

# Багатоелектронні атоми

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

# Рівняння Хартрі-Фока

$$\hat{h}(1)\varphi_i(1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j - \hat{K}_j] \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1),$$

$$\varphi_i \in \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\}$$

Оператор кулонівської та обмінної взаємодії:

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_i(1),$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_j(1),$$

де  $d\mathcal{V} = dVd\sigma = dx dy dz d\sigma$ .

# Рівняння Хартрі-Фока

Для Гелію

$$\frac{\hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1),}{\hat{h}(1)\varphi_2(1) + \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1)},$$

Якщо оболонки замкнені (RHF), то  $\varphi_1 = \phi\alpha$ ,  $\varphi_2 = \phi\beta$ , орбітальна енергія  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$  то рівняння приймуть одинаковий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2 \phi(1) &= \varepsilon\phi(1), \\ \hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2 \phi(1) &= \varepsilon\phi(1). \end{aligned}$$

Нема сенсу розв'язувати двічі одне і те ж саме!

# Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\varphi_1(1) + & \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\varphi_2(1) + & \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)\varphi_3(1) + & \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_3 \varphi_3(1). \end{aligned}$$

# Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію

$$\begin{aligned} & \hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_1 \varphi_1(1), \\ \hline & \hat{h}(1)\varphi_2(1) + \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) - \int \frac{\varphi_3^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) \right) = \varepsilon_2 \varphi_2(1), \\ \hline & \hat{h}(1)\varphi_3(1) + \left( \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_1^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_1(1) \right) + \\ & + \left( \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_3(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_3(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2 \varphi_2(1) \right) = \varepsilon_3 \varphi_3(1). \end{aligned}$$

# Рівняння Хартрі-Фока

Для Літію (РОНФ)

$$\varphi_1 = \phi_0\alpha, \varphi_2 = \phi_0\beta, \varphi_3 = \phi_1\alpha$$

$$\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \\ + \left( \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \varepsilon_0\phi_0(1),$$

---


$$\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) = \varepsilon_0\phi_0(1),$$


---

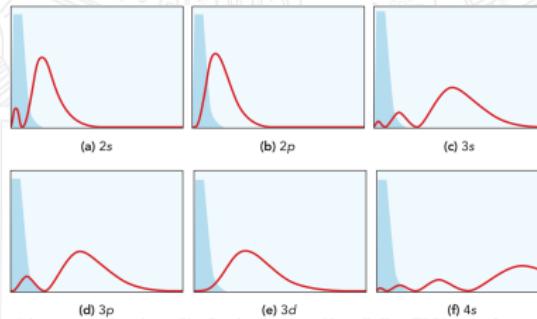
$$\hat{h}(1)\phi_1(1) + \left( \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) \right) + \\ + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) = \varepsilon_1\phi_1(1).$$

$$\hat{h}(1)\phi_0(1) + \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) + \frac{1}{2} \left( \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_1^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) \right) = \varepsilon_0\phi_0(1),$$

$$\hat{h}(1)\phi_1(1) + \left( 2 \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_0(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_1(1) - \int \frac{\phi_0^*(2)\phi_1(2)}{r_{12}} dV_2 \phi_0(1) \right) = \varepsilon_1\phi_1(1).$$

# Багатоелектронні атоми

- У багатоелектронних атомах енергетичний стан електрона залежить не тільки від  $n$ , але і від  $l$ .



