Конфигурации. Полный орбитальный момент конфигурации

Многоэлектронный атом имеет свою конфигурацию (электронов).

Кстати, сразу о терминологии.

1, 2, 3, 4 – это оболочки.

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s… - это подоболочки.

На каждой оболочке, кроме первой, несколько подоболочек.

13.1. Найдите значения суммарного орбитального момента в следующих электронных конфигурациях

$$ns\,n's,\ sp,\ sd,\ np\,n'p,\ pd,\ pf,\ df.$$

Это задача на правило сложение моментов нескольких электронов.

Правило формулируется так: если у нас есть две электронные системы с моментами l1 и l2, то суммарный их момент будет от | l1 - l2| до l1+l2.

Пример:

p+d. p – это l=1, d – это l=2.

Получаем от 2-1 до 2+1, т.е. от 1 до 3. Ответ: 1,2,3.

S+p. p – это l=1, s – это l=0.

Получаем от 1-0 до 1+1, т.е. только 1. Ответ: 1.

У двух примеров указаны ещё главные квантовые числа, но они нужны только для того, чтобы гарантировать ненарушение принципа Паули. Можете их убрать, чтобы не смущали.

13.2. Найдите значения суммарного орбитального момента в трехэлектронной конфигурации pdf.

А что делать, если электрона три? Вычислять последовательно.

Сначала сложим p+d. Это 1 и 2. Суммарный орбитальный момент будет от 2-1 до 2+1, т.е. от 1 до 3.

Теперь надо добавить f. Это l=3. Рассмотрим три случая:

А) Складывая p и d, мы получили 1. Тогда при добавлении f мы получим от 3-1 до 3+1, т.е. 2,3,4.

Б) Складывая p и d, мы получили 2. Тогда при добавлении f мы получим от 3-2 до 3+2, т.е. 1,2,3,4,5.

В) Складывая p и d, мы получили 3. Тогда при добавлении f мы получим от 3-3 до 3+3, т.е. 0,1,2,3,4,5,6.

Ответ: 0,1,2,3,4,5,6.

Термы и чётность

Атомная физика была прекрасна, если бы не было спина. Вот посмотрим на какую-то конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ – это конфигурация. Вот вы здесь

видите спины? Я нет. Я вижу главные квантовые числа (1, 2, 3…), орбитальные моменты (буквы), а вот спинов нет.

А между тем из-за спина у конфигурации возникают термы. Посмотрим на задачах:

13.3. Найдите термы двухэлектронной конфигурации *pd*; укажите четность термов

13.4. Найдите термы трехэлектронной конфигурации *pdf*; укажите четность термов

Давайте начнём с чётности. Тут есть одна формула, которую надо тупо запомнить:

$$P = (-1)^{\sum \ell_i}$$

Для pd это минус единица в степени 1+2. Т.е. чётность -1.

Чётность зависит только от суммы орбитальных моментов электронов, но не от их спинов. Т.е. у одной конфигурации (а это множество термов) одна чётность.

Это я к тому, вам часто будут попаться задачи «найдите чётность термов таких-то конфигураций». У одной конфигурации может быть множество термов, но чётность всегда будет одна – это чётность конфигурации,

Так что фраза «все термы одинаковой чётности»

13.4. В конфигурации pdf имеются следующие термы $^{2,4}SPDFGHI$, все термы четные.

Должна быть нормой.

С чётностью разобрались – но как же нам выписать терм?

Нужно найти все возможные суммарные орбитальные моменты системы (см. 13.1 и 13.2) и выписать их латинские буквы. Заглавные.

Это не случайно: маленькими буквами записываются квантовые числа электрона, БОЛЬШИМИ – для АТОМА. ТЕРМ бывает только у атома, но не у электрона.

Например, для pd мы получили возможные суммарные орбитальные моменты 1,2,3. Записываем, переводя цифры в латинские заглавные буквы: PDF.

Для pdf мы получили возможные суммарные орбитальные моменты 0,1,2,3,4,5,6. Записываем, переводя цифры в латинские заглавные буквы: SPDFGHI.

Согласен, напоминает ЕГЭ по русскому языку с «пишите слова без пробелов печатными буками в той словоформе, в которой они встречаются в тексте».

