6. СТРОЕНИЕ АТОМА

Решение уравнения Шредингера для электрона в кулоновской яме ядра показывает, что электрон в атоме может иметь энергию

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2},$$

где m_e – масса электрона; Z – атомный номер; n = 1, 2, 3 … – главное квантовое число.

Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра в состоянии n

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e Z e^2}n^2.$$

При $n = 1$ и $Z = 1$ это расстояние совпадает с радиусом первой боровской орбиты.

Модуль момента импульса электрона в атоме

$$|L_\ell| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}, \qquad (6.1)$$

где ℓ = 0, 1, 2, …, n – 1… называется орбитальным квантовым числом.

Проекция момента импульса на любую ось (например, z) тоже может принимать лишь определенные значения

$$L_{\ell z} = m_\ell\hbar,$$

где $m_\ell = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm\ell$ называется магнитным квантовым числом.

Магнитное квантовое число определяет также проекцию магнитного момента, создаваемого движением электрона вокруг ядра:

$$\mu_{\ell z} = -\mu_B m_\ell.$$

Модуль магнитного момента электрона

$$|\mu_\ell| = \mu_B\sqrt{\ell(\ell+1)},$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_e$ = 0,927 · 10^{-23} Дж/Тл – магнетон Бора. Отношение модулей орбитальных магнитного и механического моментов называется гиромагнитным отношением:

$$|\mu_\ell|/|L_\ell| = \mu_{\ell z}/L_{\ell z} = \mu_B/\hbar = e/(2m_e).$$

Электрон обладает также собственным механическим моментом импульса

$$|L_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)},$$

где s = ½ – спиновое квантовое число.

Соответствующий ему магнитный момент также квантован

$$|\mu_s| = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)}.$$

Проекции спинового момента импульса и магнитного момента на направление z внешнего магнитного поля соответственно

$$L_{sz} = \hbar m_s \quad \text{и} \quad \mu_{sz} = 2\mu_B m_s,$$

где m_s – спиновое квантовое число, m_s ±1/2.

Гиромагнитное отношение для спиновых магнитного и механического моментов оказывается в 2 раза больше, чем для орбитальных моментов:

$$|\mu_s|/|L_s| = \mu_{sz}/L_{sz} =$$

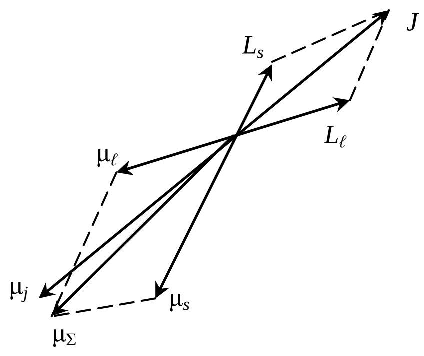

Рис.10

$$= 2\mu_B/\hbar = e/m_e \,.$$

Орбитальный (L_ℓ) и спиновый (L_s) моменты импульса электрона складываются и дают полный момент импульса электрона J (рис.10), который квантуется так же:

$$|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}\,, \qquad (6.2)$$

где $J = |\ell \pm s| = |\ell \pm 1/2|$ – внутреннее квантовое число. Проекция полного момента на направление внешнего магнитного поля

$$J_z = \hbar m_J \,,$$

где m_j может принимать $2J + 1$ значение от $-J$ до J. Для описания состояния электрона в атоме используют четыре квантовых числа: n, ℓ, m_ℓ и m_s или n, ℓ, j, m_j. Обычно для орбитального квантового числа ℓ используют следующие обозначения:

ℓ	0	1	2	3	4
Состояние электрона	s	p	d	f	g

При втором способе описания термов обозначение состояния электрона s, p, d, f, … дополняют значением квантового числа (справа внизу) и мультиплетности терма $2s + 1$ (слева сверху). Например $^3p_0$ означает, что $\ell = 1$, $s = 1$, $j = 0$.

Из-за разных гиромагнитных отношений для спинового и орбитального моментов суммарный магнитный момент оказывается не параллельным суммарному механическому моменту. Поэтому вводится специальный коэффициент $g_Л$ – фактор Ланде, который есть, в сущности, коэффициент пропорциональности между j и μ_j:

$$\mu_j = -g_Л \mu_B j \,;$$

$$g_Л = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \,. \qquad (6.3)$$

Чтобы описать структуру сложного атома, надо знать состояния всех его электронов. В легких и средних атомах орбитальные моменты отдельных электронов складываются в суммарный орбитальный момент

$$L = L_{\ell 1} + L_{\ell 2} + L_{\ell 3} + \ldots = \sum_i L_{\ell i} \,,$$

а спиновые – в суммарный спиновый

$$S = \sum_i L_{si}$$

и полный момент

$$J = L + S \,. \qquad (6.4)$$

В тяжелых атомах полный момент равен сумме полных моментов отдельных электронов:

$$J = \sum_i J_i \,,$$

где $J_i = L_{\ell i} + L_{si}$.