Радіальна густина  $r^2 R_{n,l}^2(r)$

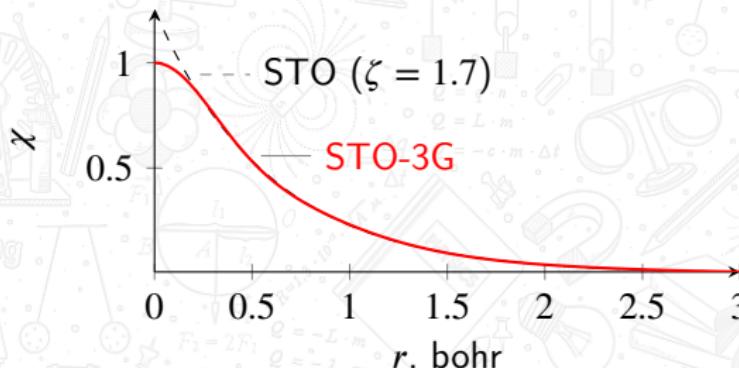
- $2s$  орбіталь проникає до ядра сильніше, ніж  $2p$  орбіталь.
- Орбіталі з  $n = 3$  проникають через внутрішні для них оболонки з  $n = 1, 2$
- Чим більше  $l$ , тим при тому ж  $n$  орбіталь менше проникає до ядра, тим ефективніше, електрони, що розташовані на ній екрануються від ядра іншими електронами.
- Чим більше екранується електрон від ядра, тим вище буде його енергія.

# Багатоелектронні атоми

- У багатоелектронних атомах енергетичний стан електрона залежить не тільки від  $n$ , але і від  $l$ .
- Внутрішні електронні шари послаблюють притягування електрона до ядра — екранують зовнішній електрон від ядерного заряду:

$$\zeta = Z - \sigma$$

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot \text{LinComb} (Y_{lm}(\theta, \phi)).$$



# Способи розрахунку ефективного заряду $\zeta$

## Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) ...

1. Група електронів, розташована праворуч від розглянутої, вкладу в  $\sigma$  не дає;
2. Кожен електрон в даній групі (крім розглянутого) дає внесок, рівний 0,35; виняток становлять 1s-електрони, які дають внесок, рівний 0,30;
3. Для [s, p]-групи, кожен електрон підоболонки ( $n - 1$ ) дає внесок, рівний 0,85, а електрони з підоболонок ( $n - 2$ ), ( $n - 3$ ) і т. д. - рівний 1,00;
4. Для [d]- або [f]-груп кожен електрон з подоболонок ( $n - 1$ ), ( $n - 2$ ) і т. д. дає внесок, рівний 1,00.

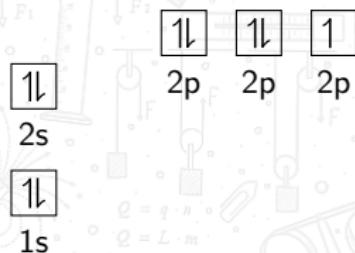
# Способи розрахунку ефективного заряду $\zeta$

## Правила Слейтера

Атоми поділяють на групи

$(1s) \quad (2s, 2p) \quad (3s, 3p) \quad (3d) \quad (4s, 4p) \quad (4d) \quad (4f) \dots$

Атом Фтора ( $(1s^2) \quad (2s^2 2p^5)$ ),  $Z = 9$ )



Ефективний заряд для  $2p$ -електрона  $\zeta = 9 - 6 \cdot 0.35 - 2 \cdot 0.85 = 5.2$

## Ефективний заряд

## Рис.: Скріншот

[https://en.wikipedia.org/wiki/Effective\\_nuclear\\_charge](https://en.wikipedia.org/wiki/Effective_nuclear_charge)