На самом деле и PDF, и SPDFGHI – не окончательная запись терма. Мы должны ещё слева сверху написать т.н. ***мультиплетность.*** Она равна по определению 2S+1, где S – суммарный спин системы.
Если электрона 2, то S может принимать значения 0 или 1 (0 – это случай ½-1/2 , 1 – это случай ½+1/2).
Если электрона 3, то S может принимать значения ½ или 3/2.
Если электрона 4, то 0, 1, 2.
Можно даже составить табличку:

Число электронов	Возможные значения полного спина	Возможные значения мультиплетности 2S+1
2	0 1	1 3
3	½ 3/2	2 4
4	0 1 2	1 3 5
5	½ 3/2	2 4 6
6	0 1 2 3	1 3 5 7
7	½ 3/2 5/2	2 4 6 8

Таким образом, в 13.3 у нас два электрона, и к записи PDF мы сверху слева приписываем два значения мультиплетности: 1 и 3: $^{1,3}SPD$

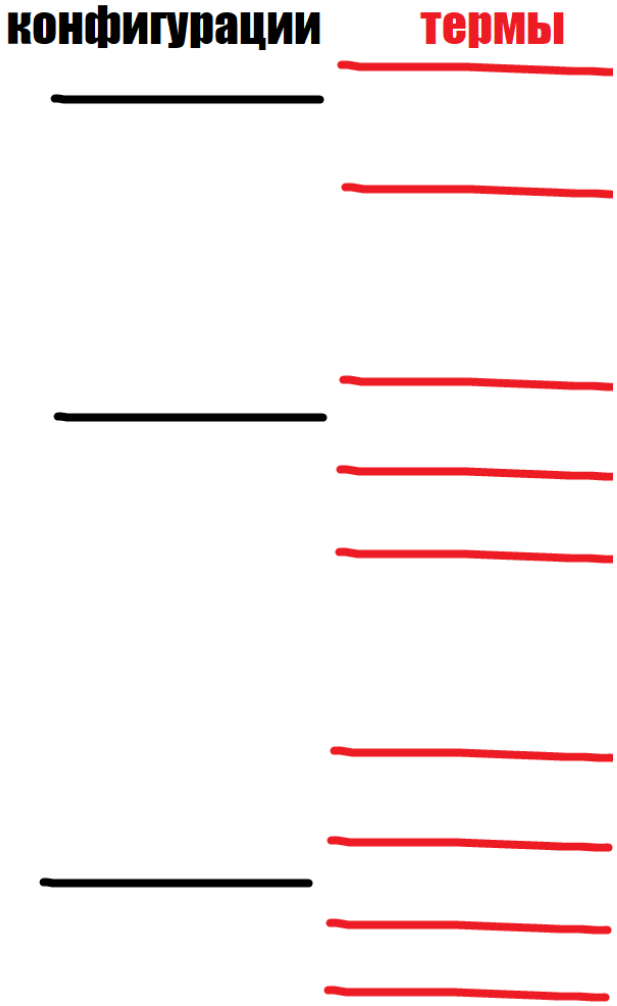
А в случае 13.4, где два электрона, $^{2,4}SPDFGHI$

Картинки

Задачу посмотрели, теперь давайте посмотрим картинки.
Если представлять конфигурации как линии в спектрографе, то если бы не было спина (и, следовательно, термов), мы бы видели в спектрографе конфигурации:

Однако термы есть, и мы видим бОльшее число линий:

Видно, что они объединяются в пучки. Термы из одного пучка принадлежат одной конфигурации:



А т.к. расстояние между линиями в одном пучке мало, это всё добро и называется тонкой структурой конфигурации.

Картинки посмотрели, возвращаемся к задачам.

13.5. Найдите термы двух неэквивалентных *p*-электронов; укажите четность термов.

Так, у нас pp. Находим возможные значения полного орбитального момента: это от 1-1 до 1+1, т.е. 0,1,2. Переводим на заглавные латинские буквы: SPD. Какие значения мультиплетности могут быть? Смотрим в табличку: два электрона, т.е. 1 и 3. Значит, термы будут $^{1,3}SPD$.

Ну и что там по чётность? У нас два p-электрона, $-1^{1+1}=1$=>конфигурация чётная⇔ все термы чётные.

Мы получили, что у той же конфигурации сразу несколько термов: несколько цифр слева сверху и несколько заглавных латинских букв. А что в реальном атоме? Там какая-то одна цифра и одна заглавная латинская буква, соответствующая наиболее энергетическому выгодному терму данной конфигурации.

