

## 10. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

Экспериментальные исследования свойств микрочастиц определили дальнейшее развитие теории строения атомов. Опыты Дж.Франка и Г.Герца (1914) подтвердили дискретность энергетических состояний атомов. Дискретность значений проекций момента количества движения на направление магнитного поля была установлена в опытах О.Штерна и В.Герлаха (1922). Большое значение для выяснения свойств электронов имели исследования К.Дэвиссона и Л.Джермера (1927), Дж.Дж.Томсона (1928.), П.С.Тартаковского (1928). Дэвиссон и Джермер, изучая рассеяние электронов металлами, обнаружили, что пучок электронов, падающий на кристалл, отражается только под определенными углами, соответствующими условию Вульфа-Брэгга. Вычисленная величина длины волны хорошо согласовалась с соотношением де Бройля. Этим была подтверждена гипотеза де Бройля (1924) о наличии волновых свойств у любых частиц малой массы. Эта гипотеза, по мнению де Бройля, объясняла устойчивость атомов и наличие стационарных орбит, на которых электрон не излучает. Согласно первому постулату Бора, эти орбиты удовлетворяют квантовому условию, которое связывает радиус орбиты  $r$ , скорость  $v$  и массу  $m$  электрона с целым числом  $n$  квантов действия:

$$mvr = n\hbar.$$

На этом этапе теории строения атома не было понятно, почему классический момент количества движения должен быть квантован, в чем заключается физический смысл этого эффекта. Де Бройль догадался, что эти трудности аналогичны тем, которые возникли при объяснении противоречивых свойств света. Он предположил, что не только свет, но и все тела в природе должны обладать и волновыми, и корпускулярными свойствами одновременно. Поэтому, кроме световых волн и частиц материи, в природе должны реально существовать и корпускулы света, и волны материи.

Идею де Бройля можно понять на примере колебаний струны. При колебании струны возникает не только основное колебание, когда вся струна колеблется как целое, но и дополнительные колебания – обертоны. В этом случае на струне появляются «узлы», то есть такие точки, которые остаются неподвижными в процессе колебания. При этом для таких колебаний строго соблюдается одно условие – на длине струны уместится целое число полуволен  $\frac{\lambda}{2}$ . Если свернуть струну в кольцо, то ее

можно представить как орбиту электрона в атоме. Движение электрона по орбите (как и распространение света) можно описать распространением волн, которые «соответствуют электрону». Де Бройль предположил, что движение электрона будет устойчивым только тогда, когда на длине орбиты укладывается целое число  $n$  «длин волн электрона»  $\lambda$ . Отсюда следует простое условие:  $2\pi r = n\lambda$ . Сравнение этого условия с первым постулатом Бора  $2\pi mvr = nh$  позволило де Бройлю найти «длину

волны электрона» –  $\lambda = \frac{h}{mv}$ . Тем самым де Бройль показал, что в стационарном состоянии электрон подобен струне, колеблющейся в вакууме без трения. Такие колебания не затухают и без внешнего воздействия электрон может находиться в стационарном состоянии бесконечно долго.

Исходя из гипотезы де Бройля, тонкая структура спектральных линий может быть объяснена следующим образом: в пределах одной оболочки могут существовать несколько стационарных форм распределения электронного облака. Изменение формы электронного облака происходит скачком при поглощении или излучении кванта энергии. Также становится понятна и причина расщепления спектральных линий в

электрическом (эффект Штарка) и в магнитном (эффект Зеемана) полях. Электронное облако заряжено и его различные формы под воздействием внешних полей немного изменяются, расщепляясь на близкие «подформы». Вместе с ними изменяется и энергия (длина волны) кванта, которую необходимо затратить, чтобы перевести облако из одной формы в другую.

Свободное движение частиц описывают длиной волны  $\lambda$  или волновым вектором  $k$ , однозначно определяемым значением импульса  $p$  частицы:

$$k = \frac{p}{\hbar}, |k| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (10.1)$$

Например, для электронов, движущихся со скоростью  $6 \cdot 10^8$  м/с,  $\lambda = h/mv = 6.6 \cdot 10^{-27} / (9 \cdot 10^{-28} \cdot 6 \cdot 10^8) \cong 1.2 \text{ \AA}$ . Волновой подход к описанию движения микрочастиц позволил объяснить опыты Девисона и Джермера, Томсона, Тартаковского.

Волновая природа микрочастиц тесно связана с соотношением неопределенностей, впервые введенным В.Гейзенбергом. Если измерение местоположения частицы ведется с точностью  $\Delta x$  и одновременно ведется измерение импульса с точностью  $\Delta p$ , то произведение этих двух ошибок не может быть меньше по порядку величины постоянной  $\hbar$ :  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$ . Так как в классической физике требуется знание начального импульса и положения каждой частицы для определения их будущих траекторий, то становится ясно, почему соотношение неопределенностей накладывает ограничения на применение классической теории для описания микроявлений. Аналогично можно показать, что  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ , из чего следует, что электрон движется не точно по орбите, а сама орбита "размыта" как в пространстве, так и по энергии.

### 10.1. Уравнение Шредингера

Гипотеза де Бройля позволила по-новому описывать поведение микрочастиц. Для описания движения электрона в поле ядра стало возможно применить уже известную волновую теорию. В классической электродинамике стационарное волновое уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -k^2 \phi, \quad (10.2)$$

где  $\phi$  – волновая функция,  $k$  – волновой вектор. Решение волнового уравнения (10.2) хорошо известно и является стоячей волной, в одномерном случае  $\phi = A \sin kx$ .

В атомной физике чаще всего оперируют энергией тех или иных частиц, поэтому для описания состояний атомов с помощью волнового уравнения в (10.2) следует перейти к энергии. Из соотношения де Бройля следует:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2 v^2} = \frac{h^2}{m^2} \frac{m}{2T} = \frac{h^2}{2m(E-V)},$$

где  $T$ ,  $V$ ,  $E$  – кинетическая, потенциальная и полная энергии, соответственно. После подстановки  $\lambda^2$  в уравнение (10.2), используя соотношение (10.1) и несложных преобразований волновое уравнение примет вид:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi, \quad (10.3)$$

где  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $\nabla$  - оператор Гамильтона,  $\psi$  – волновая функция. Уравнение

(10.3) было предложено Э.Шредингером и в квантовой физике называется его именем. Оператор потенциальной энергии  $V$  включает в себя все взаимодействия электрона с ядром и с другими электронами. В общем виде получить точное решение уравнения (10.3) для любого атома не представляется возможным. Аналитическое решение было получено лишь для одноэлектронного атома (атома, содержащего только один электрон). В простом случае атома водорода оператор потенциальной энергии  $V$  имеет вид:

$$V = -\frac{e^2}{r}.$$

При решении уравнения (10.3) для атома водорода удобно воспользоваться сферической симметрией атома. В этом случае в уравнении Шредингера целесообразно перейти к сферическим координатам  $r, \theta, \varphi$ , в которых упрощается получение решения и его графическое представление. В результате преобразования уравнение Шредингера можно разделить на три независимых уравнения, каждое из которых описывает зависимость  $\psi$  от сферических координат  $r, \theta, \varphi$ , и решить их по отдельности. Окончательное решение представляется в виде произведения трех волновых функций, зависящих только от соответствующих координат:

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

После ряда преобразований уравнение Шредингера (для атома водорода) в сферических координатах примет вид:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + r^2 \sin^2 \theta \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = 0.$$

В этом уравнении каждое слагаемое выражает зависимость каждой функции от соответствующей переменной. Решение для каждой функции приводит к введению квантовых чисел  $n, l, m_l$ . Главное квантовое число  $n$  получается из решения для радиальной составляющей  $R(r)$ , орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$  квантовые числа из решений для  $\Theta(\theta)$  и  $\Phi(\varphi)$ , соответственно.

Решением уравнения Шредингера являются собственные волновые функции  $\psi_{nlm_l}$ , которые в случае одноэлектронного атома называются атомными орбиталями и однозначно определяются квантовыми числами  $n, l, m_l$ . Атомные орбитали описывают форму, размеры и распределение электронной плотности, соответствующей данному состоянию с данными значениями квантовых чисел.

Волновая функция  $\psi$  является комплексной величиной и сама не имеет физического смысла. Физическим смыслом обладает величина  $|\psi|^2$  – вероятность обнаружения электрона в данной точке пространства;  $|\psi|^2 dV$  – вероятность нахождения электрона в элементарном объеме  $dV$ . Для атома водорода максимум функции  $|\psi|^2 dV$  находится в области первой орбиты ( $\sim 0.529 \text{ \AA}$ ).

Каждой волновой функции (атомной орбитали) соответствует определенное значение энергии  $E$  электрона в атоме, которая определяется типом его движения. В квантовой механике сохранено название атомных орбиталей из старой квантовой теории, но в него вкладывается совершенно иное физическое и математическое содержание. Подобным же образом сохранились способ обозначения и номенклатура атомных орбиталей:

- главное квантовое число  $n$  записывается в виде цифры, которая соответствует номеру оболочки –  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;
- для каждого главного квантового числа орбитальное число  $l$  принимает значения от 0 до  $n-1$ , соответствующие орбитали (подоболочки) обозначаются буквами латинского алфавита:  
 $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ;  
 $s, p, d, f, g, h, \dots$ ;
- магнитное квантовое число  $m_l$  принимает значения от  $-l$  до  $+l$ , обозначает ориентировку атомной орбитали и указывается в виде правого нижнего индекса, например,  $1s_0, 2p_1, 3d_2$  и т. д.

Радиальная часть волновой функции зависит только от квантовых чисел  $n$  и  $l$ , но не зависит от  $m_l$ , т.е. все функции одной оболочки (например,  $3p_1, 3p_0, 3p_{-1}$ ) будут иметь схожее радиальное распределение электронной плотности (табл. 10.1). Радиальная функция изображается в виде графиков  $R(r), R^2(r)$  (имеет значение вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства) или  $R^2 4\pi r^2 dr$  (функции радиального распределения электронной плотности).

Таблица 10.1. Радиальная часть волновых функций.

