

## 12-лекция.

### Сутегі атомы. Орталық-симметриялы өрісте бөлшектің қозғалысы. Шредингер теңдеуі. Энергия деңгейлері. Кванттық сандар. Айну дәрежесі. Толқындық функциялар, ықтималдық тығыздығының үлестірілуі.

#### 7.1. Орталық-симметриялы өрісте бөлшектің қозғалысы. Сутегі атомының квантмеханикалық моделі

Сутегі атомы және сутегі тәрізді иондардың меншікті функциялары, энергетикалық спектрі және әр түрлі күйлердегі электрондық тығыздықтың үлестірілуі, сәуле спектрі қарастырылады.

Атомдық физика үшін  $U(x)$  потенциалдық функция бір өлшемді болған жағдай емес, қайсыбір күш орталығына қатысты сфералық симметриялы болатын жағдай маңыздырақ.

Электронның орталық-симметриялық өрісте қозғалысын қарапайым атомдық жүйелерде кездестіреміз. Қарапайым атомдық жүйелерге сутегі атомы және сутегі тәрізді иондар мен атомдар жатады. Бұл жүйелерде ядро (немесе атомдық қалдық) өрісінде тек жалғыз электрон болады. Сутегі тәрізді иондарға, мысалы, зарядтық саны  $Z=2$ , бір рет иондалған  $He^+$  гелий атомы, екі рет иондалған  $Li^{++}$  литий атомы ( $Z=3$ ) және т.б. жатады. Қарапайым атомдық жүйелерге сілтілік металл ( $Li, Na, K, m.m$ ) атомдары да жатады; бұларда толған сфералық симметриялық электрондық қабықтан тыс бір валенттік электрон болады.

**Шредингер теңдеуі.** Енді сутегі ядросының кулондық өрісінде электронның күйі жайындағы квантмеханикалық есепті шығаруға көшейік. Заряды  $Ze$  ядроны координаттар жүйесінің басы деп қабылдаймыз. Сонда потенциалдық энергия сфералық симметриялық тартылыс өрісі (кулондық) түрінде болады:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

мұндағы  $r$  – ядро мен электронның арақашықтығы,  $\epsilon_0$  – электрлік тұрақты. Сутегі атомы үшін  $z=1$ . Сонымен Гамильтонның классикалық функциясы былайша жазылады:

$$H = \frac{1}{2m_0}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

мұндағы  $m_0$  – электрон массасы,  $P_x, P_y, P_z$  – импульс құраушылары.

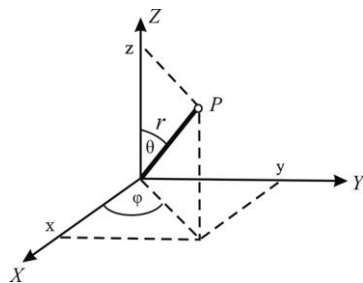
Осы алынған өрнекті Гамильтонның операторына түрлендіреміз:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r).$$

Осы операторды электронның  $\psi$  толқындық функциясына қолданғанда сутегі атомы үшін Шредингер теңдеуін аламыз:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E \psi, \quad (7.1)$$

мұндағы  $\Delta$  – Лаплас операторы,  $E$  – электронның толық энергиясы.



7.1-сурет

**Айнымалыларды айыру.** Дербес туындылы дифференциалдық теңдеудің оңай шешілуі көпшілік жағдайда координаттар жүйесін сәтті сайлап алуға байланысты екендігі белгілі. Қарастырып отырған жағдайда (7.1) теңдеуді сфералық координаттар жүйесінде шешу тиімді. Өйткені ядроның кулондық өрісі орталық-симметриялық өріс. (7.1) теңдіктегі Лаплас операторын сфералық координаттарда жазып алайық:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \equiv \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \quad (7.2)$$

(7.2) өрнекті (7.1) теңдігіне қойғаннан кейін Шредингер теңдеуі мына түрде жазылады:

$$\left( \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \right) \psi + K^2 \psi = 0, \quad (7.3)$$

мұндағы  $K^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)$ .

(7.3) теңдеудегі  $K$  тек  $r$  координатына тәуелді;  $\Delta_r$  тек радиал функцияға, ал  $\Delta_{\theta, \varphi}$  – сфералық функцияға

әсер ететін операторлар. (7.3) теңдеуді айнымалыларды айыру әдісімен шешеміз. Ол үшін  $\psi$ -функцияны екі функция көбейтіндісі түрінде іздестіреміз

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi), \quad (7.4)$$

мұндағы  $R(r)$  толқындық функцияның радиалдық бөлігі немесе радиалдық функция деп аталады.  $Y(\theta, \varphi)$  функциясы  $\theta$  және  $\varphi$  бұрыштық координаттарға тәуелді. Бұл сфералық, кейде шарлық функция деп аталады.

