l_2})^2$
$\hat{L}_{L z} = \hat{L}_{l_2 1} + \hat{L}_{l z 2}$

В. $L^2_L = \hbar^2 L(L+1)$; $L_{L z} = \hbar m_L$

Простіше розпочати з $\hat{L}_{Lz}$: Очевидно, що



$$L_{Lz} = \hbar m_{l_1} + \hbar m_{l_2} =$$
$$= \hbar (m_{l_1} + m_{l_2})$$
$$m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

водночас має бути

$$m_L = -L, -L+1, \dots, +L$$

$m_{l_2} \backslash m_{l_1}$	l_1	l_1-1	....	0	....	$-l_1$
l_2	l_1+l_2	l_1+l_2-1	....	l_2		$l_2-l_1 = -(l_1-l_2)$
l_2-1	l_1+l_2-1	l_1+l_2-2		l_2-1		l_2-l_1-1
⋮						
0	l_1			0		$-l_1$
⋮						
$-l_2$	l_1-l_2	l_2-l_2-1		$-l_2$		$-l_1-l_2$

$$|m_{l_1} + m_{l_2}|_{max} = l_1 + l_2 \Rightarrow$$
$$|m_L|_{max} = L_{max} = l_1 + l_2$$

Виберемо з табл. наступні варіанти

$$m_L = l_1+l_2,\ l_1+l_2-1,\ \dots -(l_1+l_2) \Rightarrow$$
$$L = l_1 + l_2$$
$$m_L = (l_1+l_2-1), (l_1+l_2-2) \dots -(l_1+l_2-1) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow L = l_1+l_2-1$$

$$m_L = |l_1-l_2|, |l_1-l_2|-1 \dots -|l_1-l_2| \Rightarrow$$
$$\Rightarrow L = |l_1 - l_2|$$

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

і для кожного зі значень L

$$m_L = +L, L-1 \dots -L$$

$$\hat{L}_L^2 = \hbar^2 L(L+1)$$

$$L_{Lz} = \hbar m_L$$

Щодо хвильової ф-ї, то

$$\Psi_{L, m_L} = \sum_{m_{l_1}, m_{l_2}} C^{L, m_L}_{l_1, m_{l_1}; l_2, m_{l_2}} \Psi_{l_1, m_{l_1}} \cdot \Psi_{l_2 m_{l_2}}$$

коеф. Клебша - Гордона

Альфред Пауль Альберт

6 j -символ при квантово-механічному додаванні 3-х моментів імпул.

$$C^{L, m_L}_{l_1, m_{l_1}; l_2, m_{l_2}} = (-1)^{-l_1+l_2-m_L} \sqrt{(2L+1)} \underbrace{\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_{l_1} & m_{l_2} & -m_L \end{pmatrix}}$$

?? $l_1-l_2+m_L$

3-jm-символи
3-J символи.

3 j-символ або коеф. Вігнера

Юджин

(коеф Рака)

Абсолютно аналогічно можна знайти, що результуючий спін

$$L_S = \hbar\sqrt{S(S+1)} \qquad S = S_1+S_2,\ S_1+S_2-1 \dots |S_1-S_2| =$$
$$= 1, 0$$

Джуліо

$$L_{Sz} = \hbar m_S \qquad m_S = -S, -S+1 \dots S$$
$$m_S = 1, 0, -1$$
$$= 0$$

Повний механічний момент

$$L_J = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad ; \quad J = L+S,\ L+S-1 \dots |L-S|$$

$$L_{J_z} = \hbar m_J \qquad m_J = -J, -J+1, \dots J.$$

$$\Psi_{J,m_J} = \sum_{m_L, m_S} C^{J,m_J}_{L,m_L;S,m_S} \Psi_{L m_L} \Psi_{S m_S}$$

якщо електронів більше ніж два...

тобто, знаючи власні значення та власні ф-ї операторів одноелектронних моментів можна знайти власні значення того чи іншого результуючого моменту.