$\Psi_{nl}$	$N^*$	$R_{nl(r)}$
1s	2	$e^{-r}$
2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$e^{-r/2} \cdot (2-r)$
2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$e^{-r/2} \cdot r$
3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}$	$e^{-r/3} \cdot (27-18r+2r^2)$
3p	$\frac{4}{81\sqrt{6}}$	$e^{-r/3} \cdot (6r-r^2)$
3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}$	$e^{-r/3} \cdot r^2$

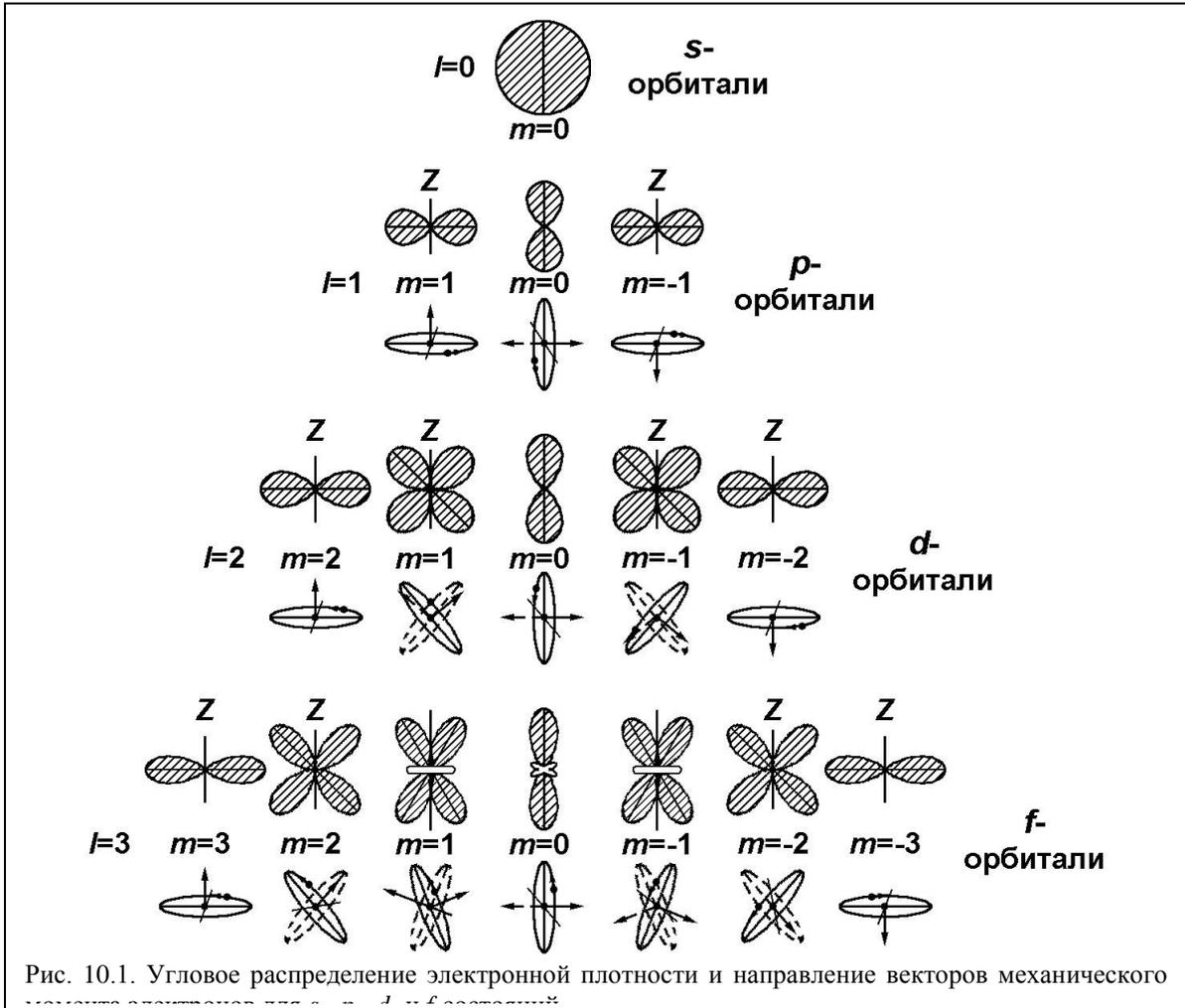
\*  $N$  – нормировочный коэффициент.

Угловая часть волновой функции  $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  зависит только от квантовых чисел  $l$  и  $m_l$ , но не зависит от главного квантового числа  $n$  (табл. 10.2 и 10.3). Это означает, что все  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбитали будут иметь одинаковую форму, независимо от величины  $n$  (рис. 10.1). Магнитное квантовое число  $m_l$  определяет ориентировку орбиталей. Угловая функция изображается в виде граничных поверхностей, охватывающих около 95% электронной плотности.

Таблица 10.2. Значения комплексной и реальной составляющих функции  $\Phi_{m_l}$ .

$m_l$	Комплексная	Реальная
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot 1$

1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \cos \varphi$
-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sin \varphi$
2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \cos 2\varphi$



-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sin 2\varphi$
----	--	--

Таблица 10.3. Значения функции  $\Theta_{lm_l}(\theta)$ .

$l$	$m_l$	$\Theta_{lm_l}(\theta)$
0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 1$
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \cos \theta$

1	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \sin \theta$
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$
2	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \cdot \sin^2 \theta$

Большинство волновых функций являются комплексными, поэтому представить их графически невозможно. В комплексном виде они находят применение, например, при рассмотрении магнитных свойств. На практике чаще всего используются действительные волновые функции, обозначаемые  $p_x$ ,  $d_{xy}$  и т. д., из которых с помощью линейных комбинаций волновых функций исключена комплексная часть и которые дают реальные изображения атомных орбиталей (табл. 10.4). Новые волновые функции привязаны к декартовой системе координат и имеют в ней определенную ориентировку (рис. 10.2). Каждая электронная оболочка характеризуется своим набором атомных орбиталей (табл. 10.5).

Таблица 10.4. Угловая часть волновых функций  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$  в декартовых координатах.

Линейные комбинации	$N$	$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	$Y_{lm_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
$s = s_0$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{1/2}$	-	-
$p_z = p_0$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{3/2}$	$\cos \theta$	$\frac{z}{r}$
$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_{-1})$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{3/4}$	$\sin \theta \cdot \cos \varphi$	$\frac{x}{r}$
$p_y = -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_{-1})$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{3/4}$	$\sin \theta \cdot \sin \varphi$	$\frac{y}{r}$
$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2})$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{15/16}$	$\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi$	$\frac{xy}{r^2}$
$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2})$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{15/16}$	$\sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi$	$\frac{x^2 - y^2}{r^2}$
$d_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(d_1 - d_{-1})$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{15/4}$	$\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$	$\frac{xz}{r^2}$
$d_{yz} = -\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_1 + d_{-1})$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{15/4}$	$\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$	$\frac{yz}{r^2}$
$d_{z^2} = d_0$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{5/8}$	$3 \cos^2 \theta - 1$	$\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$

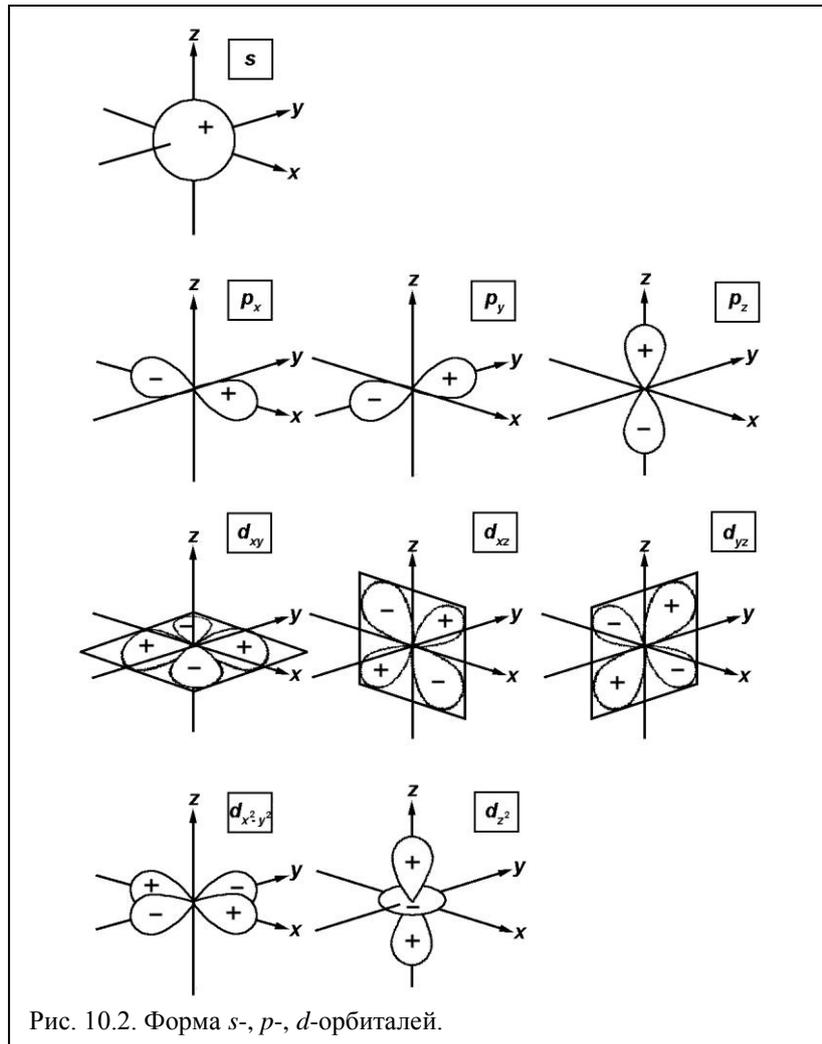


Рис. 10.2. Форма  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей.

Таблица 10.5. Квантовые числа и атомные орбитали различных электронных оболочек атомов.

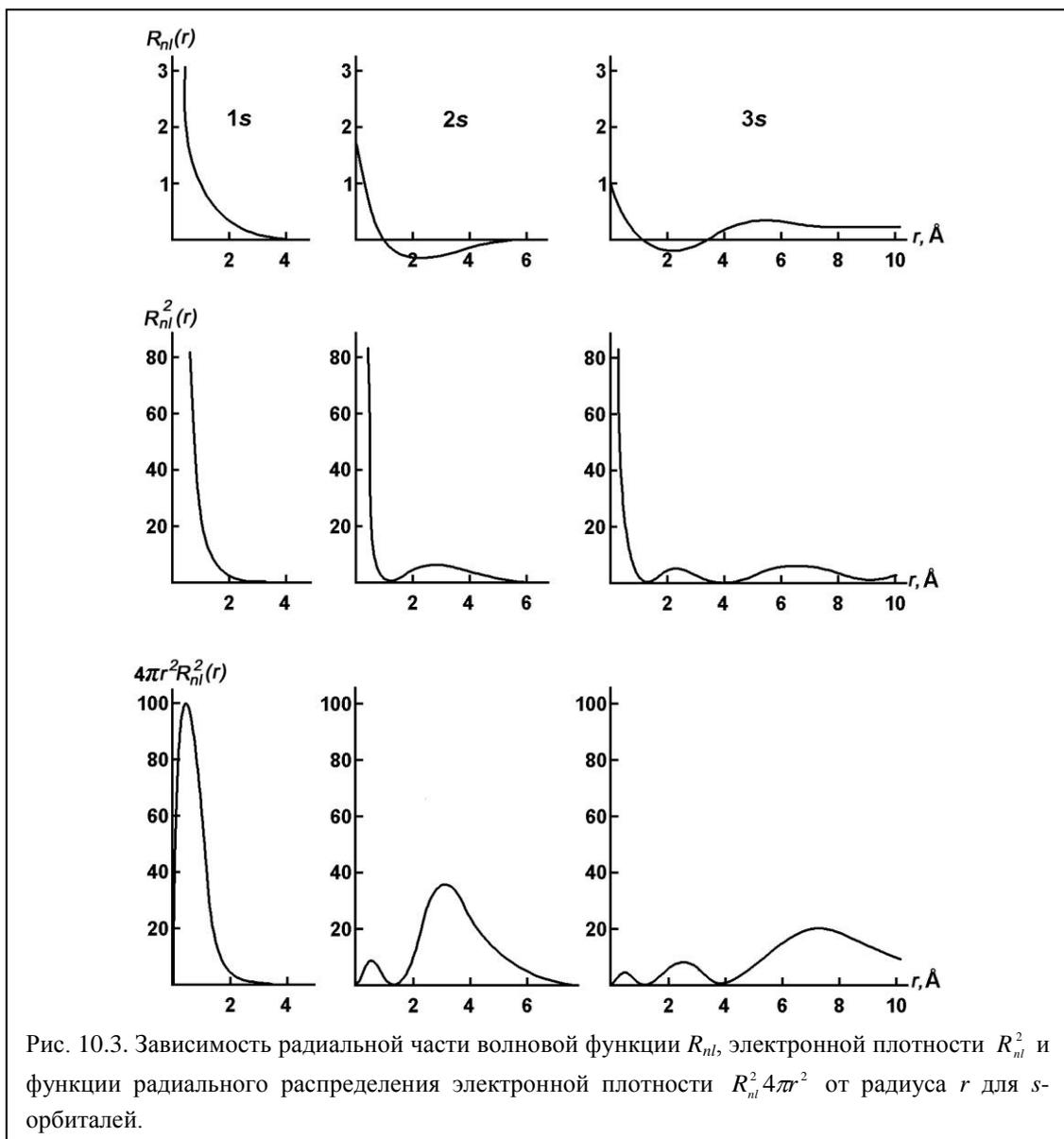
$n$	$l$	$nl$	$m_l$	Обозначение линейной комбинации атомных орбиталей
1	0	$1s$	0	$s$
2	0	$2s$	0	$s$
	1	$2p$	1, 0, -1	$p_x, p_y, p_z$
3	0	$3s$	0	$s$
	1	$3p$	1, 0, -1	$p_x, p_y, p_z$
	2	$3d$	2, 1, 0, -1, -2	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
4	0	$4s$	0	$s$
	1	$4p$	1, 0, -1	$p_x, p_y, p_z$
	2	$4d$	2, 1, 0, -1, -2	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
	3	$4f$	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	$f_{xyz}, f_{x(z^2-y^2)}, f_{y(x^2-z^2)}, f_{z(x^2-y^2)},$ $f_{z^3-\frac{3}{5}zr^2}, f_{y^3-\frac{3}{5}yr^2}, f_{x^3-\frac{3}{5}xr^2}$