Сонымен, айыру әдісін пайдаланғанда (7.3) Шредингер теңдеуі әрқайсысында тек бір-бірден тәуелсіз айнымалы бар үш дифференциалдық теңдеуге бөлінеді.

**Радиалдық толқындық функциялар теңдеуі.** Енді толқындық функцияның  $R(r)$  радиалдық бөлігі үшін теңдеуге көшейік. Бұл теңдеуді мына түрде жазуға болады:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R + \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (7.5)$$

мұнда  $\Delta_r$  және  $\lambda$  мәндері ескерілген.

$E < 0$  болғанда (7.5) теңдеуінің  $\psi$ -функцияға қойылатын табиғи талаптарды (бірмәнділік, шектелген, үздіксіздік) қанағаттандыратын шешімдері  $E$ -нің дискретті мәндері жағдайында, яғни мынаған тең болғанда алынады:

$$E = E_n = -\frac{m_0 e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (7.6)$$

Бұл жағдай ( $E < 0$ ) біз үшін ерекше қызығушылық туғызады, өйткені ол электронның байланысқан күйлеріне сәйкес келеді (атомдағы электрон).

(7.6)-дағы  $n = n' + l + 1$  нөлден үлкен, бүтін сан ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ).

Шынында  $n' \geq 0$ , ал  $l$ -бүтін сан ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ), сондықтан  $n \geq l + 1$  болады. Сонымен  $l = (n-1-n') \leq (n-1)$ .  $n$  саны бас кванттық сан, ал  $n' = n_r = (n-l-1)$  – радиал кванттық сан деп аталады.

Сонымен, сутегі атомындағы электрон энергиясы квантталған, яғни бас кванттық санмен анықталатын дискреттік мәндер қабылдайды.

Мұнда атап өтетін нәрсе, ол  $E_n$  үшін дәл Бор теориясындағыдай өрнек алынғандығы; бірақ мұның кванттық механиканың қатаң заңдары негізінде қорытылып шығарылғандығы.

Мағыналуадағы айырмашылық электрон күйлеріне ғана қатысты: Бор теориясында бұл – стационалық орбита бойынша қозғалыс болса, ал кванттық теорияда орбиталар физикалық мағынасын жояды, бұлардың орны  $\psi$ -функциялар алады.

Сонымен атом ішінде электронның қозғалыс сипаты жөнінде ешқандай жорамалсыз-ақ, Шредингер теңдеуін жүйелі түрде шешу арқылы сутегі және сутегі тектес иондардың энергияларының тәжірибемен үйлесіп жатқан дискреттік спектрі алынады (7.2-сурет).

(7.1) теңдеуінің меншікті функцияларында, яғни  $\psi$ -функция-ларында бүтін санды үш параметр –  $n$ ,  $l$ ,  $m$  болатындығы анықталды:

$$\psi = \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi), \quad (7.7)$$

мұндағы  $n$  – бас кванттық сан,  $l$  – орбиталық,  $m$  – магниттік кванттық сан деп аталады.

## 7.2. Сутегі атомындағы электронның энергия деңгейлері

(7.6) өрнектегі  $z=1$  болғанда сутегі атомының энергетикалық деңгейлері үшін өрнек алынады

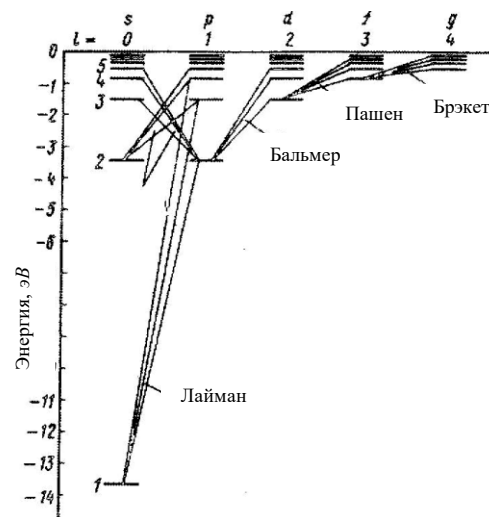
$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2}, n = 1, 2, \dots, \quad (7.8)$$

мұндағы  $R_y = \frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$  – энергия өлшемділігі бар шама, Ридберг деп аталады; ол атомның энергия

шкаласының масштабын анықтайды.  $1R_y = 1,79 \cdot 10^{-16}$  Дж  $\approx 13,6$  эВ.

(7.8) өрнектен  $n$ -нің өсуіне байланысты атомның дискреттік энергия деңгейлері өте тез жиілейді (екі көрші деңгейдің  $\Delta E_n$  айыр-масы  $\sim 1/n^3$  заңдылықпен кішірейеді), ақырында ( $n \rightarrow \infty$ )  $E_\infty = 0$  болады.  $E > 0$  болғанда электронның байланыспаған, еркін күйіне сәйкес келетін үздіксіз спектр аймағы басталады.