# Ефективний заряд

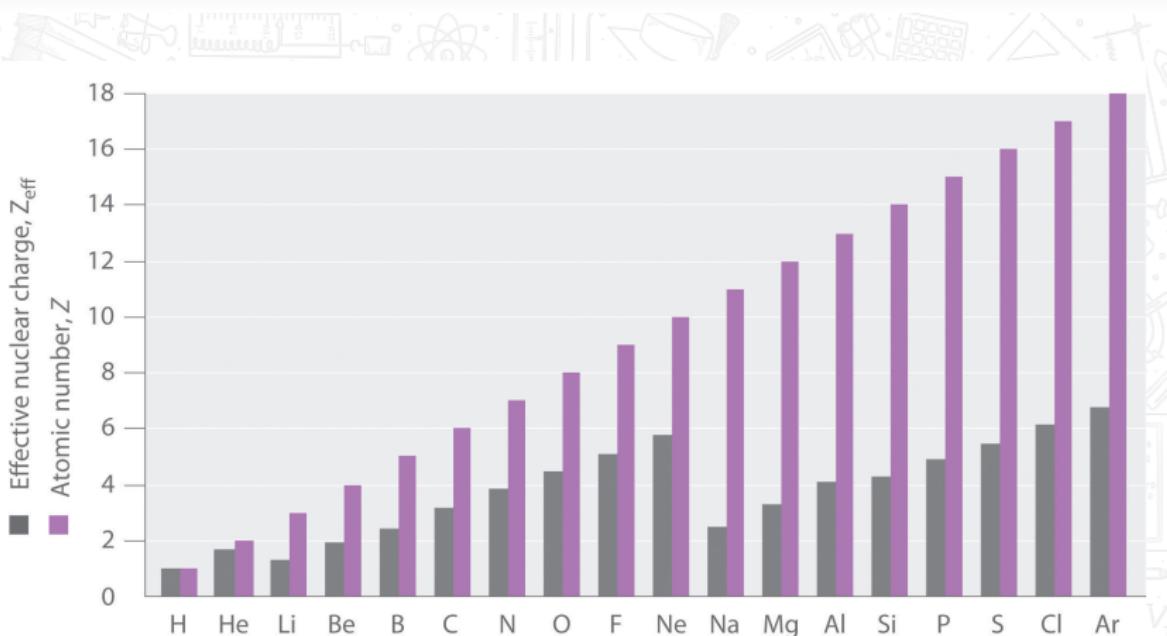


Рис.: Ефективний заряд зовнішніх електронів елементів періодичної таблиці

Дані з сайту <https://chem.libretexts.org/>

# Поляризація остова та $n^*$

Зовнішній електрон діє на остов, поляризуючи його. Поляризація проявляється в відштовхуванні зовнішнім електроном електронів остову, причому чим ближче розташовані електрони тим сильніше вони відштовхуються, тому центральна симетрія порушується і під дією зовнішнього електрона в ядрі наводиться диполь, позитивним кінцем спрямований до електрону. Додаткова взаємодія між електроном і наведеним диполем носить характер притягування і знижує енергію. Це зниження можна врахувати, поправкою до головного квантового числа

$$n^* = n + a,$$

де  $n^*$  — ефективне квантове число,  $a$  — негативна добавка, яка виникає внаслідок поляризації остова.

Поляризовність пропорційна радіусу остова

$$\alpha = a_0^3$$

По Слейтеру,  $n^*$  визначається згідно наступної таблиці:

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

# Принципи заповнення атомних орбіталей

## 1. Принцип Паулі

Два і більше електронів не можуть одночасно перебувати в одному і тому ж квантовому стані.



Correct



Incorrect

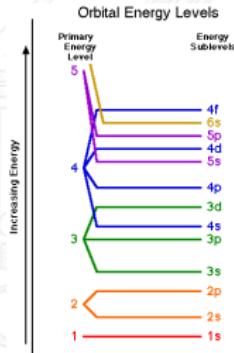
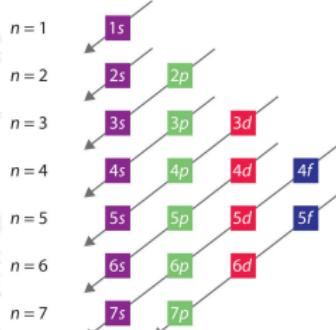
1s

1s

# Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі
2. Правило Маделунга-Клечковського

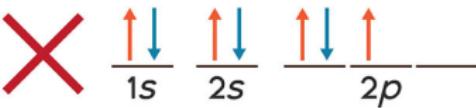
Заповнення електронами орбіталь відбувається в порядку зростання суми головного та орбіタルного квантових чисел  $n + l$ . При однаковій сумі заповнюється орбітель з меншим значенням  $n$ .