Атомные орбитали характеризуются некоторыми общими особенностями.

*s*-орбитали отличаются двумя важнейшими особенностями. Во-первых, у *s*-орбиталей отсутствует угловая зависимость, граничная поверхность имеет форму сферы, а волновая функция не зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , и определяется только радиусом  $r$  (табл. 10.1). Во-вторых, электронная плотность в точке  $r=0$ , т.е. на ядре, не равна нулю, что является свойством только *s*-электронов, тогда как *p*-, *d*-, *f*-электроны не контактируют с ядром.

Вследствие того, что *s*-электроны пронизывают ядро, возникает сверхтонкая структура спектров электронного парамагнитного резонанса, а также проявляется воздействие электронной оболочки на ядерные переходы в мессбауэровских спектрах, в спектрах ядерного магнитного резонанса и других. Это относится не только к  $1s$ -электронам, но и к  $2s$ -,  $3s$ - и вообще  $ns$ -электронам. Таким образом электронная оболочка атома взаимодействует с ядром через свои *s*-электроны.

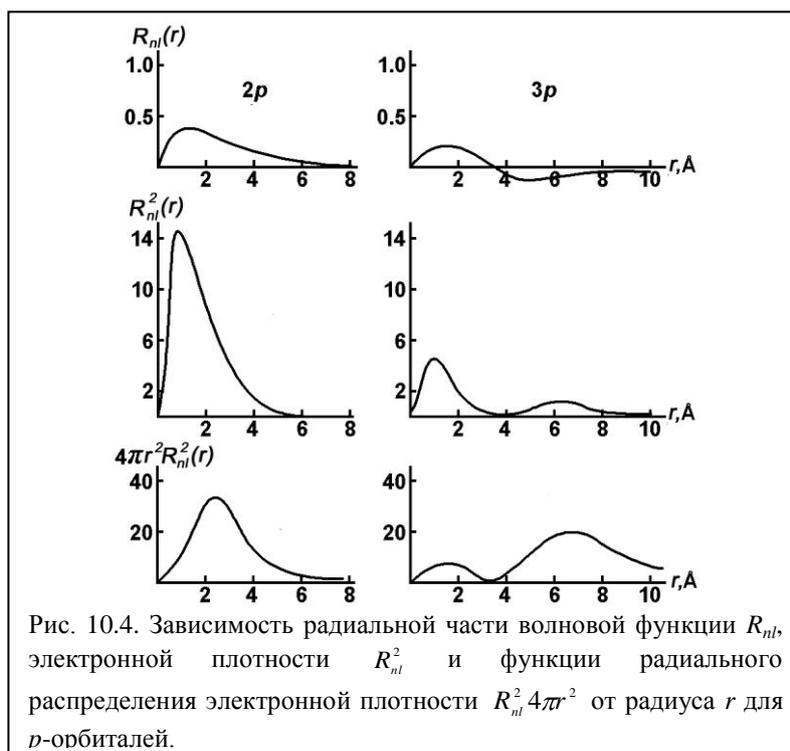
На рис. 10.3 для *s*-орбиталей показана зависимость радиальной части волновой



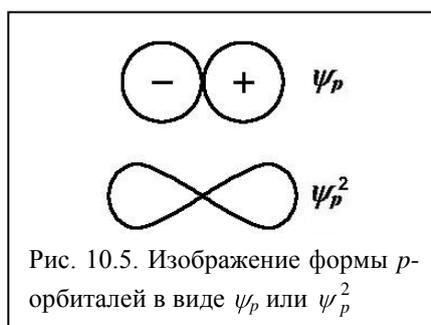
функции  $R_{nl}$ , электронной плотности  $R_{nl}^2$  и функции радиального распределения электронной плотности  $R_{nl}^2 4\pi r^2$  от радиуса  $r$ . Следует обратить внимание на то, что на

рис. 10.3 граничная поверхность, охватывающая около 95% объема зарядового облака для  $R_{1s}$ -орбитали атома водорода, имеет радиус порядка  $2\text{Å}$ , тогда как максимальная плотность вероятности  $R_{1s}^2 4\pi r^2$  соответствует  $r_{\max} = 0.528\text{Å}$ , т.е. радиусу первой круговой боровской орбиты. В отличие от боровских орбит, согласно представлению о которых электрон может находиться только на этих орбитах с запрещенными промежутками между ними, в атомных орбиталях электронная плотность не равна нулю и на ядре (для  $s$ -состояний) и простирается значительно далее  $r_{\max}$ .

$p$ -орбитали, орбитали с  $l = 1$ , могут существовать, начиная со значения главного квантового числа  $n = 2$  (табл. 10.5). Их радиальная часть представлена на рис. 10.4. Форма  $p$ -орбиталей изображается либо с помощью волновой функции  $\Psi_{nlm_l}$  (или ее угловой части  $Y_{lm_l} = \Theta_{lm_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$ ) в виде двух соприкасающихся сфер с различными



знаками (рис. 10.5), либо с помощью  $|Y_{lm_l}|^2 = |\Theta_{lm_l}|^2 \cdot |\Phi_{m_l}|^2$  в виде поверхностей с



отличной от шаровой формой и, поскольку она представляет собой квадрат волновой функции, то без указания знака. Однако на практике не только  $p$ -, но и  $s$ - и  $d$ -орбитали

нередко изображают в виде  $|\Psi|^2$ , при этом одновременно указывают знаки + и -,

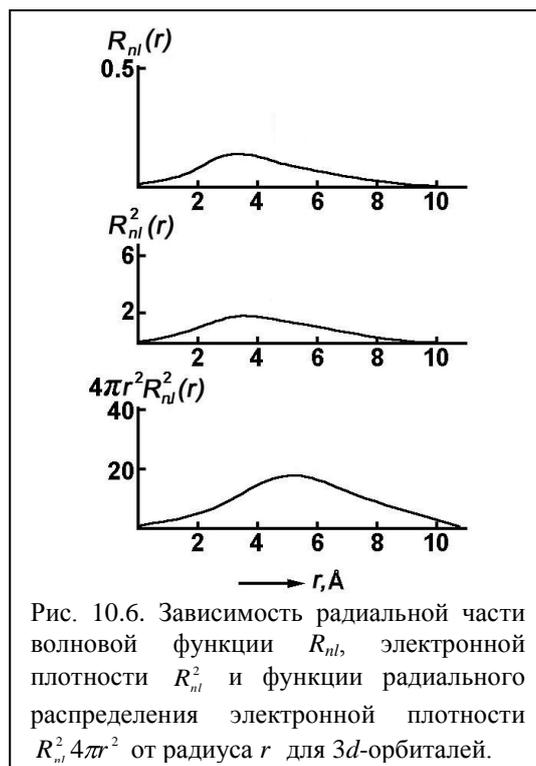


Рис. 10.6. Зависимость радиальной части волновой функции  $R_{nl}$ , электронной плотности  $R_{nl}^2$  и функции радиального распределения электронной плотности  $R_{nl}^2 4\pi r^2$  от радиуса  $r$  для  $3d$ -орбиталей.

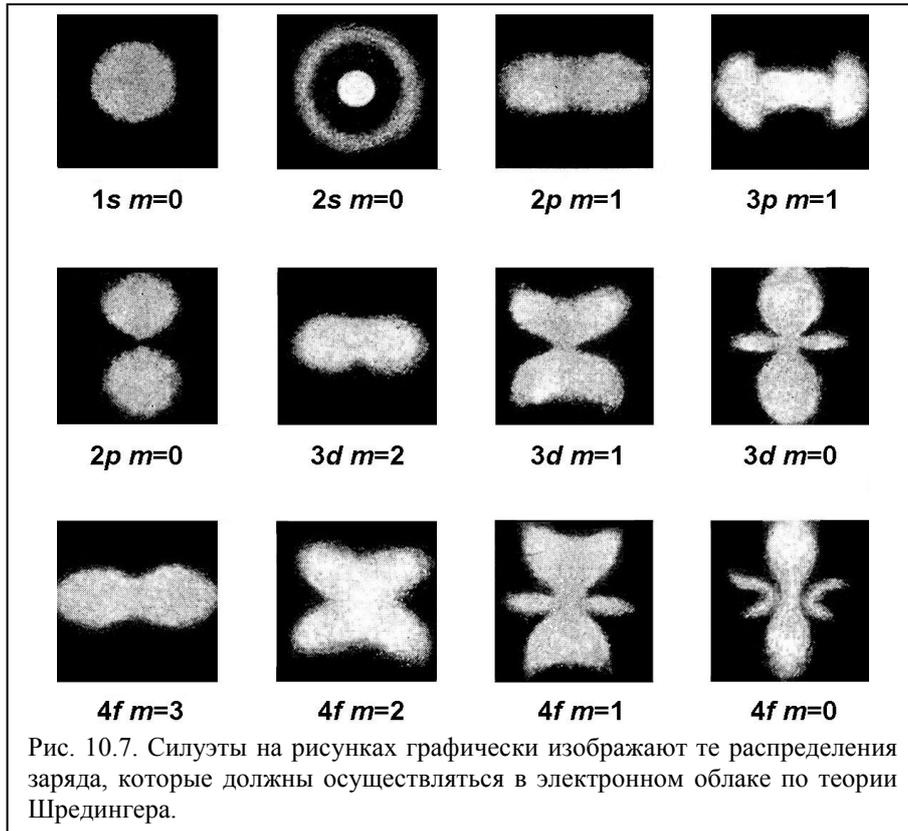
подразумевая, что этот знак связан с самой волновой функцией.