**Энергия деңгейлерінің айнуы.** (7.8) теңдеуіне  $m$  кванттық саны енбеген, демек электронның



7.2-сурет

энергия мәні бұған тәуелді емес. Сонда  $\ell$  мәні тұрақты, ал  $m$  әр түрлі болатын барлық күйлер (мұндай күйлердің толық саны  $2\ell+1$ ) бірдей энергияға ие болады. Демек бір энергия деңгейіне әртүрлі  $\psi$ -функциялармен бейнеленетін бірнеше күй сәйкес келеді. Осындай энергетикалық деңгейлер айныған, ал нақты энергия мәні бірдей күйлер саны сол энергия деңгейінің айну дәрежесі деп аталады.

Сонымен кез келген орталық өрісте қозғалатын бөлшек үшін  $m$  кванттық саны бойынша айну (вырождение) орын алады; және мұнда  $\ell$  орбиталық кванттық саны берілген жағдайда айну дәрежесі  $2\ell+1$  болады.

Кулондық өрісте тек  $m$  магниттік кванттық сан емес,  $\ell$  кванттық саны бойынша да айну орын алады.  $m$  бойынша айну кез келген сфералық-симметриялық өрісте болса (потенциалдық энергияның  $r$ -ден кез келген тәуелділігінде),  $\ell$  бойынша айну тек таза кулондық әсерлесу жағдайында ( $U(r)\sim 1/r$ ) орын алады. Осы ерекше айну жағдайы “кездейсоқ” айну деп аталады.

Басқа көптеген орталық – симметриялы атомдық жүйелерде (мәселен сілтілік элемент атомы)  $\ell$  бойынша айну болмайды, яғни  $n$  мәні берілген энергия деңгейі әр түрлі  $\ell$  мәніне сәйкес  $n$  деңгейшеге жіктеледі.

Енді сутегі атомының бас кванттық саны  $n$  энергия деңгейі үшін айну дәрежесін анықтайық. Бұл  $E_n$  деңгейге  $\ell$  кванттық саны  $\ell=0, 1, \dots, n-1$  әр түрлі  $n$  күй сәйкес келеді. Нақты  $\ell$  мәні бар әрбір күй өз тарапынан  $m$  магниттік кванттық санның мәні ( $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ ) бойынша  $(2\ell+1)$  рет айныған. Сонда бас кванттық саны  $n$  деңгейдің жалпы айну дәрежесі

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = \frac{2(n-1)+1+1}{2} n = 1+3+5+\dots+2n-1 = n^2$$

болады, яғни энергияның әрбір меншікті мәніне  $n^2$  меншікті  $\psi_{nlm}$  функция сәйкес келеді.

Негізгі күйдегі ( $n=1$  сәйкес келетін, энергиясы ең аз күй) сутегі атомын иондау үшін оған  $E_{\infty} - E_1 = R_y = 13,6$  эВ энергия жұмсау қажет. Осы шама **иондау энергиясы** деп аталады,  $E_i$  арқылы белгіленеді. Негізгі күйден бірінші қозған деңгейге (резонанстық деңгей деп аталатын) қоздыруға қажетті ең аз энергияны  $E_r$  деп белгілейді; ол  $E_r = E_2 - E_1 = 3R_y/4 = 10,15$  эВ.

7.2-суретте сутегі атомы деңгейлерінің схемасы келтірілген.

Атомдық физикада импульс моменттерінің мәндері әр түрлі электрон күйлерінің спектроскопиядағы шартты белгіленуі пайдаланылады. Сонда  $\ell=0$  күйде тұрған электронды  $s$ -электрон,  $\ell=1$  күйдегі электронды –  $p$ -электрон,  $\ell=3$  күйдегі электронды –  $d$ -электрон деп атайды.

Электрон күйін көрсету үшін (әрине бір электронды сутегі атомы жағдайында бұл атомның күйін де көрсетеді) мынадай символдық жазу қолданылады:  $\ell$  санының шартты белгісі алдына  $n$  бас кванттық санның мәні жазылады. Мысалы,  $n=2$  және  $\ell=1$  сандары бар электрон күйі  $2p$  символымен белгіленеді.

$\ell$ -дің максимум мүмкін мәні  $n$  мәнінен 1-ге кем болатындықтан, атомда электронның мынадай күйлері мүмкін болады

1s  
2s, 2p,  
3s, 3p, 3d және т.б.

### 7.3. Сутегі атомының толқындық функциялары. Ықтималдық тығыздығының үлестірілуі

Сутегі атомындағы электрон үшін Шредингер теңдеуін шешкенде бұл теңдеуді және толқындық функцияларға қойылатын шарттарды  $n, \ell, m$  үш кванттық санға тәуелді толқындық функциялардың жиынтығы қанағаттандыратындығы анықталған.