Загалом, те, що ми записали, справедливо для так званого нормального зв'язку (L-S - зв'язку)

Згадаймо, що як з орбітальним, так і зі спіновим моментами пов'язана наявність магнітних моментів

$$\vec{\mu}_{e_k} = -\frac{e}{2m_0}\vec{L}_{e_k} \quad ; \quad \vec{\mu}_{s_k} = -\frac{e}{m_0}\vec{L}_{s_k}$$

навколо магнітного моменту створюється магнітне поле, $\vec{B} \sim \vec{\mu}_1$

з іншого боку, ~~в~~ магнітне поле взаємодіє з магн. моментом,

$$W = -(\vec{\mu}_2, \vec{B})$$

μ_1 $\quad$ $\mu_2 \odot \vec{B}$ $\qquad W \sim \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2$

Про заповнення оболонки на

тобто ~~взаємодію~~ можна говорити про взаємодії підоболонки

$$W_{e_k,s_k} \ ; \ W_{e_i,e_j} \ ; \ W_{s_i,s_j}$$

Розглядаються 2 основних наближення:

а) $|W_{e_i e_j}|, |W_{s_i,s_j}| \gg |W_{e_k,s_k}| \Rightarrow$ зв'язок Рассела-Саундерса (L-S)

$$\cancel{\vec{M}_J = \sum \vec{M}_{e_i} + \sum \vec{M}_{s_i}} \qquad \vec{L}_J = \sum_{i=1}^{z} \vec{L}_{e_i} + \sum_{i=1}^{z} L_{s_i}$$

справедливо для $Z < 20$

б) $|W_{e_i,s_i}|, |W_{s_i,e_j}| \gg |W_{e_i,e_j}|, |W_{s_i,s_j}| \Rightarrow$ j-j -зв'язок

$$\cancel{\vec{M}_J = \sum_i (\vec{M}_{e_i} + \vec{M}_{s_i})} \qquad \vec{L}_J = \sum_i (\vec{L}_{e_i} + \vec{L}_{s_i})$$

$Z > 60$

Розподіл ел-в по станам з одноелектронними кв числами → на ст. 136

1) n - фіксоване. $\quad l = 0, 1 \dots n-1$

$$\left.\begin{aligned} &m_e = -l, -l+1, \dots l \\ &m_s = -\tfrac{1}{2}; +\tfrac{1}{2} \end{aligned}\right\} \quad N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

Сукупність одночастинкових станів з певним значенням ~~в~~ головного квантового числа **n** і всіма можливими значеннями l, m_e та m_s ~~не~~ утворюють електронну оболонку (шар)

n	1	2	3	4	5	6
познач.	K	L	M	N	O	P
N	2	8	18	32	50	72

г) В наближенні самоузгодженого поля (центрально-симетричного) енергія ел-ну залежить від n та l : $E_k = E_k(n, l)$
При певних значеннях n та l можливі $2(2l+1)$ станів, які ~~...~~ характеризуються однаковою енергією (виродження)
Стани з певними значеннями n та l наз. еквівалентними, електрони в цих станах — еквівалентні ел-ни
Сукупність еквівалентних станів — підоболонка

$$N_{\text{підобол}} = 2(2l+1)$$

$l = 0, 1, 2, 3, \ldots$
   s p d f

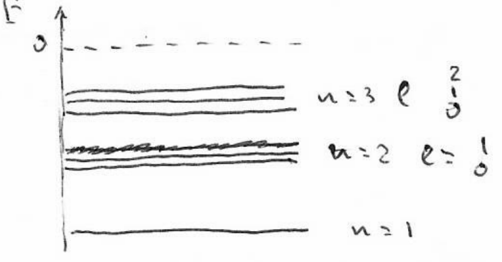
Підоболонки бувають ns , np , nd , nf
$N = 2 \quad 6 \quad 10 \quad 14$

n=1 K-оболонка : $1s^2$

n=2 L-оболонка $\underbrace{2s^2}_{L_1}$ $\underbrace{2p^6}_{L_{2,3}}$ ← два індекси, бо для j-j зв'язку будуть ел-ни з $j = 1/2$ та $j = 3/2$

n=3 M-обол. $\underbrace{3s^2}_{M_1}$ $\underbrace{3p^6}_{M_{2,3}}$ $\underbrace{3d^{10}}_{M_{4,5}}$ n=4 N-обол $\underbrace{4s^2}_{N_1}\underbrace{4p^6}_{N_{2,3}}\underbrace{4d^{10}}_{N_{4,5}}\underbrace{4f^{14}}_{N_{6,7}}$

Si : $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^2$



В нульовому наближенні енергія від'ємна, бо це енергія зв'язку ел-на з ядром.