Магнитный момент атома

$$|\mu_J| = g_Л \sqrt{J(J+1)}\,\mu_B \,.$$

Состояния атомов обозначаются так же, как состояния отдельных электронов, но используют прописные буквы. Например, $^3P_0$ означает, что $L = 1$, $S = 1$, $J = 0$.

Порядок заполнения энергетических уровней в атоме определяется эмпирическими правилами Клечковского. Первое правило Клечковского: сначала будут заполняться уровни с наименьшей суммой квантовых чисел $n + \ell$. Второе правило Клечковского: если два уровня имеют одинаковую сумму квантовых чисел $n + \ell$, то первым будет заполняться уровень с меньшим n.

Электроны подчиняются принципу Паули: каждый энергетический уровень может быть заселен не более чем двумя электронами с противоположными спинами. Энергии некоторых состояний могут совпадать, т.е. может иметь место вырождение. В этом случае электроны заселяют состояния таким образом, чтобы спин S атома был максимален и при этом по возможности максимальным было значение L. Таково правило Гунда.

При попадании атома во внешнее магнитное поле B с полем взаимодействуют как орбитальный, так и спиновый магнитные моменты электронов. Кроме того, эти моменты взаимодействуют между собой (спин-орбитальное взаимодействие). В случае слабого поля взаимодействие магнитных моментов с внешним полем меньше, чем спин-орбитальное взаимодействие, и атом приобретает дополнительную энергию

$$\Delta E = -(\mu B) = g_{\text{Л}} \mu_{\text{В}} m_J B,$$

которая зависит от квантового числа m_J, т.е. снимается вырождение по m_J.

В сильном магнитном поле спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, связь между L и S разрывается, и они проецируются на направление поля независимо друг от друга. В этом случае

$$\Delta E = \mu_{\text{В}} B (m_L + 2m_S).$$

Пример 1. Каково максимальное число электронов, находящихся в состояниях, описываемых данным главным квантовым числом n?

Решение. Каждому квантовому числу n соответствует n различных значений орбитального квантового числа ℓ: $\ell = 0,\ 1,\ 2, \ldots, (n-1)$. В свою очередь каждому значению ℓ соответствуют $2\ell + 1$ значения магнитного квантового числа: $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \ell$. На каждом уровне m_ℓ могут быть два электрона со спиновыми квантовыми числами $m_s = \pm 1/2$. Полное количество электронов на оболочке n

$$N = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2.$$

Пример 2. Электрон в атоме находится в d-состоянии. Определить орбитальный момент импульса электрона и максимальное значение проекции момента импульса на направление внешнего магнитного поля.

Решение. Электрон в d-состоянии описывается орбитальным квантовым числом $\ell = 2$. Модуль орбитального момента при этом согласно формуле (6.3) $|L_\ell| = \hbar\sqrt{6}$. Проекция момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать значения $L_{\ell z} = \hbar m_\ell$, соответствующие различным значениям магнитного квантового числа m_ℓ: $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$. Максимальная проекция орбитального момента соответствует максимальному значению $m_\ell = 2$: $L_{\ell z} = 2\hbar$.

Пример 3. Найти максимально возможный полный механический момент и соответствующее спектральное обозначение терма атома натрия, валентный электрон которого имеет главное квантовое число $n = 4$.

Решение. Атом натрия имеет один электрон на внешней оболочке и спин этого электрона равен 1/2. Поэтому мультиплетность $2S + 1 = 2$. Механический момент максимален, если максимально орбитальное квантовое число. Главное квантовое число $n = 4$, ему соответствует максимальное значение $L = 3$. Тогда внутреннее квантовое число согласно формуле (6.4) $J = 3 + 1/2 = 7/2$. Обозначение соответствующего терма $^2F_{7/2}$. Максимально возможный механический момент по (6.2) $|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)} = \hbar\sqrt{7 \cdot 9/(2 \cdot 2)} = \hbar\sqrt{63}/2$.

Пример 4. Найти полное расщепление терма $^2D_{3/2}$ в магнитном поле $B = 2$ Тл, считая его слабым (случай 1) и сильным (случай 2) полем.

Решение. Состояние $^2D_{3/2}$ означает, что $J = 3/2$, $L = 2$, $S = 1/2$. Фактор Ланде определим по формуле

$$g_Л = 1 + \frac{(3/2)\cdot(5/2) + (1/2)\cdot(3/2) - 2\cdot 3}{2\cdot(3/2)\cdot(5/2)} = \frac{4}{5}.$$

Случай 1. Дополнительная энергия этого состояния в слабом магнитном поле $\Delta E = \frac{4}{5}\frac{e\hbar B}{2m_e}m_J$. Квантовое число m_J может принимать $2J+1$ значений от $-J$ до J. Полное расщепление соответствует разности энергий уровней с $m_J = -3/2$ и $m_J = 3/2$

$$\Delta\varepsilon = 2\Delta E = 2\frac{4}{5}\frac{e\hbar B}{2m_e}\frac{3}{2}.$$

Подставляя численные данные, получим $\Delta\varepsilon = 276{,}9 \cdot 10^{-6}$ эВ.