Сонымен, сутегі атомының және сутегі тәрізді иондар үшін Шредингер теңдеуінің шешімі  $n, \ell, m$  кванттық сандарға тәуелді және оны мына түрде жазуға болады

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi),$$

мұндағы  $R_{nl}(r)$  функциясы бас және орбиталық кванттық сандарының тиісті мәндері  $n$  және  $\ell$  болған кездегі  $\psi$ -дің  $r$ -ден тәуелділігін кескіндейді;  $\Theta_{lm}(\theta)$  функциясы орбиталық және магниттік кванттық сандарының мәндері  $l$  және  $m$  болғанда  $\psi$ -дің  $\theta$ -ға тәуелділігін кескіндейді;  $\Phi_m(\varphi)$ -функциясы магниттік кванттық сан мәні  $m$  болғанда  $\psi$ -дің  $\varphi$ -ге тәуелділігін кескіндейді.

7.1-кестеде сутегі атомының нормаланған толқындық функция-лары  $n=1, 2$  мәндері үшін келтірілген.

7.1-кесте

$n \ell m$	$\Phi_m(\varphi)$	$\Theta_{lm}(\theta)$	$R_{nl}(r)$	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$
1 0 0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2 0 0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2} a_0^3} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^3} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$

2 1 0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2 1 $\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$

Толқындық функцияның  $R(r)$  радиалдық бөлігі белгілі болса, онда электронның ядродан белгілі  $r$  қашықтықта табылу ықтималдығын анықтауға болады. Осы мәселеге тоқталайық. Ядроны нүктелік және қозғалмайды деп қарастырамыз. Атом орнықты болу үшін электронның шексіздікте және ядро ішінде болу ықтималдығы нөл болуы қажет.

**Ықтималдықтың радиалдық үлестірілуі.** Сутегі тәрізді ион электронының  $n=1, \ell=0$  күйін қарастырайық. Толқындық функцияның радиалдық бөлігі мынаған тең  $R_{10} = N_{10} e^{-\rho/2} \rho^0 L_1^0(\rho)$ . Ал

$$L_1(\rho) = e^\rho (d/d\rho)(\rho e^{-\rho}) = e^\rho (e^{-\rho} - \rho e^{-\rho}) = 1 - \rho, L_1'(\rho) = -1.$$

Сонымен

$$R_{10} = 2(Z/a)^{3/2} e^{-Zr/a}. \quad (7.9)$$

Атомның орталығынан  $r$  қашықтықта  $n=1$  және  $\ell=0$  күйдегі электронның болу ықтималдығын анықтайық:

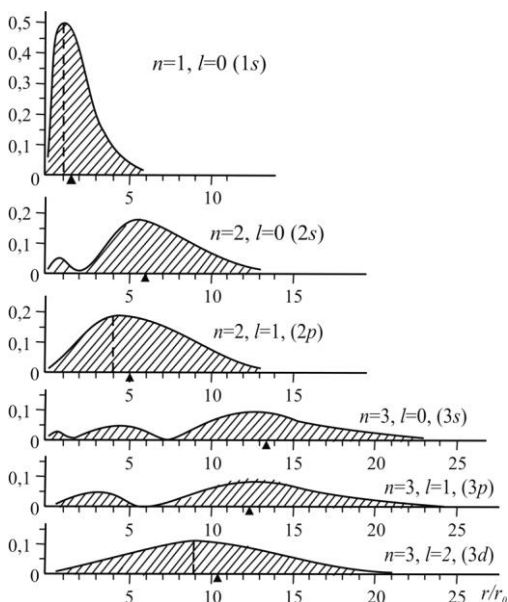
$$w_{10}(r) dr = 4\pi r^2 R_{10}^2 dr. \quad (7.10)$$

(7.9) өрнектен  $w_{10}(r) \sim e^{-2Zr/a} (2Z/a)^3 r^2 \sim e^{-\rho} \rho^2$  болатындығы шығады.  $w_{10}$  шамасының экстремумдарын (максимум, минимум) табайық. Ол үшін  $w_{10}$  шамасынан  $r$  бойынша алынған туындыны нөлге теңеп, максимум және минимум орындарын табуға болады:

$$(e^{-\rho} \rho^2)' = 2\rho e^{-\rho} - \rho^2 e^{-\rho} = 0; \rho(2-\rho)e^{-\rho} = 0.$$

Бұл теңдеудің екі түбірі бар:  $\rho_1=0, \rho_2=2$ .  $\rho_1=0$  нүктеде ( $r=0$ ) минимум болады. Ядро ішінде электронның болу ықтималдығы да нөлге тең.  $\rho_2=2$  нүктеде максимум болады, өйткені электронның атомнан тыс, шексіздікте табылу ықтималдығы нөлге тең.

$\rho=2Zr/a=2$  болғандықтан,  $r=a/Z$ .