Міжелектронна ~~взаємодія~~ та спін-орбітальна взаємодії

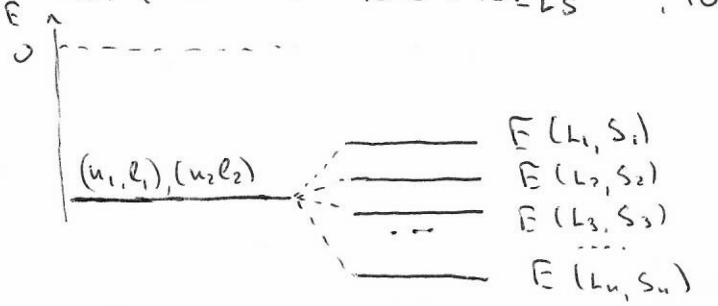
В наближенні СУП (само-узгодженого поля) енергія атому ~~...~~ $E = \sum E_k$. В свою чергу $E_k = E_k(n, l)$ і тому, якщо є система з двох електронів (n_1, l_1) (n_2, l_2) то її енергія буде мати цілком певне значення. З іншого боку, в попередньому параграфі було показано, що ~~при~~ для двох електронів з l_1 та l_2 ~~...~~ $L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1 \ldots |l_1 - l_2|$, $S = 0, 1$, тобто повні орбіт. момент та спін можуть мати різні значення. ~~Але~~ Тобто, в нульовому наближенні має місце виродження по L та S. Воно спостерігається через те, що СУП не повністю враховує міжелектронну вз-ю

$$\hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$ - оператор міжелектронної вз-ї

Якщо вважати, що міжелектронна вз-я мала, то поправку до енергії можна розрахувати як

$$\Delta E = \langle \Psi_{LSm_Lm_S} | \hat{H}_{ee} | \Psi_{LSm_Lm_S} \rangle$$

при цьому доводиться обчислювати звичайний та обмінний кулонівські інтеграли, які залежать і від радіальної частини хв.-ф.-ї $\Rightarrow$ $\Delta E = \Delta E_{LS}$, тобто



Різниця між рівнями енергії з різними L та S значно менша, ніж між рівнями з різними електронними конфігураціями (наборами n та l)

Але навіть врахування міжелектронної взаємодії не повністю знімає виродження, так як для певних L та S $J = L+S, L+S-1 \ldots |L-S|$

З іншого боку, і з орбітальним моментом, і зі спіном зв'язані магнітні моменти $\Rightarrow$ вони взаємодіють між собою

$$W \sim -\vec{\mu}_L \vec{\mu}_S \sim -\vec{L}_S \vec{L}_L$$

Спін-орбітальна вз-я — це вз-я власного магнітного моменту ел-на з магнітним полем, створюваним внаслідок орбітального руху ел-на, тобто ~~вз~~ вз-я власного та орбітального магн. моментів.

$W_{se,i} = a_i \hat{L}_{e_i} \hat{L}_{s_i}$ — оператор спін-орбітальної вз-ї для одного ел-на

$$\hat{W}_{SL} = \sum_{i=1}^{Z} W_{se,i} \approx A \hat{L}_L \cdot \hat{L}_S \text{ — для атома}$$

Тоді врахувати цю вз-ю можна як поправку до енергії

$$\Delta E_J = \langle \Psi_{LSJm_J} | \hat{W}_{SL} | \Psi_{LSJm_J} \rangle$$

Виявляється, що

$$\Delta E_J = \frac{1}{2} \underset{\uparrow}{A(L,S)} \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right]$$

стала спін-орбітальної вз-ї, залежить від L та S

тобто врахування спін-орбітальної вз-ї призводить до зняття виродження по квантовому числу J.

Енергетичні підрівні, яким відповідають різні значення J, називаються компонентами мультиплету

Розщеплення по енергії компонент мультиплету наз мультиплетним (або тонким)

Структура рівнів з врахуванням тонкого розщеплення — тонка структура

Розщеплення між сусідніми компонентами тонкої структури

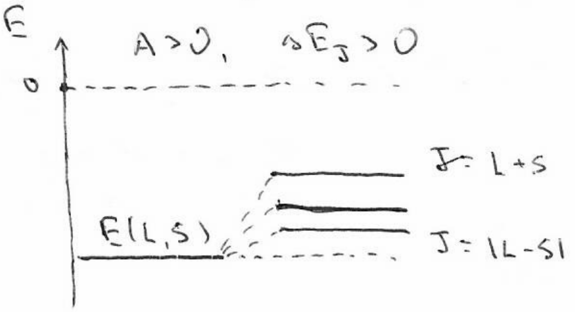
$$\Delta E_J - \Delta E_{J-1} = \Delta E_{J,J-1} = \frac{1}{2}A\left[J^2 + J - J(J-1)\right] = \frac{1}{2}A\left[J^2+J-J^2+J\right]$$