*d-орбитали* (угловая часть показана на рис. 10.2, радиальная – на рис. 10.6) характеризуются орбитальным квантовым числом  $l = 2$  и могут существовать, начиная со значений главного квантового числа  $n = 3$  (табл. 10.5). Можно заметить, что четыре *d*-орбитали имеют одинаковую форму (рис. 10.2), но по-разному ориентированы относительно осей координат и лишь форма  $d_{z^2}$ -орбитали (или в полном ее обозначении  $d_{3z^2-r^2}$ -орбитали) отличается от них.

*f-орбитали* ( $l = 3$ ) возникают при значениях главного квантового числа  $n = 4$  и существуют в виде семи типов с  $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ , которые записываются обычно с помощью линейных комбинаций (табл. 10.5).

На рис. 10.7 представлено распределение электронной плотности для различных орбиталей, получающихся в результате решения уравнения Шредингера. При решении уравнения (10.3) не учитывался спин электрона, поскольку спин – релятивистское свойство электрона, связанное с эффектами, рассматриваемыми теорией относительности. Уравнение Шредингера (10.3) не учитывает требований теории относительности. Но, помимо шредингеровской (нерелятивистской) квантовой механики, существует релятивистская квантовая механика, развитая П.Дираком и сочетающая квантовую теорию с теорией относительности. Дирак предложил волновое уравнение, удовлетворяющее требованиям теории относительности. Вместо волновой функции  $\psi_{nlm_l}$ , входящей в уравнение Шредингера, в уравнение Дирака входит более абстрактная функция, зависящая не от трех, а от четырех переменных в каждой точке пространства. Спиновое квантовое число  $s$  получается в результате решения уравнения Дирака так же, как квантовые числа  $n, l, m_l$  получились при решении уравнения Шредингера.

Наличие у электрона спина привело к возникновению нового типа взаимодействия в атоме – спин-орбитального, которое также необходимо учитывать.



Вначале уравнение Шредингера решается без учета спина, а затем спин учитывается в виде спин-орбитального взаимодействия, рассматриваемого как возмущение. Для этого к оператору гамильтониана  $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$  добавляется член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие:

$$H_{c.o.} = \xi \cdot l \cdot s,$$

где  $\xi$  – константа спин-орбитального взаимодействия. После чего оператор гамильтониана записывается в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + \xi \cdot l \cdot s.$$

Спин  $s$  электрона равен  $\frac{1}{2}$ , магнитное спиновое число  $m_s$  может принимать значения  $\pm \frac{1}{2}$  в зависимости от ориентации спина  $\vec{s}$  относительно некоторого внешнего поля.

## 10.2. Переход к многоэлектронным атомам

В многоэлектронных атомах электроны взаимодействуют не только с ядром, но и друг с другом. Полного аналитического решения уравнения Шредингера в этом случае нет, поэтому для описания многоэлектронных атомов используются приближенные модели. При переходе от атома водорода к описанию многоэлектронных атомов необходимо учитывать, что:

- заряд ядра равен  $+Ze$ , а энергия кулоновского взаимодействия с ядром равна  $V = -\frac{Ze^2}{r}$ ;

- помимо взаимодействия с ядром появляется еще и взаимодействие между электронами, при этом взаимодействие каждого электрона с остальными зависит от мгновенной конфигурации расположения всех электронов.

Описать аналитически взаимодействие между электронами с учетом их мгновенной конфигурации практически невозможно. Поэтому используется формальное приближение, в котором межэлектронное взаимодействие учитывается в виде дополнительного потенциала  $V_{don}(r)$ . Этот потенциал является центральным (т.е. заряд его сосредоточен в центре) и сферическим (или усредненным по углам  $\theta$  и  $\varphi$ ) и, следовательно, зависит только от радиуса  $r$ . Для описания многоэлектронных атомов с помощью дополнительного потенциала наиболее часто применяются метод водородоподобных волновых функций и метод Хартри или Хартри-Фока.

### 10.3. Метод водородоподобных волновых функций

В методе водородоподобных функций рассматривается модель, в которой все электроны, за исключением одного, экранируют взаимодействие выбранного электрона с ядром, т.е. заряд ядра равен не  $Ze$ , а  $Z^*e = (Z - s)e$ , где  $s$  – степень экранировки. В качестве примера можно привести атомы с одним внешним электроном: Li, Na, K... Строго говоря, в этом случае решается многоэлектронная задача, однако, указанные атомы обладают одной особенностью, позволяющей приближенно свести задачу к задаче о движении одного электрона в поле центральных сил (эта модель подобна модели атома водорода). Если удалить из такого атома валентный электрон, то оставшиеся электроны образуют электронную оболочку, характерную для инертных газов. Например, ион  $Li^+$  имеет электронную оболочку, аналогичную электронной оболочке атома He. Электронная оболочка инертного газа образует весьма прочную систему, имеющую сферическую симметрию и мало деформируемую внешними воздействиями. Поэтому приближенно можно считать, что внешний валентный электрон вообще не влияет на внутренние электроны, и рассматривать движение внешнего электрона в поле ядра и внутренних электронов. В силу сферической симметрии распределения последних поле, создаваемое ими, будет центральным. Необходимо подчеркнуть еще раз, что это верно лишь приближенно, так как внешний электрон на самом деле будет поляризовать внутреннюю электронную оболочку.

Чтобы применить этот подход необходимо рассчитать степень экранировки  $s$ . Пусть  $\rho(r)$  – средняя плотность электрического заряда, создаваемая внутренними электронами. Тогда полный электронный заряд  $[-eN(r)]$ , заключенный внутри сферы радиуса  $r$ , будет равен

$$-eN(r) = 4\pi \int_0^r \rho(r) r^2 dr .$$

Учитывая, что заряд ядра равен  $+Ze$ , то полный заряд в рассматриваемой сфере можно представить в виде:

$$Z^*(r)e = [Z - N(r)]e , \quad (10.4)$$

где через  $Z^*(r)e$  обозначен эффективный заряд ядра на расстоянии  $r$ . Из (10.4) следует, что действие электронной оболочки сводится к экранированию поля ядра  $\frac{Ze^2}{r^2}$ , причем

это экранирование различно для различных расстояний от ядра. Вблизи ядра его поле не экранируется.

Часто, делая еще более грубое приближение, игнорируют зависимость эффективного заряда  $Z^*(r)e$  от  $r$  и берут какое-нибудь наиболее подходящее постоянное значение  $Z^* = Z - N(r_0)$ .

#### 10.4. Методы Хартри и Хартри-Фока

Метод Хартри (без обмена) был предложен английским физиком Д.Хартри в 1927 г. В этом методе вместо уравнения Шредингера для атома водорода, записывается уравнение Хартри для каждого электрона (поскольку рассматривается одноэлектронное приближение), в котором к потенциалу  $V = \frac{Ze^2}{r}$ , описывающему кулоновское взаимодействие электрона с ядром, добавляется потенциал  $V_x$ , описывающий взаимодействие электрона со всеми остальными электронами:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \left[ V + V_x \right] \psi = E \psi .$$

Первоначально волновые функции  $\psi$  задаются в виде, например, водородоподобных функций (нулевое приближение). С их помощью вычисляется  $V_x$ . Подставляя полученное значение  $V_x$  в уравнение Хартри, находят волновые функции первого приближения для каждого электрона. Затем опять уточняется значение  $V_x$  и т.д. до достижения заданной точности.

Более совершенным является метод Хартри-Фока (с обменом), разработанный советским физиком В.А.Фоком на основе метода Хартри в 1930 г. Так как электроны в атоме неразличимы, то обмен местами двух электронов не приводит к новому энергетическому состоянию. В то же время эти состояния, строго говоря, различны. Для учета обмена электронов местами Фоком был введен дополнительный, так называемый обменный, член в оператор кулоновского взаимодействия электронов. После чего уравнение Хартри-Фока приобрело следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \left[ V + V_x + V_\Phi \right] \psi = E \psi .$$

Уравнение Хартри-Фока решают последовательными приближениями как и уравнение Хартри.

#### 10.5. Орбитальные и атомные радиусы

Теоретические расчеты волновых функций для многих атомов уже выполнены. Полученные решения, представляющие собой распределение электронной плотности в пространстве, приведены в соответствующих справочниках. На рис. 10.8 приведен пример распределения электронной плотности для каждой орбитали (а) и суммарной электронной плотности (б) в атоме Na. Главный максимум на распределении электронной плотности  $R^2(r) \cdot r^2$  (в электронах/ат. ед.) для конкретной орбитали соответствует ее орбитальному радиусу, но радиус орбитали не соответствует атомному радиусу. С возрастанием номера оболочки орбитали становятся более пологими, а максимумы – более размытыми. Кривая распределения электронной плотности распространяется значительно далее максимума. Принято считать, что размер атома или иона определяется граничной поверхностью, которая охватывает

~95% электронной плотности внешней занятой орбитали. Размер атомов в одном ряду таблицы Менделеева закономерно изменяется, при этом размер щелочных элементов больше размера галогенидов, так как заряд ядра возрастает и возрастает сила взаимодействия электронов с ядром. В одной группе размеры атомов возрастают при переходе к более тяжелым, так как появляются новые электронные оболочки.