7.3-сурет

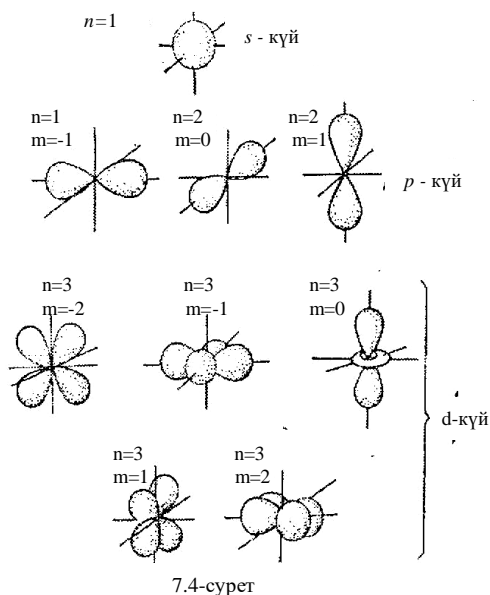
Демек,  $n=1, \ell=0$  күйдегі электрон ең үлкен ықтималдықпен ядродан  $r=a/Z$  қашықтықта табылады.

7.3-суретте  $w_{10}$  ықтималдық-тың графигі салынған. Суреттен электронды  $r=\infty$  және  $r=0$ -ден басқа барлық жерден табуға болатыны көрінеді, яғни электронда белгілі орбита жоқ.

**Ықтималдықтың бұрыштық үлестірілуі.**  $\theta$  және  $\varphi$  бұрышта-рымен анықталатын бағытта электронның табылу ықтималдығының үлестірілуі (бірлік денелік бұрышқа келетін)  $|Y_l^m|^2$  сфералық функция модулінің квадратымен беріледі.

$\ell=0, \ell=1$  күйлерін қарастырайық.  $\ell=0$  негізгі деңгей айнымаған. Бұған электронның  $\ell=0, m_\ell=0$  күйі сәйкес келеді.  $\ell=1$  деңгей үш мәрте айныған. Бұған үш күй сәйкес келеді:  $\ell=1, m_\ell=0$ ;  $\ell=1, m_\ell=-1$ ;  $\ell=1, m_\ell=1$ . Электронның негізгі күйінде импульс моменті және оның проекциясы нөлге тең болады. Бор теориясы бойынша электронның мұндай күйі болмауы керек. 7.1-кесте бойынша  $Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ . Бұл жағдайда  $Y_0^0$  бұрыштық функция тұрақты және бұрышқа тәуелді емес. Сонымен  $w_{00}(\theta, \varphi) = 1/4\pi$ , яғни электронның кез келген бағытта табылу ықтималдығы бірдей. Мұндай ( $\ell=0, m_\ell=0$ ) күйлер сфералық симметриялы болады.

Мұндай ( $\ell=0, m_\ell=0$ ) күйлер сфералық симметриялы болады.



Егер  $w_{00}$ -ны полярлық диаграммаға салсақ, онда сфера шығады (5.4-сурет).

$\ell=1, m=0$  күйін қарастырайық. Сонда  $w_{00} = |Y_1^0|^2$ .  $\sin^2\theta = \sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$  болатындықтан 7.1-кестеден

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \text{ аламыз, ал}$$

$$w_{10}(\theta, \varphi) = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta, \quad (7.11)$$

яғни  $w_{10}$  ықтималдығы  $\varphi$ -бұрышына тәуелді емес.  $w_{10}$  үшін полярлық диаграмма алу үшін, алдымен оны әйтеуір бір меридиан жа-зықтығында сызу керек. Сонда осы жазықтықтағы диаграмма түрі 7.4-суреттегідей болады.

## Сілтілік металл атомдарының энергия деңгейлері және спектрі. Сілтілік металдар спектрі. Кванттық ақау. Сұрыптау ережесі. Спектрлік сериялар. Спектрлік сызықтардың нәзік түзілісі.

### 8.2. Сілтілік металдар атомдары

Сілтілік металл атомдарының энергетикалық деңгейлері және шығару спектрлері, бұлардың нәзік түзілісі қарастырылады.