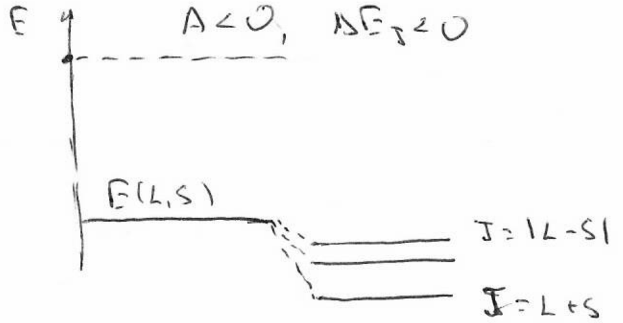
$\boxed{\Delta E_{J,J-1} = A\cdot J}$ – правило інтервалів Ланде: чим більше J, тим суттєвіша різниця енергій сусідніх компоненті тонкої структури

$A = A(L,S)$ та від заповненості ел-оболонки:
якщо $n \le \frac{N}{2}$ (~~ел~~ ел. оболонка заповнена не більше ніж на половину)

то $A > 0$ (нормальний мультиплет)

$n > \frac{N}{2}$; $A<0$ (обернений мультиплет)





$\Delta E_{LS} >> \Delta E_J$ – для легких атомів

$\Delta E_{LS} \sim Z^2$
$\Delta E_J \sim Z^4$

не дивлячись на індекси ΔE_{LS} характеризує ел-елктну вз-ю, а ΔE_J – спін-орбітальну.

Для легких елементів спін-орбітальна вз-я мала, але зі збільшення порядкового номеру вона зростає і вже при $Z>50$ відіграє основну роль

Терми. Правило Хунда ← Фрідріх, німець.

Як ми побачили, енергія атому залежить не лише від електронної конфігурації (набору одноелектронних кв. чисел у електронів), але й від L, S та J.

Терм – рівень енергії атома з певними значеннями L, S та J.

Позначення $^{2S+1}(L)_J$

L	0	1	2	3	4	5
(L)	S	P	D	F	G	H

$2S+1 = æ$ – мультиплетність терму.

Пр. $np^1 n'd^1$ – побудувати всі можливі терми

$p: l_1 = 1,\ s_1 = \frac{1}{2}$ $\qquad L = 3, 2, 1$ (F, D, P)

$d: l_2 = 2,\ s_2 = \frac{1}{2}$ $\qquad S = 1, 0$ ($æ = 3, 1$)

~~L=3~~ $L=3 \quad S=1 \quad J = 4, 3, 2 \quad {}^3F_4,\ {}^3F_3,\ {}^3F_2$

$L=3 \quad S=0 \quad J=3 \quad {}^1F_3$

$L=2,\ S=1 \qquad J=3,2,1 \qquad {}^3D_3,\ {}^3D_2,\ {}^3D_1$

$L=2,\ S=0 \qquad J=2 \qquad {}^1D_2$

$L=1\ \ S=1 \qquad J=2,1,0 \qquad {}^3P_2;\ {}^3P_1,\ {}^3P_0$

$L=1\ \ S=0 \qquad J=1 \qquad {}^1P_1$

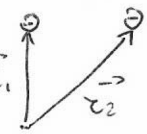
на екзамен - ~~еквівалентні~~ терми еквівалентних ел. в np^2, nd^2

Енергетичне розташування термів, які відповідають одній конфігурації задається правилом Хунда. Почнемо - правило дозволяє визначити терм з мінімальною енергією:

1) мін енергія у терму, у якого найбільший спін S ~~та найбільш~~

цю вимогу можна проілюструвати наступним чином:

* два ел-ни; можливі стани з $S=0$ та $S=1$.



$$\Phi(\vec r_1,\vec r_2)=\frac{1}{\sqrt2}\left[\psi_1(\vec r_1)\psi_2(\vec r_2)\pm\psi_1(\vec r_2)\psi_2(\vec r_1)\right] \quad \begin{matrix} + & S=0 \\ - & S=1 \end{matrix}$$