Для радиусов ионов также можно выделить ряд закономерностей. Радиус катионов при полной ионизации внешней оболочки резко уменьшается по сравнению с радиусом нейтрального атома, так как происходит полное освобождение внешней орбитали. Размеры анионов почти не изменяются – внешняя орбиталь уже занята и

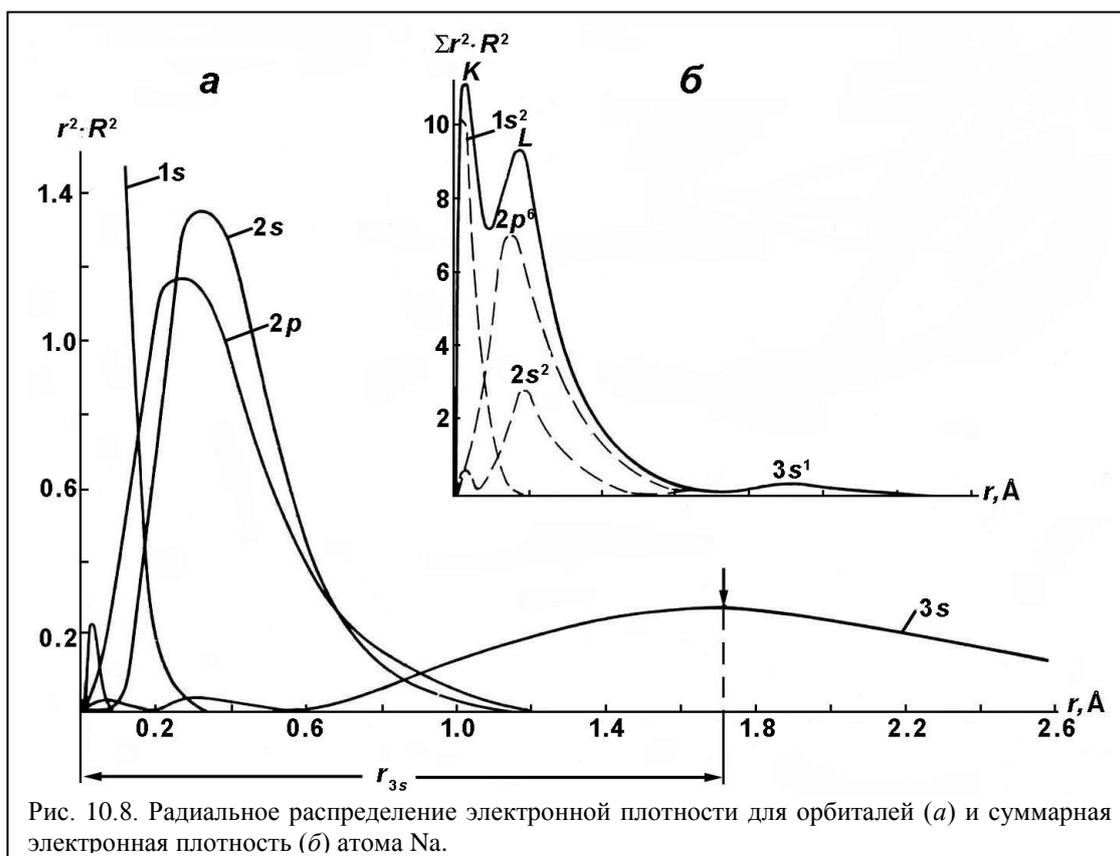


Рис. 10.8. Радиальное распределение электронной плотности для орбиталей (а) и суммарная электронная плотность (б) атома Na.

образование аниона сопровождается ее дозаполнением. Радиусы изоэлектронных ионов, например,  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$ , отличаются, т.к. заряд  $\text{Na}^+$  ( $Z = 11$ ) больше заряда  $\text{F}^-$  ( $Z = 9$ ), и, следовательно, радиус  $\text{Na}^+$  меньше радиуса  $\text{F}^-$ .

Для свободных атомов достаточно легко ввести определения атомного и ионного радиусов. Однако в твердом теле эти понятия не столь очевидны. Определение атомных радиусов в кристаллах было начато В.Л.Брэггом после открытия рентгеновских лучей и разработки рентгеноструктурного анализа. Брэгг определил размер атомов в кристалле как половину расстояния между соседними атомами. Этот подход оказался успешным, в первую очередь, для простых веществ с металлическим типом связи. Для ионных соединений и сложных соединений этот подход не совсем корректен.

Дж.Слэйтер использовал орбитальные радиусы, предполагая, что в ковалентных соединениях расстояние между атомами определяется перекрытием максимумов электронных плотностей соседних атомов. А. Ланде предложил чисто геометрический подход, в котором предполагалось, что анионы касаются друг друга, а катионы находятся в пустотах. Этот подход развивал В.М.Гольдшмидт, определивший размер

ионов пропорционально их поляризуемости, которая пропорциональна объему, занимаемому ионом. В это же время Л.Полинг для определения радиуса ионов в ионных соединениях использовал величину эффективного заряда ядра, обратно пропорционального размеру иона. В последнем случае требуется учет ряда факторов, например, координационного числа ионов. В связи с этим существует ряд сводок размеров атомов и ионов в кристаллах, выбор которых зависит от конкретного соединения. В приложении приведены данные Р.Шэннона и Ч.Притта.

Достижения рентгеноструктурного анализа позволяют построить карту электронной плотности в кристалле, которая явно свидетельствует о сложном распределении электронной плотности.

#### 10.6. Электронные конфигурации, термы

Описание многоэлектронного атома сводится к определению энергии различных состояний атома, которые зависят от конкретного распределения электронов по атомным орбиталиям. Перераспределение электронов (хотя бы одного) по орбиталиям приводит к изменению состояния всего атома. Наиболее выгодное по энергии состояние называется основным, остальные – возбужденными. Размещение электронов по атомным орбиталиям начинается с наиболее глубоких, т.е. с  $n=1$ . За счет экранировки в многоэлектронном атоме нарушается относительное расположение орбиталей оболочек. В атомах с малым числом электронов основной вклад в энергию орбитали вносит только взаимодействие электрона с ядром. Увеличение числа электронов и отступление от модели водородоподобного атома приводит к необходимости дополнительного учета межэлектронного взаимодействия. В связи с этим энергия атомной орбитали зависит уже не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального  $l$ . Энергия орбитали повышается при возрастании  $(n+l)$ , причем при одном и том же значении этой суммы меньшей энергией обладает орбиталь с меньшим  $n$  и большим  $l$ . В результате расчетов и по экспериментальным данным принята следующая примерная последовательность орбиталей:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \cong 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d .$$

Распределение электронов по оболочкам называется электронной конфигурацией. Заполнение атомных орбиталей производится в соответствии с принципом Паули и правилами Хунда. Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Следовательно, на одной орбитали могут находиться не более двух электронов. При записи электронной конфигурации цифрой указывается главное квантовое число (номер оболочки), латинской буквой орбиталь и верхним индексом число электронов. Например, электронные конфигурации полностью заполненных оболочек записываются следующим образом  $1s^2$ ,  $2p^6$ ,  $3d^{10}$ ,  $4f^{14}$ . Для многоэлектронных атомов можно указать все оболочки, но интерес представляют только внешние, не полностью заполненные, поскольку именно они определяют многие свойства атомов. Каждый электрон характеризуется орбитальным и спиновым движением, а также соответствующими этим типам движения механическим и магнитным моментами. Поэтому для описания многоэлектронного атома необходимо просуммировать по определенным правилам моменты всех электронов с учетом их взаимодействий. Поскольку моменты являются векторными величинами, то их сумма тоже будет вектором.

Пусть в атоме есть два электрона с квантовыми числами  $n_i, l_i, s_i$ , где  $i = 1, 2$ . Существует два предельных случая взаимодействия электронов: спин-орбитальное взаимодействие существенно сильнее межэлектронного взаимодействия и наоборот. В первом случае сначала надо учесть взаимодействие между орбитальным и спиновым моментами каждого отдельного электрона и получить его полный момент. Затем, сложив полные моменты отдельных электронов, рассчитать полный момент атома. На рис. 10.9 представлена схема векторного сложения моментов для этого случая. Такое приближение называется  $jj$ -приближением. В другом крайнем случае, когда межэлектронное взаимодействие доминирует, вначале независимо учитывается взаимодействие орбитальных моментов всех электронов и их спиновых моментов. В

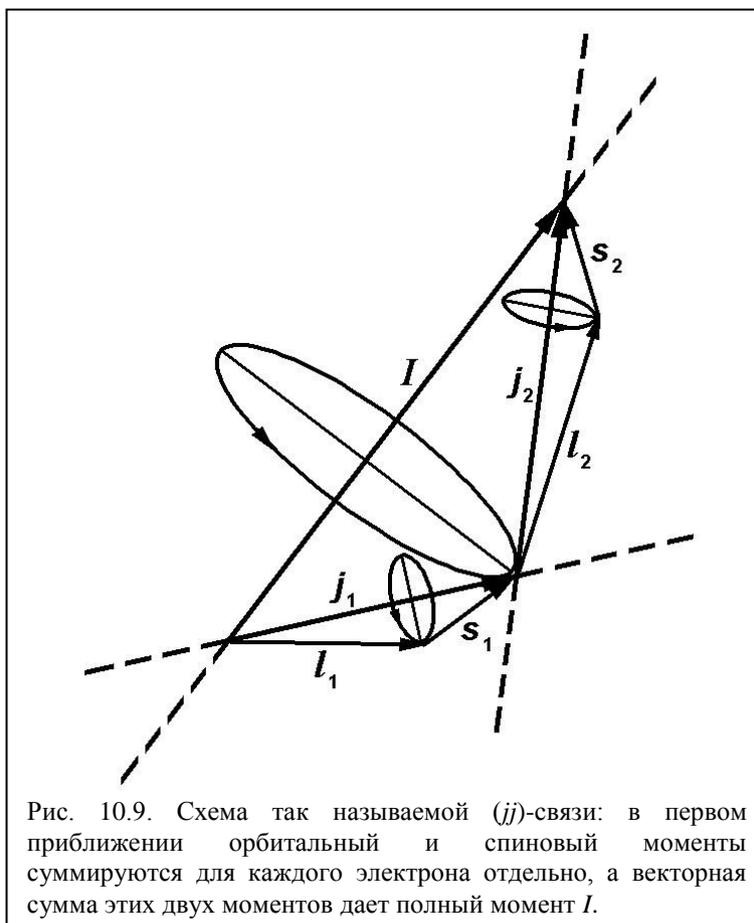
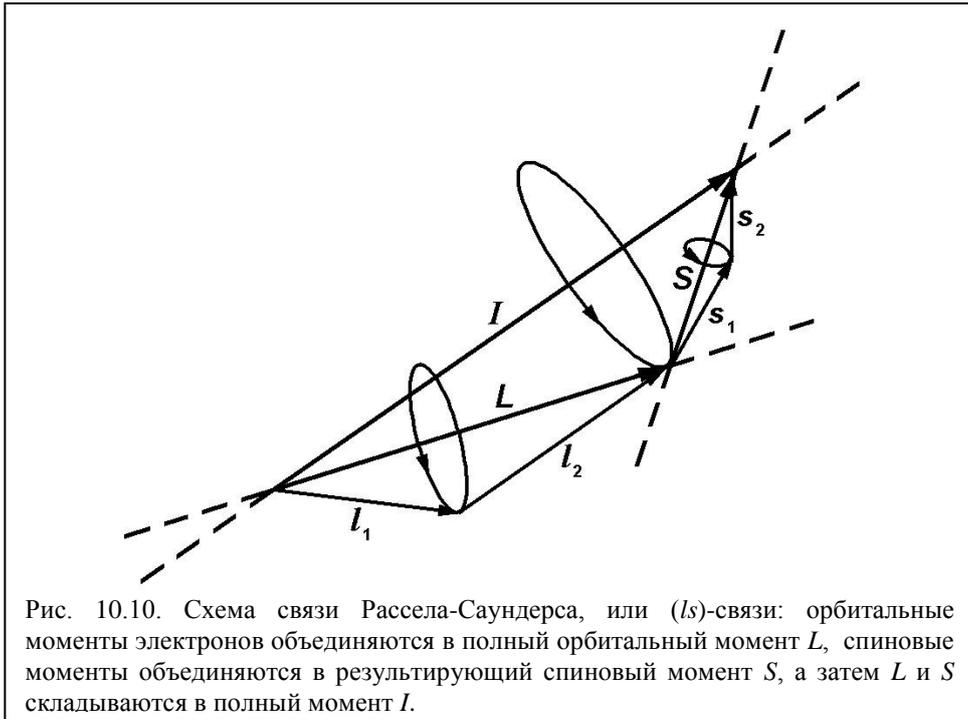


Рис. 10.9. Схема так называемой ( $jj$ )-связи: в первом приближении орбитальный и спиновый моменты суммируются для каждого электрона отдельно, а векторная сумма этих двух моментов дает полный момент  $I$ .

