

## Көпэлектронды атомдардың электрондық күйлері

- Көп электронды атом үшін Шредингер теңдеуі
- Атомдардағы электрондардың өзара әрекеттесуі
- Өздігінен келісілген өріс
- Көп электронды атом электрондарының кванттық күйлері

1. Көп электронды атом ядроның кулондық өрісінде қозғалатын және өзара бірімен-бірі әсерлесетін көптеген электрондардан тұратын жүйе. Осындай жүйе үшін Шредингер теңдеуін жазу оңай да, ал оны дәл шығару, электрондар бірімен-бірі әсерлесетіндіктен, мүмкін емес.

**Көп электронды атом үшін Шредингер теңдеуі.** Атомның электрондық қабатында  $N$  электрон болсын дейік. Ядро массасы электрон массасынан әлдеқайда артық екендігін ескеріп, заряды  $eZ$  қозғалмайтын ядроны координат басына орналастырып, кеңістіктегі электрондардың орнын ядродан жүргізілген  $\vec{r}$  радиус-вектор арқылы береміз. Атомның пси-функциясы  $3N$  кеңістіктік, ал спинді ескергенде және жеке электрондардың  $N$  спиндік координаттардың функциясы болады:  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ .

$i$ -ші электрон координатын  $r_i$  арқылы белгілеп, атомның ықшамдалған гамильтонианын былай жазамыз:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

мұндағы жақша ішіндегі екінші мүше  $U_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$

электрондардың ядромен әсерлесуінің потенциалдық энергиясы; үшінші мүше электрондардың өзара әсерлесуінің потенциалдық энергиясына сәйкес келеді. Бұл гамильтонианда магниттік әсерлесулер ескерілетін мүше (және релятивтік түзетулерді) жетіспейді. Осындай мүшені енгізу арқылы атом физикасы үшін өте маңызды спин-орбиталық әсерлесу есепке алынады. Сонда толық гамильтонианды мына түрде жазамыз:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{\hbar^2 \nabla_i^4}{8m^2 c^2} + \frac{Ze^2 \hbar^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r_i^3} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i < j}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i \cdot \nabla_j}{4m^2 c^2} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r_{ij}^3} \nabla_i \cdot \nabla_j$$

(1)

мұндағы  $U_{\text{магн}}$  – барлық мүмкін магниттік әсерлесулер мен релятивтік түзетулерді жинақтап тұрған мүше.

Шредингердің стационарлық теңдеуі былайша жазылады

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2)$$

мұндағы  $E$  – атомның толық энергиясы,  $\hat{H}$  – (1) теңдігімен өрнектеледі.

(2) теңдеу  $N$  электроны бар атомның Гамильтон операторының меншікті мәндері мен меншікті функцияларының теңдеуі болып табылады. (2) теңдеуі өте күрделі, сондықтан оның дәл аналитикалық шешімі болмайды. Осы себепті көп электронды атом үшін осы теңдеуді шешу амалсыздан әйтеуір бір жуық модельге негізделуге тиіс.

2. Бір электронды атом жағдайында Шредингер теңдеуінің және Дирак теңдеуінің дәл шешімі алынады, ал екі және одан да көп электроны бар атомдық жүйелер жағдайында осы теңдеулердің тек жуық шешімдерін алуға болады.

Гелий атомы - көп электронды атомның ең қарапайымы. Осы атом мысалында күрделі атомдар теориясында кездесетін математикалық қиындықтарды көруге болады. Осы атомның екі электроны ядроға тартылады және бір-бірінен тебіледі, яғни He атомының потенциалдық энергиясы үш мүшеден тұрады (ал екі бөлшектен тұратын жүйе - H атомының потенциалдық энергиясы бір мүшеден тұрады). Осы жағдайдағы электрондардың тебілісу эффекті едәуір мәнге ие. Мәселен, бұлардың ара-қашықтығын  $10^{-10}$

м-ге тең деп алсақ, онда тебілу энергиясы  $\frac{1}{4\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = 14,4 \text{ эВ}$

болады, бұл He атомының иондану энергиясының шамамен жартысына тең. Оның энергиясын ұйытқу теориясына негізделген әдіспен есептеуге болады. Бірақ осы әдісті басқа, күрделірек атомдардың энергетикалық деңгейлерін есептеу үшін қолдану үлкен математикалық қиыншылықтар туғызады. Мысалы, 8 электроны бар оттегі атомы жағдайында электрондардың ядроға тартылуына сәйкес потенциалдық энергияның 8 мүшесі және электрондар араларындағы тебіліске сәйкес 28 құраушы болады.

3. Әдетте күрделі атомдардың электрондық құрылымын есептеу үшін **бірэлектрондық жуықтау** деп аталатын әдіс қолданылады. Осы жуықтау шеңберінде электрондардың стационарлық күйлері жайындағы көрініс сақталады. Қарастырылатын «бөлініп алынған» электрон ядро және басқа барлық қалған электрондар құрап тұратын орташаланған сфералық-симметриялы өрісте тұр деп ұйғарылады. Осындай өріс **өздігінен келісілген** өріс деп аталады. Бөлініп алынған электронның

потенциалдық энергиясы «үйреншікті» -  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$  кулондық

мүшеден басқа қалған электрондардың ықпалымен байланысты қосымша  $U_{\text{кос}}(r)$  потенциалдық энергиямен сипатталады. Өздігінен келісілген өрістің сфералық-симметриялы деп ұйғарылуы себепті  $U_{\text{кос}}(r)$  радиусқа ғана тәуелді болады. Сонымен, бөлініп алынған электронға әрекет ететін өріс мына потенциалмен бейнеленеді:

$$U_{\text{кос}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - U_{\text{кос}}(r). \quad (3)$$

Көрнекілік көріністеріне сәйкес барлық қалған электрондар сфералық-симметриялы электрондық бұлт құрайды да, ядродан  $r$  қашықтықта тұрған электронға  $Ze$  ядро зарядымен қоса, радиусы  $r$  сфера ішінде орналасқан барлық электрондардың  $\rho(r)$  заряды әрекет етеді, бұл ядроның электрондармен экрандалуына (тасалануына) алып келеді.