якщо зближуємо ел-ни, $\vec r_1\to\vec r_2$ $\quad \psi_1(\vec r_1)\to\psi_1(\vec r_2)$, $\psi_2(\vec r_1)\to\psi_2(\vec r_2)$

$\Rightarrow$ при $S=0$ $\ \Phi(\vec r_1,\vec r_2)\to const$

$S=1$ $\ \Phi(\vec r_1,\vec r_2)\to 0$ $\quad \Rightarrow$ ймовірність $|const|^2$, 0

в свою чергу, якщо $|\Phi(\vec r_1,\vec r_2)|\to 0$, то частинки відштовхуються, ~~...~~ у стані з більшим спіном частинки в середньому знаходяться на більшій відстані, їх електростатична вз-я менша (а вона ж додатня) $\Rightarrow$ енергія відповідного терму менша.

$np^1 n'd^1$ $\Rightarrow$ залишаються лише триплетні терми ${}^3F_{4,3,2}$; ${}^3D_{3,2,1}$, ${}^3P_{2,1,0}$

2). при даному S максимальним має бути L

$\Rightarrow$ ~~${}^3F$~~ ${}^3F_{4,3,2}$

3). якщо підоболонка заповнена не більше, ніж на половину $\Rightarrow J=|L-S|$

більше $\quad J=L+S$

- згадаємо спін-орбітальну вз-ю

$np^1 n'd^1 \quad n\le\frac{N}{2}$; $\ S=1,\ L=3 \quad J=2 \Rightarrow {}^3F_2$

Пр $\ Ti\ \ 3d^2 4s^2$

m_l	2	1	0	-1	-2
m_s	↑	↑			

$\Rightarrow S=1\ \ L=3\ \ {}^3F_2$

$Co\ \ 3d^7 4s^2$

m_l	2	1	0	-1	-2
m_s	↓↑	↓↑	↑	↑	↑

$S=\frac{3}{2}\quad L=3\quad J=\frac{9}{2}\quad {}^4F_{9/2}$

правила справедливі для L-S-зв'язку (слабкої спін-орбітальної вз-ї)

Магнітний момент атома

Повний орбітальний момент атома $L_L \Rightarrow \hat{L}_L^2, \hat{L}_{Lz}$; $L_L = \hbar\sqrt{L(L+1)}$

— // — магнітний момент $\hat{\mu}_L = -\frac{e}{2m_0}\hat{L}_L$; $\mu_L = \frac{e}{2m_0}\hbar\sqrt{L(L+1)}$

Повний власний момент атома $L_S \Rightarrow \hat{L}_S^2$; $\hat{L}_{Sz}$; $L_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}$

— // — магнітний момент $\hat{\mu}_S = -\frac{e}{m_0}\hat{L}_S$; $\mu_S = f\frac{e}{m_0}\hbar\sqrt{S(S+1)}$

Повний механічний момент $\hat{L}_J = \hat{L}_L + \hat{L}_S$; $L_J = \hbar\sqrt{J(J+1)}$

Магнітний момент $\hat{\mu}_J = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S = -\frac{e}{2m_0}(\hat{L}_L + 2\cdot\hat{L}_S)$

але $\hat{\mu}_J \neq -\frac{e}{2m_0}\hat{L}_J$; $\cancel{\mu_J \neq -\frac{e}{2m_0}(L_L + L_S)}$

тому в загальному випадку мусимо записати

$$\hat{\mu}_J = -\frac{e}{2m_0}\hat{G}\hat{L}_J \quad , \hat{G} \text{ – деякий оператор}$$

$$\hat{G}\hat{L}_J = \hat{L}_L + 2\hat{L}_S = \hat{L}_J + \hat{L}_S \qquad | \times \hat{L}_J$$

$$G\hat{L}_J^2 = L_J^2 + \hat{L}_S\hat{L}_J$$

$$\hat{G} = 1 + \frac{\hat{L}_S\hat{L}_J}{L_J^2}$$

$\hat{L}_S$, $\hat{L}_L$ та $\hat{L}_J$ – комутують один з одним.