Случай 2. Энергетический сдвиг в сильном магнитном поле $\Delta E = \mu_B B(m_L + 2m_S)$. Квантовые числа m_L и m_S могут иметь значения от –2 до 2 и от –1/2 до 1/2 соответственно. Сумма $m_L + 2m_S$ будет иметь максимальное значение 3 и минимальное значение –3. Максимальное расщепление $\Delta\varepsilon = 2\Delta E = 2\frac{e\hbar B}{2m_e}3$. Подставляя числовые значения, получим $\Delta\varepsilon = 692{,}3 \cdot 10^{-6}$ эВ.

Задачи.

1. Заполненной электронной оболочке соответствует главное квантовое число $n = 3$. Определить число электронов на этой оболочке, которые имеют одинаковые квантовые числа: а) $m_s = -1/2$; б) $m_\ell = 0$; в) $m_\ell = -1$, $m_s = 1/2$.

2. Заполненной электронной оболочке соответствует главное квантовое число $n = 4$. Установить число электронов на этой оболочке, имеющих одинаковые квантовые числа: а) $m_\ell = -3$; б) $m_s = 1/2$, $m_\ell = 2$; в) $m_s = -1/2$, $m_\ell = 1$.

3. Сколько электронов в атоме могут иметь одинаковые квантовые числа в случаях: а) n, ℓ, m_ℓ, m_s; б) n, ℓ, m_ℓ.

4. Валентный электрон атома Na находится в состоянии с $n = 3$, имея при этом максимально возможный полный механический момент. Каков его магнитный момент в этом состоянии?

5. Во сколько раз орбитальный момент импульса L_ℓ электрона, находящегося в f-состоянии, больше, чем электрона в p-состоянии?

6. Электрон в атоме водорода находится в состоянии $1s$. Поглотив фотон с энергией $E = 12{,}1$ эВ, он перешел в возбужденное состояние с максимально возможным орбитальным квантовым числом. Как изменился момент импульса ΔL_ℓ орбитального движения электрона?

7. Определить суммарное максимальное число s-, p-, d-, f- и g-электронов, которые могут находиться на N- и O-оболочках атома.

8. Найти кратность вырождения состояний ^2p, ^3d и ^4f с максимально возможными полными механическими моментами.

9. Написать электронную формулу элемента № 79 и объяснить порядок заполнения уровней.

10. Написать электронную формулу элемента № 47 и объяснить порядок заполнения уровней.

11. У какого элемента заполнены K-, L- и M-оболочки и $4s$-подоболочка, а также наполовину заполнена $4p$-подоболочка?

12. Найти с помощью правила Гунда полный механический момент атомов в основном состоянии, если их незаполненная подоболочка содержит три и семь d-электронов.

13. Найти с помощью правила Гунда полный механический момент атомов в основном состоянии, если их незаполненная подоболочка содержит три и четыре p-электронов.

14. Определить спиновый механический момент атома в состоянии D_2, если максимальное значение проекции магнитного момента в этом состоянии $4\mu_B$.

15. Вычислить с помощью правила Гунда магнитный момент основного состояния атома, незамкнутая подоболочка которого заполнена ровно наполовину пятью электронами.

16. Возбужденный атом имеет электронную конфигурацию $1s^22s^22p3d$ и находится при этом в состоянии с максимально возможным полным механическим моментом. Каков магнитный момент атома в этом состоянии?

17. Найти полный механический момент атома в состоянии с $S = 3/2$ и $L = 2$, если известно, что магнитный момент его равен нулю.

18. Установить возможные значения полных механических моментов атомов, находящихся в состояниях ^4P и ^5D.

19. Какие значения квантового числа J может иметь атом в состоянии с квантовыми числами S и L, равными соответственно 2 и 3; 3 и 3; 5/2 и 2?

20. На сколько подуровней расщепятся в слабом магнитном поле терм $^3P_0$, $^2F_{5/2}$, $^4D_{1/2}$? Составить схему уровней.

21. Атом находится в слабом магнитном поле с индукцией $B = 0{,}25$ Тл. Найти полную величину расщепления в электрон-вольтах термов ^1P и $^3F_4$. Составить схему уровней.

22. Атом находится в слабом магнитном поле с индукцией $B = 1{,}0$ Тл. Какова полная величина расщепления в электрон-вольтах термов ^1S и $^2D_{5/2}$. Составить схему уровней.

23. Определить максимальную энергию ΔE магнитного взаимодействия атома, находящегося в состоянии ^1D с магнитным полем, индукция которого $B = 1$ Тл (слабое поле) и $B = 50$ Тл (сильное поле). Составить схемы уровней.

24. Атом находится в сильном магнитном поле с индукцией $B = 5$ Тл. Рассчитать полную величину расщепления в электрон-вольтах термов ^1P и $^3F_4$. Составить схему уровней.

25. Написать спектральное обозначение терма, кратность вырождения которого равна семи, а квантовые числа L и S связаны соотношением $L = 3S$.