И тут нам поможет ***правило Хунда: выкручивать всё на максималочки: и цифру, и букву.***

1) Среди термов, принадлежащих к одной конфигурации, наиболее глубоким (имеющим наименьшую энергию) является терм с наибольшим возможным в этой конфигурации значением полного спина S;

2) Среди термов с одинаковым спином S наиболее глубоким является терм с наибольшим значением полного орбитального момента L.

Не понятно? Сейчас будет понятно на примерах.

13.10. Найдите термы конфигураций эквивалентных электронов p^2 (атомы C, Si, Ge, Sn) и d^2 (атомы Ti, Zr, Gf) (сравн. с задачей 13.5).

13.12. Найдите низшие термы (имеющие наименьшую энергию) конфигураций p^2 и d^2 (см. задачу 13.10).

Вот в углероде, например, у нас полностью заполнена 1s, полностью заполнено 2s, и как раз два электрона на 2p. От нас спрашивают термы этих двух электронов.

Погнали. Начнём с буквы. p – это l=1, будет от 1-1 до 1+1, т.е. 0,1,2 - SPD.

А мультиплетность будет 1 и 3 (см. нашу таблицу).

Итого будем иметь термы 3S, 3P, 3D, 1S, 1P, 1D. Но, спойлер, если у нас два электрона в смысле подоболочки (а у нас они оба одинаковых – 2p в углероде), на практике будут только те, для которых L+S будет чётным числом. Это 3P, 1S и 1D.

Все эти три терма возможны, но какой из них энергетически повыгоднее? Нужно выбрать тот, где максимальная цифра – т.е. 3P. Это и ответ.

А если у нас 2 d-электрона? Например, как в титане. Так же действуем: d 0- это l=2, полный орбитальный момент будет от 2-2 до 2+2, т.е. будет 0,1,2, 3,4 - SPDFG. Мультиплетность вновь будет 1 и 3. Получаем 3G, 3F, 3D, 3P, 3S, 1G, 1P, 1D, 1F, 1S. Выкидываем половину, потому что L+S должно быть чётным числом. Возможные термы – это лишь 3F, 3P, 1G, 1D, 1S. Берём максимальную цифру – остаются кандидаты 3F, 3P. Теперь нужно взять максимальную букву – будет 3F. Это ответ.

Сначала нужно взять максимальную цифру, а затем максимальную букву. Не наоборот! А то мы бы получили 1G, что было бы неправильным ответом.

Ещё задачи.

13.19. Один из электронов атома гелия имеет главное квантовое число n=2. Записать возможные электронные конфигурации и термы.

Обычный атом гелия – это $1s^2$. Но тут он у нас возбуждённый и один электрон заскочил на вторую оболочку – или на подоболочку 2s, и подоболочку – 2p.

Основная сложность в написании терм. Если конфигурация 2s, то оба электрона с нулевым орбитальным моментом, естественно, и суммарный орбитальный момент будет 0. Так что большая заглавная буква S.

Мультиплетность для двух электронов 1 или 3, т.е. 1S или 3S. В ответах

$1s2s \quad {}^{1,3}S$, т.е. мы с вами правы.

Если конфигурация 2p, то суммарный орбитальный момент будет от 1-0 до 1+0, т.е. 1. Пишем заглавную букву P. Мультиплетность опять или 1, или 3.

Вот и получаем $1s2p \quad {}^{1,3}P$.

13.22. Построить основные электронные конфигурации двухзарядного иона аргона и атома кальция.

Это

$Ar^{2+} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, $Ca \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

А термы? А их и не нужно искать! От нас просили КОНФИГУРАЦИИ, а термы – это уже следующий уровень конкретики.

13.21. Определить основное состояние атома марганца (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$) и иона Mn^{++} (удалены 4s электроны).

От нас спрашивают наиболее энергетически выгодный терм данной конфигурации. Надо найти заглавную букву и цифру. Берём то, что наверху $4s^2$. Или нет? Надо брать, что не заполнено до конца! (т.е. $3d^5$)! Аж пять электронов на подоболочке, мультиплетность может быть 2,4,6, мы, конечно, берём максималочку – 6. Теперь надо найти заглавную букву, а для этого – полный орбитальный момент. Он будет…

Вот тут в ответах как-то получается S. Потому что на внутренней оболочке электроны встраиваются (в нарушение правила Хунда) так, чтобы суммарный спин был 0. Поэтому будет 6S. В обоих случаях.