$U_{\text{кос}}(r)$  потенциалын мына түрде жазуға болады:

$$U_{\text{кос}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{a(r)e^2}{r},$$

мұндағы  $a(r)$ - ядроның электрондармен экрандалуын сипаттайтын қашықтық функциясы. Осы формула көмегімен (3) потенциалы мына түрге келеді:

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{[Z-a(r)]e^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{[Z(r)]e^2}{r}, \quad (2)$$

мұндағы  $Z(r)=(Z-a(r))$ -ді  $r$  қашықтықта тұрған электронға әсер ететін ядроның тиімді заряды ретінде қарастыруға болады.  $a(r)$  функциясы  $r$ -ге байланысты  $a(0)$ -ден бастап ( $r=0$  болғанда) тұрақты мәнге дейін ( $\infty$ -те) өседі.

Сонымен, теория мен тәжірибе (2) теңдеуінің жуық шешімдерін алу үшін мына модельдің жарамды екендігін көрсетеді: атомдағы электронның дербес күйі сақталады, ал бүтіндей атомның күйі барлық электрондардың әсерлесулері ескеріліп, бұлардың күйінің жиынтығымен анықталады. Мұндай амал **бір электрондық жуықтау** деп аталады. Осы амалға сәйкес әрбір электрон ядро және қалған электрондар туғызатын қайсыбір тиімді өрісте қозғалады. Бұл өріс **өздігінен келісілген өріс** деп аталады, өздігінен келісілген өрісте атомдағы электрондар бірінен бірі тәуелсіз қозғалады – электрондардың әсерлесуі өздігінен келісілген потенциалда ескеріледі.

Осы жуықтауда (2) күрделі теңдеуді шешудің қажеті болмайды, есеп негізіне Шредингердің бір бөлшектік теңдеуі деп аталатын теңдеу алынады:

$$\left[ \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_T \right] \psi(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon \psi(\vec{r}, \sigma), \quad (4)$$

мұндағы  $\psi(\vec{r}, \sigma)$  – бір электронның кеңістіктік және спиндік координатына тәуелді бір бөлшектік электронның толқындық функциясы;  $\varepsilon$  – электронның  $U_T$  тиімді өрістегі толық энергиясы.

Осы модель шеңберінде барлық электрондар бірінен-бірі тәуелсіз қозғалады.

Нөлдік жуықтаудың өзі жақсы нәтиже беретін атом мысалына сілтілік металл атомы жатады. Мұндай атомда валенттік электрон үшін тиімді өрісті ядро және инертті газдың тұйық электрондық қабаты қалыптастыратындығы белгілі. Үлкен дәлдікпен осындай өрісті таза орталық электростатикалық өріс деп санауға болады.

**4. Сфералық симметриялы өрісте электронды,  $N$  атомындағы сияқты,  $n, l, m_l, m_s$  кванттық сандар жиынтығымен сипаттауға болады.**

$l, m_l, m_s$  кванттық сандары бұрынғысынша электронның  $\vec{L}_l$  орбиталық моментін, осы моменттің қайсыбір  $Z$  бағытқа  $L_{lZ}$  проекциясын және электронның  $L_s$  спиндік моментінің осы бағытқа  $L_{sZ}$  проекциясын анықтайды. Осы шамалар сфералық симметриялық өрісте өзінің мағынасын толық сақтайды.

Электронның мүмкін болатын кванттық күйлерінің саны өзгеріссіз қалады да,  $n$  бас кванттық саны электрон күйлерінің сипаттамасы ретінде сақталады: мына

$$\left. \begin{array}{lll} 1s & n=1 & \ell=0 \\ 2s2p & n=2 & \ell=0,1 \\ 3s3p3d & n=3 & \ell=0,1,2 \end{array} \right\} \text{схема бойынша:} \quad (5)$$

$s$ -күйлер ( $l=0$ )  $n=1,2,\dots$  мәндерімен,  $p$ -күйлер ( $l=1$ )  $n=2,3,\dots$  мәндерімен,  $d$ -күйлер ( $l=2$ )  $n=3,4,\dots$  және т.т. мәндерімен сипатталады.

### Сұрақтар

1. Атомның күйі  $L$  және  $S$  кванттық сандары: а) 2 және 2; б) 3 және 2; в) 2 және 3 мәндерімен сипатталады.  $L$  және  $S$ -тің берілген мәндері жағдайында  $J$ -дің мүмкін мәндері қандай болады?
2. Атомның орталық өрісіндегі электронның күйі қандай кванттық сандармен анықталады? Осы сандардың физикалық мағынасы қандай? Және олар қандай мәндер қабылдайды?
3. Атомның электрондық қабығы  $s$ -,  $p$ - және  $d$ -электроннан тұрады. Осы электрондар жүйесінің мүмкін болатын термдерін анықтаңыз.