результате суммирования получаются полный орбитальный и полный спиновый моменты атома. Полный момент атома равен сумме орбитального и спинового моментов (рис. 10.10). Соответствующее приближение называется приближением Рассела-Саундерса или  $ls$ -приближением. Этот случай используется наиболее часто. Хотя для описания состояния атомов нередко необходимо использовать не только  $jj$ -или  $ls$ -приближения, но и промежуточные состояния. Таким образом, для описания состояния атома достаточно трех квантовых чисел, соответствующих трем моментам – орбитальному  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ , спиновому  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  и полному  $\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Для одноэлектронного атома каждому значению орбитального квантового числа



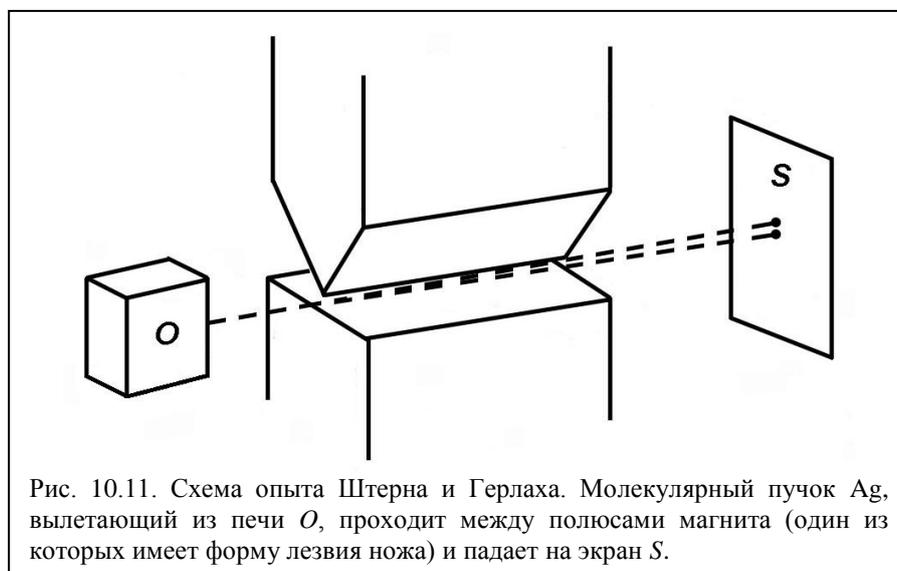
соответствовала своя орбиталь –  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , на которой находится электрон. В многоэлектронном атоме орбитальный момент  $\bar{L}$  получается в результате векторного сложения индивидуальных орбитальных моментов электронов. Для этого необходимо скалярно сложить магнитные орбитальные квантовые числа  $m_l$ . Результирующее состояние обозначается прописной латинской буквой по аналогии с одноэлектронным атомом:

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i = \sum m_l \quad \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{Состояние} & S & P & D & F & G & H \end{matrix}$$

Аналогично получается полный спиновый момент атома  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ . Векторное сложение спиновых моментов равно сумме магнитных спиновых квантовых чисел  $\sum m_s$ . Следует отметить, что полностью заполненные оболочки имеют нулевой момент атома, рассматривать следует только незаполненные оболочки. После учета межэлектронного взаимодействия необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие, которое приведет к суммированию  $\bar{L}$  и  $\bar{S}$  и образованию полного момента  $\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}$ . Очевидно, что  $I$  принимает значения от  $L + S$  до  $L - S$ , всего  $2S + 1$  значений при  $L > S$ , и всего одно значение  $I \geq 0$  при  $L < S$ . Сложение векторов  $\bar{L}$  и  $\bar{S}$  означает сложение их величин с учетом взаимной ориентации. Число возможных взаимных ориентаций орбитального и спинового моментов, равное  $2S + 1$ , называется спиновым вырождением, т.к. при отсутствии внешнего магнитного поля все эти ориентации энергетически равноценны. Величина  $\bar{I}$  также характеризуется квантовым числом  $m_l$  и соответствующим числом уровней в магнитном поле. Состояние многоэлектронного атома, полученное по этим правилам, обозначается термом:  $^{2S+1}L_I$ ,

в котором в зависимости от значения  $L$  указывается буква ( $S, P, D, F \dots$ ), а в качестве индексов спиновое вырождение и величина полного момента атома.

Экспериментально значение полного механического и магнитного моментов атомов было подтверждено исследованиями Штерна и Герлаха (1921 г.). В их опытах выбрасываемый из печи сквозь систему диафрагм тонкий пучок атомов Ag пролетал между полюсами магнита (рис. 10.11). Каждый отдельный атом отклонялся в



неоднородном магнитном поле в соответствии с величиной и направлением его момента. На экране фиксировалось положение потока частиц. С классической точки зрения при включении магнитного поля на экране должен был бы получиться расширившийся пучок, так как по классической теории моменты летящих сквозь поле атомов могут иметь любые значения. Но в квантовой теории проекция полного момента атома на некоторое направление (пространственное квантование) может иметь только определенное число значений, равное  $2I + 1$ . Следовательно, на экране след пучка должен расщепиться на конечное число отдельных следов.

Проведенные опыты действительно обнаружили разделение пучка атомов серебра на два. Этого и следовало ожидать, поскольку основным термом атома серебра является  $^2S_{1/2}$ -терм (один валентный электрон со спином  $1/2$  на  $s$ -орбитали,  $l = 0$ ). Полный момент атома Ag  $I = L + S = 1/2$ , а число проекций (мультиплетность) равно  $2I + 1 = 2$ . По величине расщепления можно определить и значение магнитного момента. Таким путем Герлаху удалось получить прямое доказательство того, что спиновый магнитный момент в точности равен одному магнетону Бора. Систематические исследования различных элементов дали результаты, находящиеся в полном согласии с теорией.

В многоэлектронном атоме заполнение орбиталей происходит последовательно, от самых нижних к более высоким. После заполнения всех внутренних оболочек необходимо определенным образом распределить оставшиеся электроны по орбиталям внешней оболочки.

Выбор основного состояния атома и символ терма основного состояния определяется правилами Хунда:

1. Основному состоянию соответствует терм с максимальной спиновой мультиплетностью, т.е. с максимальным числом неспаренных электронов.

2. Для данной конфигурации и спиновой мультиплетности основному состоянию соответствует терм с наибольшим орбитальным угловым моментом, т.е. вначале заполняются орбитали с максимальными положительными  $m_l$ .
3. Если подоболочка заполнена более чем наполовину, то основным является состояние с максимальным  $I$ , если менее чем наполовину, то с минимальным  $I$ .

В качестве примера можно рассмотреть атом кремния. Для расчета основного состояния атомов часто вместо орбиталей пользуются понятием квантовых ячеек, в которых располагают электроны. Число квантовых ячеек каждой подоболочки соответствует числу значений  $m_l$ , в каждой ячейке размещается максимум два электрона с противоположно направленными спинами.  $s$ -оболочка представляется в виде одной квантовой ячейки,  $p$ -оболочка – трех,  $d$ -оболочка – пяти,  $f$ -оболочка – семи.

Атом кремния содержит 14 электронов. Его электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Первая и вторая оболочки, а также одна подоболочка третьей оболочки заполнены полностью. Они не вносят вклад в  $L$  и  $S$ , т.к.  $\sum m_l$  и  $\sum m_s$  равны нулю. То же самое относится ко всем заполненным подоболочкам. Рассмотреть надо подоболочку  $3p^2$ . Подоболочка  $p$  соответствует орбитальному моменту  $l=1$ , а  $m_l = +1, 0, -1$ . По первому правилу Хунда для обеспечения максимума спина  $S$  атома электроны должны быть расположены в разных квантовых ячейках. Согласно второму правилу Хунда это будут ячейки с  $m_l = +1$  и  $m_l = 0$ . Отсюда  $L = \sum m_l = +1 + 0 = 1$ , что соответствует терму  $P$  основного состояния. Так как спин  $S = \sum m_s = +1/2 + 1/2 = 1$ , то спиновая мультиплетность равна  $2S + 1 = 3$ . Терм  $P$  является триплетом и в результате спин-орбитального взаимодействия может расщепиться на три компоненты. Мультиплетность указывается слева вверху  $^{2S+1}L$ . Таким образом, основное состояние есть  $^3P$ . Полный момент атома кремния  $I = (L + S) \div (L - S)$  пробегает значения 0, 1, 2. Т.к. подоболочка  $p$  содержит 2 электрона, а может вместить 6, то она заполнена менее чем наполовину и в основном состоянии  $I$  должно быть минимальным, т.е.  $I = L - S = 1 - 1 = 0$ . Окончательно получаем терм основного состояния атома кремния  $^{2S+1}L_I = ^3P_0$ . Согласно третьему правилу Хунда в пределах подоболочки  $^3P$  порядок уровней триплетта  $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$ . Это спиновый триплет, т.к. обусловлен тремя возможными взаимными ориентациями орбитального и спинового моментов. Степень вырождения также определяется значением  $I$ , так как  $m_l$  принимает значения от  $I$  до  $-I$ . Полная мультиплетность равна  $2I + 1$ . Для  $^3P_0$  есть одно состояние, для  $^3P_1$  – три состояния 1, 0, -1, для  $^3P_2$  – 5 состояний с различным значением полного момента  $I$ .

Распределение двух  $p$ -электронов кремния по состояниям с другими значениями  $m_l$  или  $m_s$  является энергетически менее выгодным, т.е. возбужденным состоянием, в которое атом может перейти в результате внешнего воздействия. В табл. 10.6 приведен расчет некоторых термов в атоме кремния с помощью квантовых ячеек.

Таблица 10.6. Термы атома кремния.

$m_l$	+1	0	-1	$\sum m_l$	$\sum m_s$	Терм
	↑	↑		1	1	$^3P_0$
	↑		↑	0	1	$^3S_1$
		↑	↑	1	1	$^3P_0$
	↑↓			2	0	$^1D_2$
	↑	↓		1	0	$^1P_1$
	↑		↓	0	0	$^1S_0$
		↑↓		0	0	$^1S_0$
		↑	↓	1	0	$^1P_1$
			↑↓	2	0	$^1D_2$

Если один электрон займет положение с  $m_l = -1$ , то терм такого состояния  $^3S$ . Уровни  $^3P$  и  $^3S$  согласно первому правилу Хунда находятся ниже остальных. Из них ниже состояние  $^3P$ , т.к. его  $m_l$  больше. Из остальных конфигураций различных всего три:  $^1D$ ,  $^1S$ ,  $^1P$ . Самый нижний уровень  $^1D$ , т.к.  $m_l = 2$  и больше остальных, далее следуют  $^1P$  и  $^1S$ . В результате получается последовательность:  $^3P$ ,  $^3S$ ,  $^1D$ ,  $^1P$ ,  $^1S$ . Для уровня  $^3S$   $L < S$ , т.к.  $L = 0$ , а  $S = 1$ .  $I$  при этом имеет одно значение (1) и этот уровень синглет. Только в магнитном поле он может расщепиться на  $2I + 1 = 3$  уровня. Уровень  $^1D$ :  $L = 2$ ,  $S = 0$ . Полный момент имеет одно значение  $I = 2$ , следовательно, есть один уровень  $^1D_2$ .