# Принципи заповнення атомних орбіталей

1. Принцип Паулі
2. Правило Маделунга-Клечковського
3. Правило Хунда

Атомні орбіталі, які належать до одного підрівня, заповнюються спочатку електронами з однаковим спіновим числом, а потім електронами з протилежним спіновим числом.



# Принципи заповнення атомних орбіталей

## 1. Принцип Паулі

Два і більше електронів не можуть одночасно перебувати в одному і тому ж квантовому стані.

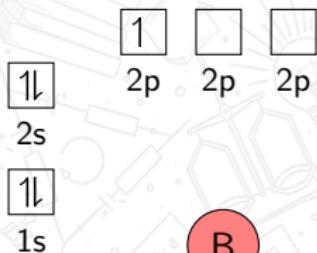
## 2. Правило Маделунга-Клечковського

Заповнення електронами орбіталь відбувається в порядку зростання суми головного та орбітального квантових чисел  $n + l$ . При однаковій сумі заповнюється орбіталь з меншим значенням  $n$ .

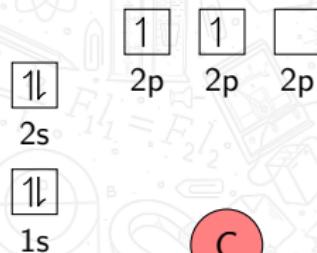
## 3. Правило Хунда

Атомні орбіталі, які належать до одного підрівня, заповнюються спочатку електронами з одинаковим спіновим числом, а потім електронами з протилежним спіновим числом.

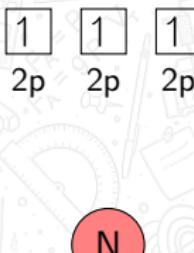
# Електронні структури деяких атомів 2-го періоду



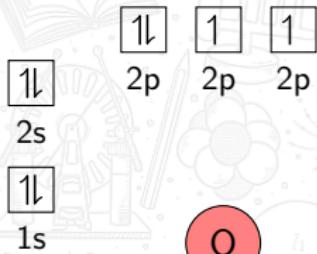
B



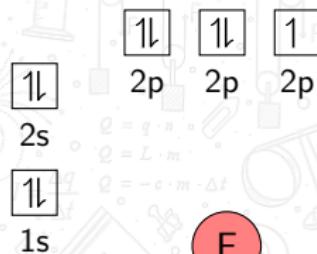
C



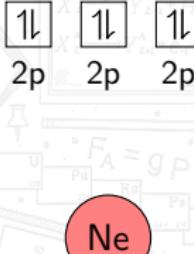
N



O



F



Ne

# Електронні структури sp-гібридизованих атомів

1l  
2s

1  
2p  
2p  
2p

1  
2s

1  
2p  
2p  
2p

1l  
1s

B (I)

1l  
1s

B\* (III)

1l  
2s

1  
2p  
2p  
2p

1  
2s

1  
2p  
2p  
2p

1l  
1s

C (II)

1l  
1s

C\* (IV)

# Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.

**FIGURE 11.1** Radial distribution function in Ar as a function of  $r$ . The broken line is the result of a Hartree–Fock calculation. The solid line is the result of electron-diffraction data. [Reprinted figure with permission from L.S. Bartell and L.O. Brockway, Physical Review Series II, Vol 90, 833, 1953. Copyright 1953 by the American Physical Society.]