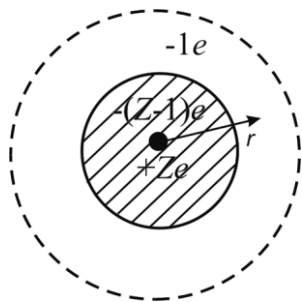
**Сілтілік металл атомдары энергиясының меншікті мәндері.** Сілтілік металдар *Li, Na, K, Rb, Cs, Fr* атомдарының толған электрондық қабықтарынан тыс бір оптикалық электроны болады. Осы атомдардың энергетикалық деңгейлері мен спектрлерін топтастырып жүйеге келтіру біршама оңай екендігі белгілі. Сілтілік металл атомдарының бейнелеудің оңайлығы былайша түсіндіріледі. Элементтердің периодтық кестесіндегі бірінші бағанада орналасқан сілтілік металдар инертті газдардан кейін келеді: литийдің алдында гелий, натрийдің алдында неон, калийдің алдында аргон және т.т. Инертті газ атомдарының өте орнықты (берік) болатындығы белгілі, ал сілтілік металдар болса өте оңай иондалады да, химиялық реакцияларға да оңай түседі. Мысалы, *He* атомының иондалу потенциалы едәуір жоғары: 24,6 В, ал бұдан кейінгі элемент *Li*-де 5,4 В, неондікі - 21,6 В, ал натрийдікі – 5,1 В.

Сілтілік металдар қасиеттеріндегі аталған ерекшелік осы элемент-тер атомдарының электрондық қабықтары құрылысының ерекшелігімен оң-оңай түсіндіріледі.  $Z$  электроны бар сілтілік металл атомын қарастырайық. Сонда атомдар қасиеттеріне және периодтық кестедегі бұлардың орнына қарай біз былай ұйғаруымыз керек: атомның  $(Z-1)$  электроны алдыңғы инертті газ атомының орнықты (берік) электрондық қабатын құрап тұрады. Осы жағдайда жалпы теріс –  $(Z-1)e$  заряды бар

$(Z-1)$  ішкі электрондар  $+Ze$  оң заряды бар ядромен бірге орнықты тұлға (атом қалдығын) құрайды.

Ал соңғы электрон атомдық қалдықпен едәуір әлсіз байланысқан болады. Осы атом қалдығының өрісінде әлсіз байланысқан валенттік немесе оптикалық деп аталатын соңғы электрон қозғалады.

Атом коздырылып және ол сәуле шығарғанда тек осы электронның күйі өзгереді. Сондықтан атом қалдығының тиімді өрісіндегі валенттік электрон деңгейлерінің схемасын түгелдей атомның деңгейлер схемасына пара-пар деп санауға болады. Осы себептен де валентті электрон күйін бейнелейтін кванттық сандардың толық жиыны атомның бүтіндей күйін де анықтайды.

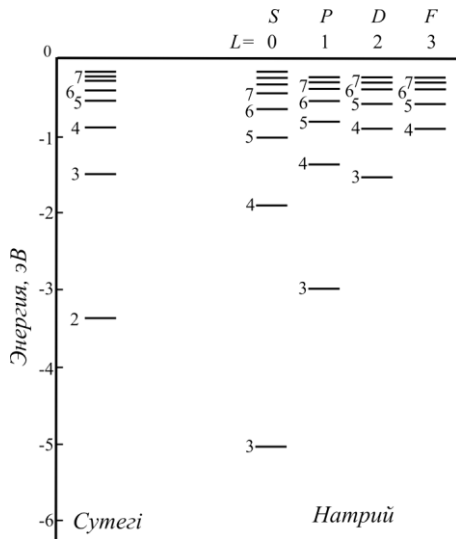


8.1-сурет

Валенттік электрон орналасқан тиімді өріс орталық-симметриялы, өйткені атомдық қалдықтың (яғни ядро мен ішкі электрондардың) толық импульс моменті әрқашан нөлге тең. Бұл өрісті өріс орталығына дейінгі  $r$  қашықтыққа тәуелді  $Z_I(r)e$  тиімді зарядты енгізу арқылы бейнелеуге болады.

Өріс симметриялы болғандықтан сілтілік метал атомына сутегі атомы тәрізді атомдар үшін алынған нәтижелерді қолдануға болады. Орталық өрісте қозғалғанда толық энергия, электронның орбиталық импульс моменті, оның  $O_z$  квантталу осіне проекциясы және күй жұптығы қозғалыс интегралдары болып табылады. Сондықтан валенттік электронның күйін (атомның бүтіндей

күйін де) анықтайтын кванттық сандардың толық жиыны  $n, \ell, m_l$  үш кванттық саннан тұратын болады.



8.2-сурет

Сутегіне ұқсастығына қарай сілтілік металдар атомдарының энергетикалық деңгейлері Ридберг ұсынған мына формуламен өрнектеледі:

$$E_{nl} = -\frac{R_y}{n^{*2}} = -\frac{2\pi R h c}{n^{*2}}, \quad (8.1)$$

мұндағы  $n^*$  – тиімді бас кванттық сан, бұл әрбір атом үшін тәжірибелік деректерге сәйкестендіру жолымен таңдалып алынды. (8.1) өрнегін тәжірибемен салыстыру  $n^*$  мына айырма түрінде жазуға болатынын көрсетеді

$$n^* = n - \Delta_l, \quad (8.2)$$

мұндағы  $\Delta_l$  – кванттық дефект (ақау) деп аталады, ол  $\ell$  кванттық санына тәуелді, ал  $n$ -ге іс жүзінде тәуелді емес. Демек,  $\ell$  мәні тұрақты,  $n$  өзгеше күйлер үшін  $\Delta_l$  түзетулері тұрақты болады. Әр түрлі сілтілік металдар үшін  $\Delta_l$  түзетулерінің сандық мәндері әртүрлі болады. 8.2-кестеде натрий атомы үшін  $\Delta_l$  мәндері келтірілген.