Таким образом, состояния с  $L = 0$  являются орбитальными синглетами. Остается только спиновое вырождение, которое может быть снято внешним магнитным полем. При  $S = 0$  состояние является спиновым синглетом и невырождено, все уровни с  $S = 0$  – синглеты и спин-орбитальным взаимодействием не расщепляются.

На рис. 10.12 приведена схема расщепления уровней  $3d^2$ -элемента в зависимости от учета возможных взаимодействий. Без учета взаимодействий электронов в пределах оболочки есть только один уровень  $3d^2$ . Учет отдельно орбитального и спинового взаимодействий электронов внешней оболочки приводит к образованию термов  $^{2S+1}L$ . Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к образованию мультиплетов  $^{2S+1}L_J$ . Наложение внешнего магнитного поля может снять спиновое вырождение и привести к расщеплению мультиплетов. В таблицах 10.7 и 10.8 приведены термы основных состояний ряда элементов и ионов.

Таблица 10.7. Термы основных состояний  $s$  и  $p$ -элементов.

Конфигурация	Терм основного состояния		Элементы
$s^1$	$^2S$	$^2S_{1/2}$	H, Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au
$s^2$	$^1S$	$^1S_0$	Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg
$p^1$	$^2P$	$^2P_{1/2}$	B, Al, Ga, In, Tl
$p^5$		$^2P_{3/2}$	F, Cl, Br, I

$p^2$	$^3P, ^1D, ^1S$	$^3P_0$	C, Si, Ge, Sn, Pb
$p^4$		$^3P_2$	O, S, Se, Te
$p^3$	$^4S, ^2D, ^2P$	$^4P_{3/2}$	N, P, As, Sb, Bi
$p^6$	$^1S$	$^1S_0$	$O^{2-}, F^-, Ne, S^{2-}, Cl^-, Ar$ и т.п.

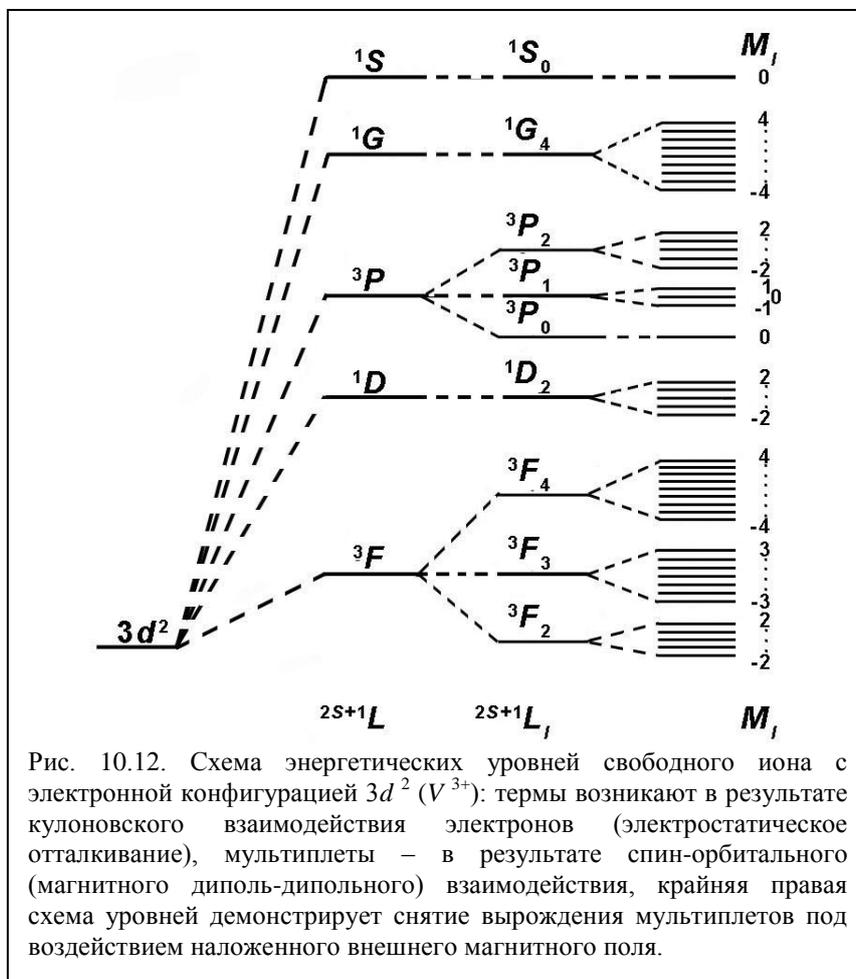


Таблица 10.8. Термы основных и возбужденных состояний ионов  $d$ -элементов.

$d^1d^9$	$^2D$	$Ti^{3+}, V^{4+}(d^1); Cu^{2+}(d^9)$
$d^2d^8$	$^3F$ $^3D, ^3P, ^3S$ $^1G, ^1D, ^1S$	$V^{3+}(d^2); Ni^{2+}(d^8)$
$d^3d^7$	$^4F$ $^4D, ^4P, ^4S$ $^2H, ^2G, ^2F, ^2D$	$V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}(d^3), Co^{2+}(d^7)$
$d^4d^6$	$^5D$ $^5P, ^5S$ $^3H, ^3G, ^3S, ^3S, ^3D, ^3P, ^3P$ $^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$	$Mn^{3+}(d^4), Fe^{2+}(d^6)$
$d^5$	$^6S$	$Mn^{2+}, Fe^{3+}$

${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P$ ${}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2G, {}^2F, {}^2F, {}^2D,$ ${}^2D, {}^2D, {}^2P, {}^2S$	
--	--

Переход электронов внешней оболочки с основного на возбужденные уровни и их возврат на основной уровень сопровождается поглощением и испусканием электромагнитного излучения – от рентгеновского до ближнего инфракрасного. Число возможных переходов между уровнями зависит от величин орбитального и полного моментов атома. Однако не все переходы между уровнями разрешены. Квантово-механический расчет показывает, что разрешены переходы между уровнями, для которых выполняются следующие правила отбора:  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$  и  $\Delta I = 0, \pm 1$ . Условие  $\Delta L = \pm 1$  указывает на то, что разрешены переходы между уровнями разной четности:  $S \leftrightarrow P$ ,  $P \leftrightarrow D$ ,  $D \leftrightarrow F$ . Для свободных атомов эти условия выполняются достаточно строго. Например, для  $n=1$  есть только один уровень с  $L=0$ ,  $S=0$  и полный момент  $I=0$ . Для  $n=2$  значения  $L=0, \pm 1$ . Таким образом,  $L$ -оболочка состоит из трех уровней (в рентгеновских методах, обозначаемых  $L_I, L_{II}, L_{III}$ ) и максимальное число переходов между уровнем  $n=1$  и уровнем  $n=2$  равно трем. Но в результате запрета перехода между состояниями с  $L=0$  один переход не наблюдается. Также следует учитывать, что переходы между состояниями с  $I=0$  запрещены.

Учёт спин-орбитального взаимодействия нарушает приближённое правило отбора  $\Delta S = 0$  и появляются так называемые интеркомбинационные переходы, вероятности которых тем больше, чем больше атомный номер элемента. В частности, оно является причиной дублетной структуры спектров атомов щелочных металлов. В результате спин-орбитального взаимодействия каждый уровень с  $L=1$  и  $S=1/2$  расщепляется на два с полным моментом  $I=1/2$  и  $3/2$ . По этой же причине характеристическое рентгеновское излучение обладает тонкой структурой: вместо одной  $K_\alpha$ -линии появляются очень близкие  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  линии.  $M$ -оболочка состоит из пяти уровней, что приводит к усложнению спектрального состава  $L$ - и  $M$ -серий.

Спектры излучения и поглощения, обусловленные переходами между уровнями валентных электронов, служат основой методов спектрального анализа: эмиссионного, в котором регистрируется излучение плазмы, содержащее изучаемое вещество, и абсорбционного, в котором регистрируется спектр поглощения плазмы. В спектральном анализе вещество (минералы, горные породы) разогревается до высоких температур, в результате чего оно разлагается на отдельные атомы. Спектры излучения и поглощения соответствуют переходам в свободном атоме, так как химических связей между атомами нет. Положение линий излучения в спектре конкретных элементов хорошо известно и обобщено в виде атласов\*. На рис. 10.13 приведены примеры аналитических линий поглощения некоторых элементов. На спектрах хорошо видна тонкая структура линий. В качестве аналитических линий рекомендовано использовать отдельные линии тонкой структуры, которые не совпадают с линиями других элементов.

В настоящее время существует несколько разновидностей спектрального анализа – атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический. Они реализованы в виде следующих методов:

- пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS, AAC);

\* Детальное описание физических основ методов атомной спектроскопии приведено в работе "Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия", в 2-х частях. - С.-Пб. АНО НПО «Мир и Семья», 2002.

- атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (GFAAS, ЭТААС);
- оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, ИСП-ОЭС);
- масс-спектрометрия, в том числе с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ИСП-МС).

Все методы, за исключением масс-спектрометрического, основаны на измерении спектров поглощения или излучения высокотемпературной плазмы, в состав которой

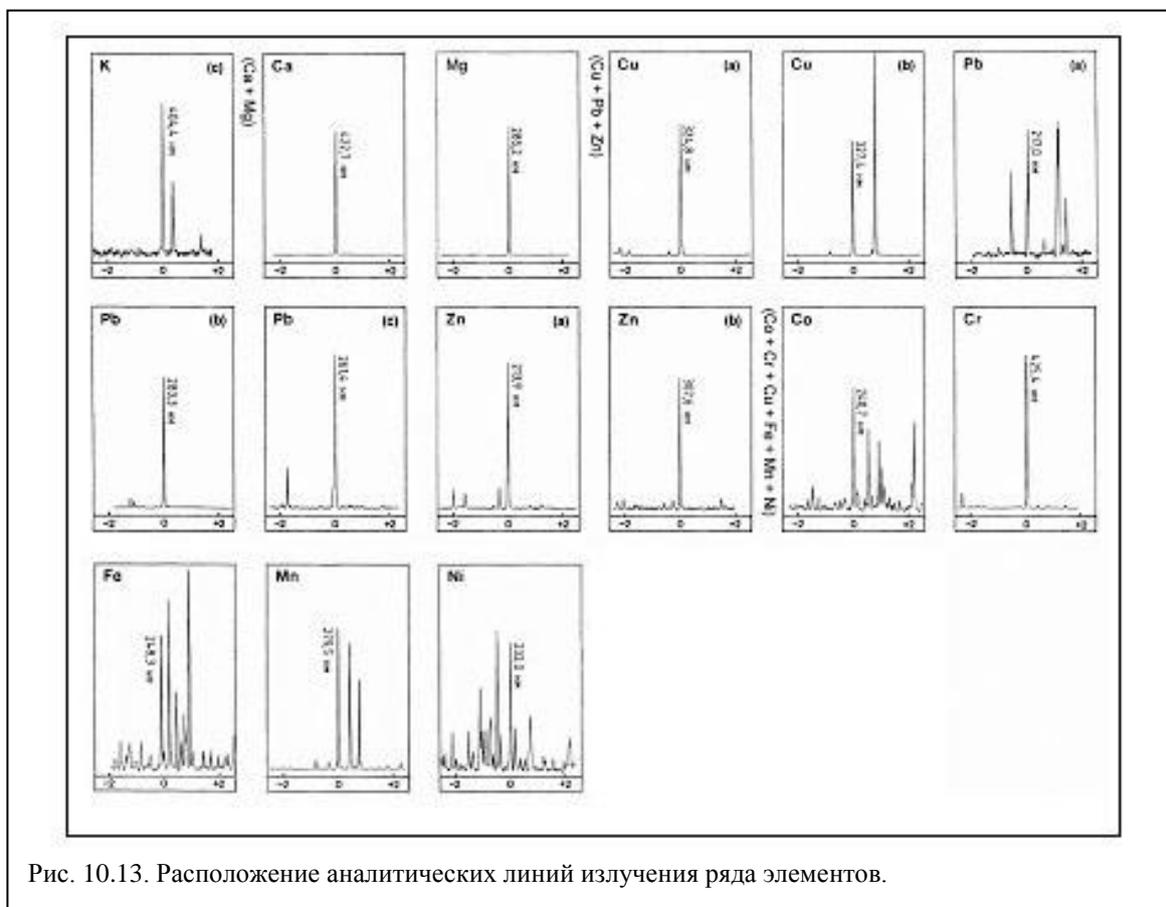


Рис. 10.13. Расположение аналитических линий излучения ряда элементов.