використаємо співвідношення $\hat{L}_L = \hat{L}_J - \hat{L}_S$ і піднесемо його до квадрату

$$\hat{L}_L^2 = \hat{L}_J^2 - 2\hat{L}_J\hat{L}_S + \hat{L}_S^2 \Rightarrow \hat{L}_J\hat{L}_S = \hat{L}_S\hat{L}_J = \frac{1}{2}(\hat{L}_J^2 - \hat{L}_L^2 + \hat{L}_S^2)$$

$$\Rightarrow \hat{G} = 1 + \frac{\hat{L}_J^2 - \hat{L}_L^2 + \hat{L}_S^2}{2\hat{L}_J^2} \Rightarrow [\hat{G}, \hat{L}_J] = 0$$, мають спільну систему власних ф-й

його власні значення, очевидно

8.4

$$G = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = g_J \text{ – множник Ланде}$$

тобто, в тому стані, де виміри L_J дадуть без дисперсії $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ виміри μ_J дозволять отримати значення $\boxed{\mu_J = -\frac{e\hbar}{2m_0}g_J\sqrt{J(J+1)}}$

аналогічно $\hat{\mu}_{Jz} = -\frac{e}{2m_0}\hat{G}\hat{L}_{Jz}$, $\boxed{\mu_{Jz} = -\frac{e\hbar}{2m}g_J m_J}$

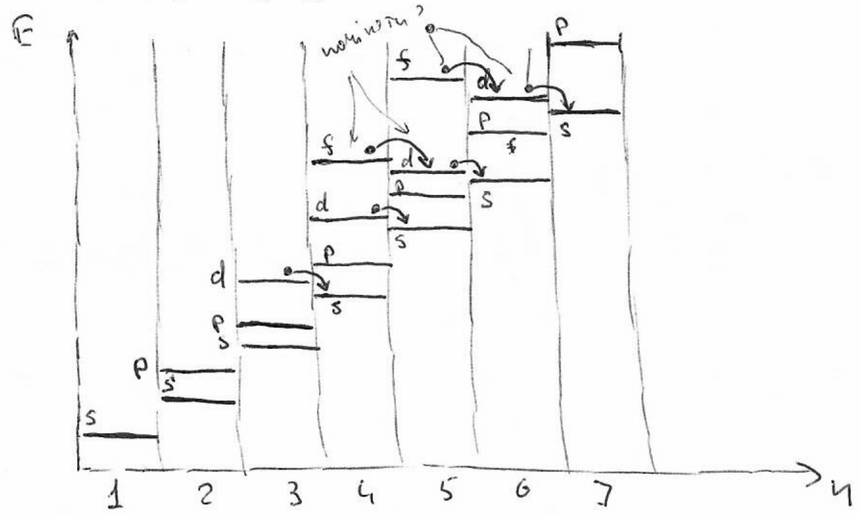
Періодична система елементів

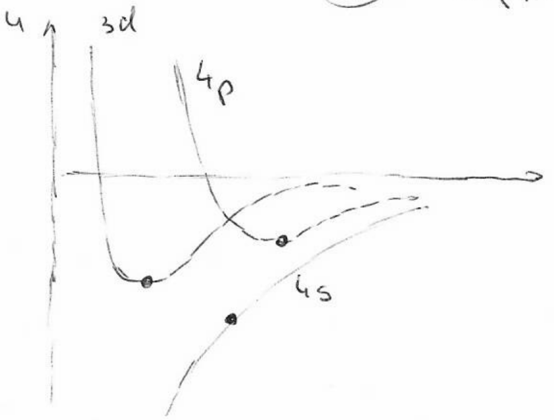
У центрально-симетричному полі $E = E(n, l)$ (від n, та l залежить енергія)

Стійкі стани – стани з мінімальною енергією. Тому при збільшенні к-ті електронів $(Z \to Z+1)$ послідовно заповнюються оболонки.

Правила Клечковського
1). Заповнення ел. оболонок відбувається в порядку ~~зрос~~ зростання суми $(n+l)$
2). За умови сталої величини суми заповнення відбувається в порядку зростання числа n

$$U_{еф} = -\frac{const}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_0 r^2} l(l+1)$$ відцентрова енергія





Для d- та s-електронів відцентрова енергія суттєво збільшує повний потенціал, область локалізації d-ел.в у порівнянні з p зсунута до ядра, а f-ел.в, - порівняно з d.

n+l: 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5

1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p -

можуть бути відхил. в порядку заповнення

5, 6, 6, 6, 7, 7

- 5s - 4d - 5p - 6s - ~~5f~~ 4f - 5d - 6p -

7, 8, 8

- 7s - 5f - 6d - 7p

1s - I період
2s 2p - II період
3s 3p - III період
4s 3d 4p - IV період $\quad 4s^2 3d^1 \ldots 4s^2 3d^{10}$ - проміжна група заліза.