Сілтілік металл атомы стационарлық күйлерінің Шредингер теңдеуі көмегімен табуға болады. Бірақ мұнда сутегі атомына қарағанда тек потенциалдық энергия басқаша болады. Сонда валенттік электрон қозғалатын поляризацияланған атомдық қалдықтың өрісін нүктелік заряд өрісіне диполь өрісі қабаттасқан өріс деп есептеп, жуық түрде былай өрнектеуге болады:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} + \frac{C_1}{r^2} \right),$$

мұндағы  $-\frac{C_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$  – сілтілік металл атомдары өрісінің сутегі атомы өрісінен айырмашылығы ескерілетін түзету.  $U(r)$  мәнін осылай алғанда Шредингер теңдеуі полярлық (сфералық) координаттарда мына түрде жазылады

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \times \\ & \times \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (8.3)$$

8.2-кесте

$\ell$	$\Delta_l$		
	$n=3$	$n=4$	$n=5$
0	1,37	1,36	1,35
1	0,88	0,87	0,86
2	0,11	0,013	0,011
3	–	0	0
4	–	–	0

Бұл сутегі және сутегі тәрізді иондар үшін теңдеу орнына алынады.

Сонымен,  $E$  энергия үшін сутегі есебіндегідей, бірақ  $\ell$  кванттық саны  $\ell'$  санына және  $Z$  саны  $Z_T$ -ге алмастырылған өрнек алынады ( $Z_T \approx 1$ ):

$$E_{nl} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 (n' + \ell' + 1)^2}. \quad (8.4)$$

Осы формула  $E$  энергия үшін екі индекс енгізілген, өйткені енді энергия тек  $n$  бас кванттық санына емес,  $\ell$  орбиталық кванттық санына да тәуелді. Энергияның орбиталық кванттық санына тәуелділігі сілтілік металл атомдары энергия деңгейлерінің сутегі атомы энергия деңгейлерінен негізгі айырмашылығына жатады.

(8.4) формуласында  $n = n' + \ell + 1$  бас кванттық сан орнына  $n^* = n' + \ell' + 1$  саны (тиімді кванттық сан) тұр.  $n^*$  саны енді бүтін сан емес, өйткені (8.3) теңдігімен анықталатын  $\ell'$  саны жалпы алғанда бүтін сан емес. (8.3) бойынша  $\ell'$  мәнін пайдаланғанда  $n^*$  тиімді кванттық сан үшін мына өрнек алынады:

$$n^* = n - C_1 \frac{m_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 (l + 1/2)}.$$

(8.4) формуласына  $n^*$  мәнін және  $R$  Ридберг тұрақтысын ендіреміз, сонда

$$E_{nl} = - \frac{2\pi R \hbar c}{(n - \Delta_l)^2}, \quad (8.5)$$

мұндағы

$$\Delta_l = C_1 \frac{m_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 (l + 1/2)}. \quad (8.6)$$

Сілтілік металл атомдары энергия деңгейлерінің схемасын тек жалғыз  $n$  бас кванттық сан функциясы түрінде кескіндеуге болмайды: бас кванттық саны бірдей, бірақ орбиталық кванттық саны әр түрлі болатын энергия деңгейлері бір-бірімен дәл келмейді. Мысал ретінде  $Li$  атомы деңгейлерін қарастырайық: ең төменгі энергия деңгейі  $2s$ -күй ( $n=2, \ell=0,1$ ), өйткені  $n=1$  күйге сутегі тәрізді атомның қалдығын құрайтын екі электрон жайғасқан. Энергиясы бойынша ең жақын күйдің кванттық сандары  $n=2, \ell=1$ , яғни  $2p$ -күй. Деңгейлердің толық схемасын (8.5) және (8.6) формулалары бойынша оңай тұрғызуға болады.

Сілтілік металл атомдары стационарлық күйлерінің энергиясы үшін Ридберг ұсынған формула мына түрде жазылады:

$$E_{nl} = - \frac{2\pi R \hbar c}{(n + \alpha)^2},$$

мұндағы  $\alpha$  – түзету, ол  $\ell$  кванттық санына тәуелді.