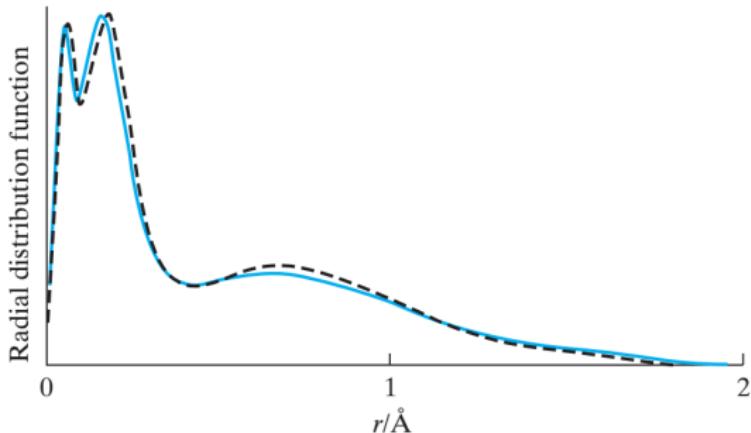
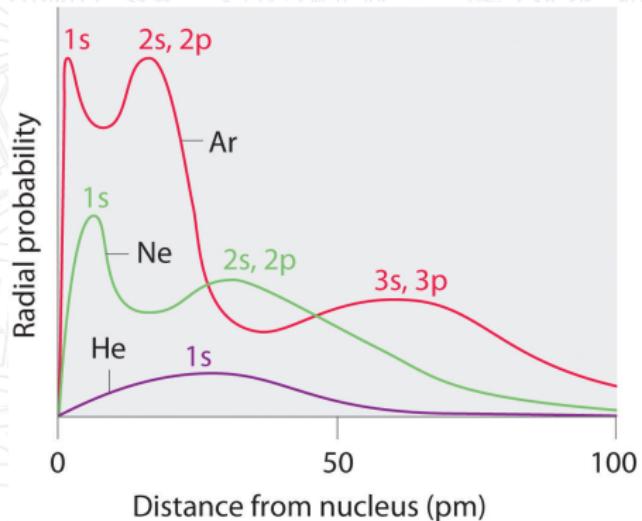


Рис.: З книги «Quantum Chemistry» Ira N. Levine, 7ed., Pearson

# Розрахунки електронної густини методом Хартрі

Методом самоузгодженого поля можна розрахувати розподіл густини заряду в атомі.



На графіках радіальної густини можна розрізнати *K*-, *L*- і *M*-оболонки інертних газів.

# Середні радіуси елементів та іонів

Середній радіус одноелектронної  
орбіталі:

$$\langle r \rangle \approx a_0 \frac{3}{2} \frac{n^2}{\zeta}$$

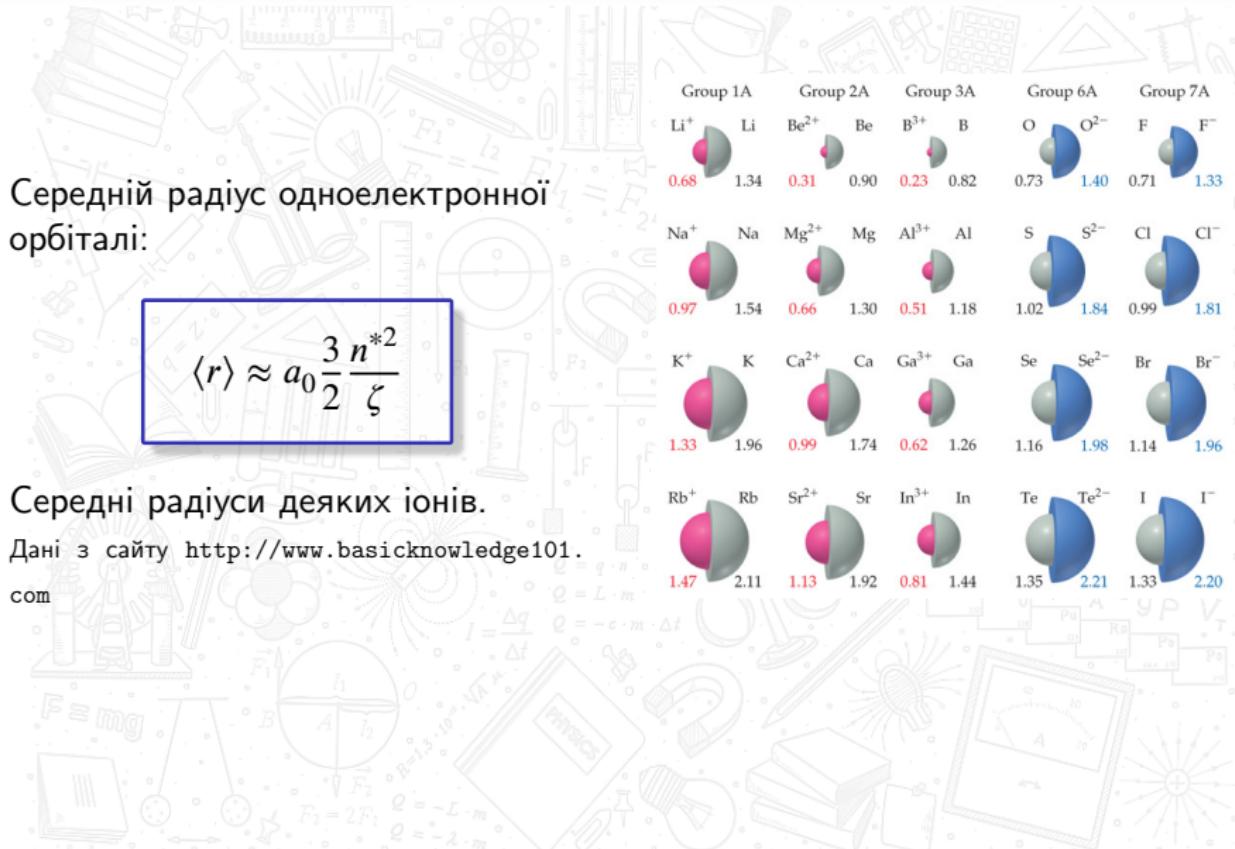
Середні радіуси елементів.

Дані з сайту <http://www.basicknowledge101.com>

Increasing atomic radius							
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 37	Be 112	B 85	C 77	N 70	O 73	F 72	He 31
Li 152	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99	Ar 98
Na 186	Ca 197	Ga 135	Ge 123	As 120	Se 117	Br 114	Kr 112
K 227	Rb 248	In 166	Sn 140	Sb 141	Te 143	I 133	Sr 215
Cs 265	Ba 222	Tl 171	Pb 175	Bi 155	Po 164	At 142	Xe 131

Increasing atomic radius

# Середні радіуси елементів та іонів



# Закон Мозлі

Параметри  $\zeta$  і  $n^*$  були підібрані таким чином, щоб результати оцінок розумно узгоджувалися з експериментальними даними по рентгенівським спектрами атомів (закон Мозлі):

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left( \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} - \frac{(Z - \sigma_m)^2}{m^2} \right)$$

Такі розрахунки були виконані практично для всіх елементів.