введено исследуемое вещество. Общим элементом всех атомно-спектральных приборов является атомизатор – устройство, переводящее в атомарное состояние вещество пробы, чаще всего предварительно переведенное в раствор. В качестве атомизаторов используются пламенная горелка (метод ААС), трубчатая графитовая печь (метод ЭТААС) или плазменный разряд в газе (методы ИСП).

В атомно-абсорбционном методе регистрируется спектр поглощения газа с исследуемым веществом. В качестве источника излучения применяются лампы с полым катодом, спектр излучения которых линейчатый и соответствует определяемому элементу. Для определения содержания каждого элемента необходимо использовать отдельную лампу, поэтому состав изучаемой пробы определяется последовательно по каждому элементу. В настоящее время есть приборы с лампами сплошного спектра, которые позволяют измерить содержание многих элементов одновременно.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой кювете позволяет увеличить выдержку атомов измеряемого элемента на пути светового луча, что существенно повышает чувствительность метода.

В методе оптической эмиссионной спектрометрии регистрируется спектр излучения плазмы, содержащей атомизированное вещество пробы. В методе ИСП ОЭС высокочастотный плазменный разряд поддерживается в трубке, через которую пропускается аргон. Исследуемая проба впрыскивается в разряд, в котором переводится в атомарное состояние. Излучение регистрируется детекторами на твердотельных полупроводниковых матрицах, позволяющих регистрировать одновременно излучение многих элементов.

В масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой плазменный разряд используется для получения однозарядных ионов из элементов пробы, которые затем направляются в масс-спектрометр и разделяются по соотношению массы к заряду. Ионы с определенным отношением массы к заряду направляются на детектор, определяющий их количество. ИСП-МС – один из немногих методов анализа, который позволяет определять следовые содержания и соотношения изотопов элементов.

Типичные пределы обнаружения для основных методов атомной спектрометрии представлены в таблице 10.9. Метод ИСП-МС не является спектроскопическим методом, однако его характеристики приведены в таблице для сравнения с другими методами при выборе корректного метода анализа при решении конкретной задачи.

Таблица 10.9. Пределы обнаружения атомно-спектральных методов, мкг/л (ppb)  
(Компания "СервисЛаб", <http://www.servicelab.ru/docs/as.pdf>)

Элемент	ААС	ЭТААС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС	Элемент	ААС	ЭТААС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС
Ag	1,5	0,005	0,6	0,002	Mo	45	0,03	0,5	0,001
Al	45	0,1	1	0,005 <sup>a</sup>	Na	0,3	0,005	0,5	0,0003 <sup>c</sup>
As	150	0,05	2	0,0006 <sup>b</sup>	Nb	1500		1	0,0006
Au	9	0,15	1	0,0009	Nd	1500		2	0,0004
B	1000	20	1	0,003 <sup>c</sup>	Ni	6	0,07	0,5	0,0004 <sup>c</sup>
Ba	15	0,35	0,03	0,00002 <sup>d</sup>	Os			6	
Be	1,5	0,008	0,09	0,003	P	75000	130	4	0,1 <sup>a</sup>
Bi	30	0,05	1	0,0006	Pb	15	0,05	1	0,00004 <sup>d</sup>
Br				0,2	Pd	30	0,09	2	0,0005
C				0,8 <sup>e</sup>	Pr	7500		2	0,00009
Ca	1,5	0,01	0,05	0,0002 <sup>d</sup>	Pt	60	2,0	1	0,002
Cd	0,8	0,002	0,1	0,00009 <sup>d</sup>	Rb	3	0,03	5	0,0004
Ce			1,5	0,0002	Re	750		0,5	0,0003
Cl				12	Rh	6		5	0,0002
Co	9	0,15	0,2	0,0009	Ru	100	1,0	1	0,0002
Cr	3	0,004	0,2	0,0002 <sup>d</sup>	S			10	28 <sup>j</sup>
Cs	15			0,0003	Sb	45	0,05	2	0,0009
Cu	1,5	0,014	0,4	0,0002 <sup>c</sup>	Sc	30		0,1	0,004
Dy	50		0,5	0,0001 <sup>f</sup>	Se	100	0,05	3	0,0007 <sup>b</sup>
Er	60		0,5	0,0001	Si	90	1,0	10	0,03 <sup>a</sup>
Eu	30		0,2	0,00009	Sm	3000		2	0,0002
F				372	Sn	150	0,1	2	0,0005 <sup>a</sup>
Fe	5	0,06	0,1	0,0003 <sup>d</sup>	Sr	3	0,025	0,05	0,00002 <sup>d</sup>
Ga	75		1,5	0,0002	Ta	1500		1	0,0005
Gd	1800		0,9	0,0008 <sup>g</sup>	Tb	900		2	0,00004
Ge	300		1	0,001 <sup>h</sup>	Te	30	0,1	2	0,0008 <sup>k</sup>

Hf	300		0,5	0,0008	Th			2	0,0004
Hg	300	0,6	1	0,016 <sup>1</sup>	Ti	75	0,35	0,4	0,003 <sup>1</sup>
Ho	60		0,4	0,00006	Tl	15	0,1	2	0,0002
In	30		1	0,0007	Tm	15		0,6	0,00006
Ir	900	3,0	1	0,001	U	15000		10	0,0001
K	3	0,005	1	0,0002 <sup>d</sup>	V	60	0,1	0,5	0,0005
La	3000		0,4	0,0009	W	1500		1	0,005
Li	0,8	0,06	0,3	0,001 <sup>c</sup>	Y	75		0,2	0,0002
Lu	1000		0,1	0,00005	Yb	8		0,1	0,0002 <sup>m</sup>
Mg	0,15	0,004	0,04	0,0003 <sup>c</sup>	Zn	1,5	0,02	0,2	0,0003 <sup>d</sup>
Mn	1,5	0,005	0,1	0,00007 <sup>d</sup>	Zr	450		0,5	0,0003

Все пределы обнаружения приведены в микрограммах на литр; определялись в элементных стандартах в разбавленных водных растворах. Все расчеты пределов обнаружения основаны на 98 %-ном доверительном интервале ( $3\sigma$ -критерий).

Все атомно-абсорбционные пределы обнаружения найдены при индивидуально оптимизированных параметрах анализа, включая использование безэлектродных газоразрядных ламп System 2 везде, где это возможно. Анализ выполнялся на системе AAnalyst 800.

Все ИСП-ОЭС пределы обнаружения (по приборам Optima 7000/7300) были получены в условиях параллельного многоэлементного анализа в аксиальном режиме обзора на приборах DV, с использованием циклонной распылительной камеры и концентрического распылителя.

Ртуть определялась методом анализа холодного пара, с применением проточно-инжекционных систем FIAS-100 и FIAS-400 и амальгамирующей приставки.

Предел обнаружения без амальгамирующей приставки составляет 0,2 мкг/л с лампой полого катода и 0,05 мкг/л с безэлектродной газоразрядной лампой System 2. (Предел обнаружения ртути со специальными ртутными анализаторами FIMS-100 или FIMS-400 составляет < 0,005 мкг/л без амальгамирующей приставки и < 0,0002 мкг/л с амальгамирующей приставкой.) Гидридные пределы обнаружения найдены с применением ртуть-гидридной системы MHS-15.

Пределы обнаружения ЭТААС найдены на системе AAnalyst 800 при нанесении 50 мкл образца в кюветы с интегрированной платформой, при стабилизации температуры в платформе (режим STPF).

Пределы ЭТААС определения могут быть улучшены применением нескольких реплик нанесения образца.

Если не указано иначе, все ИСП-МС пределы обнаружения найдены на приборе ELAN 9000, оснащенном распылительной камерой Скотта из ритона, поперечным распылителем Type II и никелевыми конусами интерфейса. Все пределы обнаружения определены, используя 3-секундные интервалы регистрации, не менее чем по 8 повторным измерениям.

Буквенные индексы, сопровождающие пределы ИСП-МС анализа, указывают на применение специальных условий или приборов других u1084 моделей, а именно следующим образом: **a** определено на приборе ELAN DRC в стандартном режиме с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода. **b** определено на приборе ELAN DRC в режиме ДРС с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода. **c** определено на приборе ELAN DRC в стандартном режиме в условиях чистого помещения класса 100, с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода. **d** определено на приборе ELAN DRC в режиме ДРС в условиях чистого помещения класса 100 с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода. **e** по изотопу C-13. **f** по изотопу Dy-163. **g** по изотопу Gd-157. **h** по изотопу Ge-74. **i** по изотопу Hg-202. **j** по изотопу S-34. **k** по изотопу Te-125. **l** по изотопу Ti-49. **m** по изотопу Yb-173.

#### Контрольные вопросы

1. В чем заключается физический смысл волновой функции?
2. На каких оболочках могут быть  $p$ -орбитали?
3. На каких оболочках могут быть  $d$ -орбитали?
4. На каких оболочках могут быть  $f$ -орбитали?
5. В чем заключается отличие  $s$ -орбиталей от  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей?
6. Чем отличается орбитальный радиус от атомного в одноэлектронном атоме?

7. Как изменяется атомный радиус в пределах одного периода таблицы Менделеева?
8. Как изменяется атомный радиус в пределах одной группы таблицы Менделеева?
9. Отличаются ли ионные радиусы изоэлектронных ионов?
10. В каком случае справедливо *jj*-приближение при описании многоэлектронных атомов?
11. В каком случае справедливо *ls*-приближение при описании многоэлектронных атомов?
12. Чему равен полный орбитальный момент Ne?
13. Чему равен полный спиновый момент Xe?
14. Чему равен полный момент Ag?
15. Что такое терм?
16. Чему равна спиновая мультиплетность?
17. По интенсивности какого излучения проводится измерение концентрации элемента в пробе в атомно-абсорбционном методе?
18. По интенсивности какого излучения проводится измерение концентрации элемента в пробе в оптической эмиссионной спектроскопии?