Відхилення
$^{22}Ti - 3d^2 4s^2$
$^{23}V - 3d^3 4s^2$
$^{24}Cr - 3d^5 4s^1$
$^{25}Mn - 3d^5 4s^2$

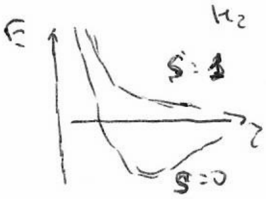
5s 4d 5p - V період $\quad$ 4d - проміжна група паладію
6s 4f 5d 6p - VI період $\quad$ 4f - лантаноїди ~~5d~~ ~~Ba~~ $\quad$ 5d - проміжна група платини

$^{56}Ba - 6s^2$
$^{57}La - 6s^2 5d^1$
церій → $^{58}Ce - 6s^2 - 5d^1 4f^1$
празеодим $^{59}Pr - 6s^2 5d^0 4f^3$
...
$d^0 \leftrightarrow d^1$ багато переходів
лютецій $^{71}Lu - 6s^2 5d^1 4f^{14}$

7s 5f 6d 7p - VII період, актиноїди, проміжна група

Валентність – властивість, завдяки якій атоми вступають у хімічну вз-ю.

Ця властивість зумовлена спінами атомів: при поєднанні атомів основному стану, як правило, відповідає той, при якому спіни намагаються скомпенсуватися. Як х-ку зручно використовувати подвоєний спін $V = 2S$



1 група $ns^1 \Rightarrow S = 1/2$; $V = 1$, збуджений стан далеко

2 група $s^2 \Rightarrow S = 0$; $V = 0$ - не вступають у сполуки в основному стані

але є збуджений s^1p^1 $S = 1$; $V = 2$ - основна валентність

Властивість виявляти нижчу валентність зростає при Z ↗ – для всіх груп

3 група основний стан s^2p^1 $S = \frac{1}{2}$; $V = 1$

збуджений s^1p^2 $S = \frac{3}{2}$ $V = 3$

Z мале (Al, B) $V = 3$

інші → Tl – $V = 1,3$ (Tl - тгруп біл.

4 група s^2p^2 $S = 1$ $V = 2$

збуджений s^1p^3 $S = 2$ $V = 4$

5 група s^2p^3 $S = 3/2$ $V = 3$

ел-н збуджується тільки в наступну оболонку

$ns^1p^3n's^{*1}$ $S = \frac{5}{2}$ $V = 5$

(азот NH_3 - $V_N = 3$; HNO_3 - $V_N = 5$)

6 група s^2p^4 $S = 1$, $V = 2$

~~ns^2p^4~~ $ns^2p^3n's^1$ $S = 2$ $V = 4$

$sp^3s^1p^1$ $S = 3$ $V = 6$

кисень – тільки $V = 2$

сірка H_2S (2) ; SO_2 (4) SO_3 (6)

7 група s^2p^5 $S = 1/2$ $V = 1$

$s^2p^4s^1$ $S = 3/2$ $V = 3$

$s^2p^3s^1p^1$ $S = 5/2$ $V = 5$

$s^1p^3s^1p^2$ $S = 7/2$ $V = 7$

Cl : HCl (1), $HClO_2$ (3) $HClO_3$ (5), $HClO_4$ (7)

Для елементів головних груп валентність змінюється з кроком 2 (~~а~~ спін - крок 1)

Проміжні групи

d-ел-ни глибокі, слабко взаємодіють з іншими атомами

d-ел-ни менш глибокі

група заліза $\lrcorner$ ${}^{21}Sc$ ($3d^1$) ... $4s^2$ ($4s^1$) ${}^{29}Cu$ | ${}^{30}Zn$ ($3d^{10}$)

для групи Pd та Pt ~~та~~ більш активна валентність :-)

може бути збуджено d-ел-в, тоді зміна валентності з кроком 1

Рідкоземельні елементи – незаповнена f-підоболонка
але f-ел-ни це глибинні ніж d, не беруть участь у
формуванні зв'язків, валентність визначається лише s та p-ел-ми
При збудженні можливі переходи $f \to s, p$, зміна
валентності на 1, але це не часті процеси.