# Визначення енергії електрона в атомі

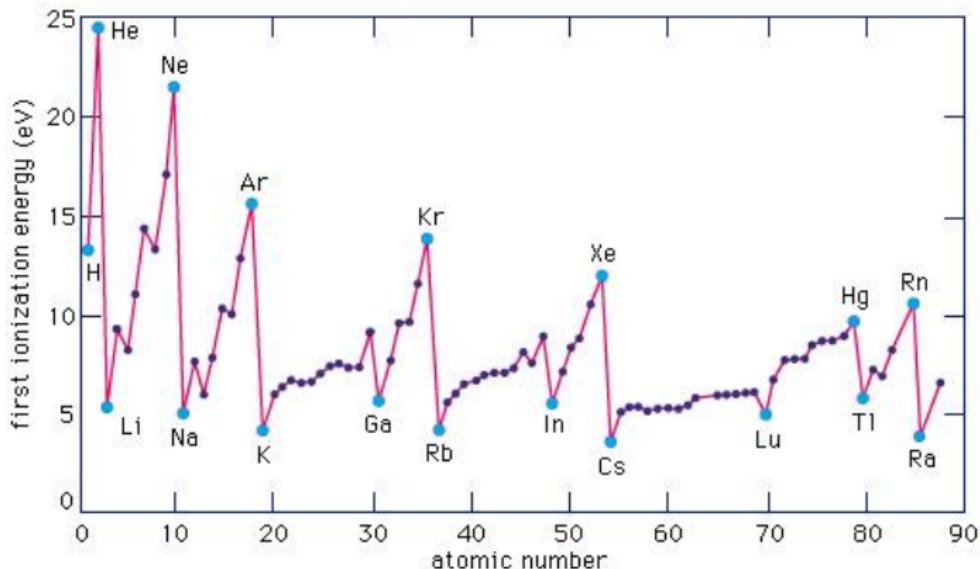
$$\zeta = \frac{\zeta}{n^*}$$

Енергія електрона  $\Rightarrow$  як енергія воднеподібного атому:

$$\epsilon = -\frac{1}{2} \left( \frac{\zeta}{n^*} \right)^2 = -\frac{1}{2} \zeta^2,$$

# Енергія іонізації

Енергія іонізації — енергія, необхідна для видалення валентного електрона від вільного атома в його нижчому енергетичному (основному) стані на нескінченність.



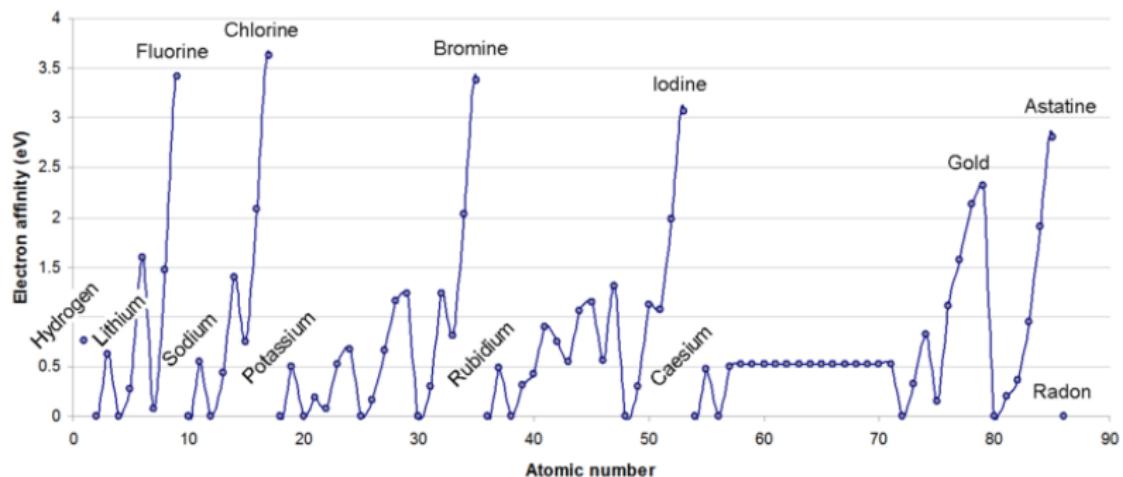
© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.

Рис.: Енергія іонізації

# Спорідненість до електрона

Спорідненість до електрона — енергія, необхідна для того, щоб забрати електрон у однократно від'ємно зарядженого іона.

Така ж енергія виділяється при захопленні електрона нейтральним атомом чи молекулою.



# Зміна характеристик елементів