Егер осы эмпирикалық өрнекті энергия үшін (8.5) өрнекпен салыстырып, егер  $\Delta_l = -\alpha$  деп алынса, онда бұлардың дәл келетінін көреміз.  $n$  бірдей, бірақ  $\ell$  әр түрлі деңгейлер сутегі атомында біріне-бірі дәл келетін болса, сілтілік металдарда бұлар  $\Delta_l$  шамасы  $\ell$ -ге тәуелді болатындықтан тәжірибеге сәйкес, ажыратылған болады.

Атомдық қалдықтың моменті нөлге тең болғандықтан, сілтілік металл атомының қорытқы моменті валенттік электронның моментіне тең, яғни  $L = \ell$ .  $L=0, 1, 2, \dots$  әр түрлі күйлер үшін бізге белгілі спектроскопиялық белгілеулер  $S, P, D$  қолданылады.

Шығару спектріндегі бас серияның аяққы күйі  $s$ -күй болатындықтан және де  $\Delta L = \pm 1$  ( $\Delta \ell = \pm 1$ ) сұрыптау ережесінен сызықтардың бас сериясы  $P$ -және  $S$ -күйлер арасындағы көшулерден пайда болатыны айқын. Мысалы, натрийдың негізгі күйі  $3S$ -күй болады. Бас серия сызықтары барлық мүмкін  $nP$ -күйлердің ( $n=3, 4, \dots$ ) негізгі  $3S$ -күймен әрекеттесу нәтижесінде пайда болады:  $nP \rightarrow 3S$ . Бордың жиіліктер шартына, (8.4) және (8.5) өрнектеріне сәйкес бас серия сызықтарының жиіліктері ( $\tilde{\nu}$  толқындық сандары) үшін мына формуланы аламыз:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(3 - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_p)^2}, \quad \text{немесе} \quad \tilde{\nu} = 3S - nP \quad (n=3, 4, 5, \dots). \quad (8.7)$$

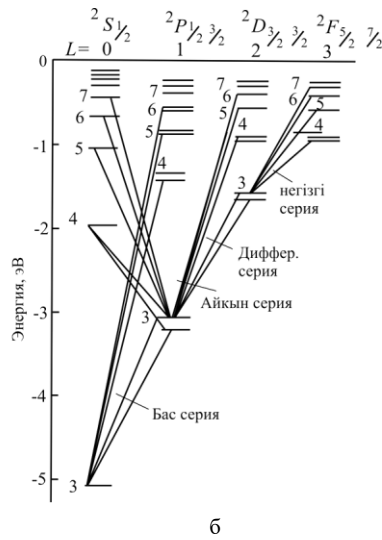
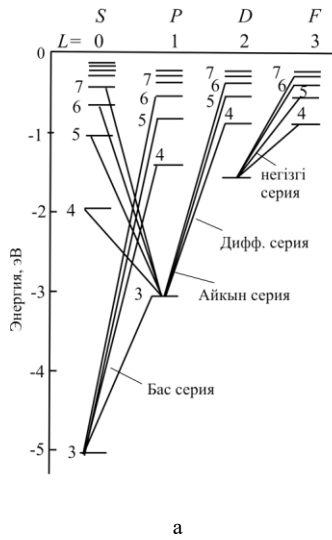
Натрий атомындағы энергия деңгейлерінің схемасы және ұлықсат етілген көшулер 5.7-суретте келтірілген.

Айқын және диффузиялық сериялар  $S$  және  $D$  деңгейлерден төменгі  $P$ -деңгейге көшкенде пайда болады. Мәселен, натрийда барлық мүмкін  $nS$ -күйлерден ( $n=4, 5, 6, \dots$ )  $3P$ -деңгейге көшулер  $nS \rightarrow 3P$  сызықтардың айқын сериясын береді. Айқын серия сызықтарының жиіліктері мына формуламен өрнектеледі

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_s)^2}, \quad \tilde{\nu} = 3m - nD \quad (n=4, 5, \dots). \quad (8.8)$$

$nD$ -деңгейлерден ( $n=3, 4, 5, \dots$ )  $3P$ -деңгейге көшулерден  $nD \rightarrow 3P$  диффузиялық серия сызықтарының жиіліктері үшін өрнекті аламыз:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_D)^2}, \quad \tilde{\nu} = 3P - nD \quad (n=3,4,\dots) \quad (8.9)$$



8.3-сурет

Ал  $nP \rightarrow 3D$  көшулерінен ( $n=4, 5, 6, \dots$ ) сызықтардың негізгі сериясы құралады (8.3а, б-суреттер).

Осы қарастырылған негізгі төрт серия сызықтарының аяққы деңгейі ретінде ең терең орналасқан деңгейлер қатысады: мәселен, натрийда  $3S, 3P, 3D$ -деңгейлері. Бұлардан басқа жоғары деңгейлер арасындағы көшулерге сәйкес келетін басқа бірнеше серия бар. Бұл сериялар сызықтарының интенсивтігі төменірек және инфрақызыл аймаққа орналасқан болады.