

13-лекция.

Элементтердің периодтық жүйесі және оның физикалық түсіндірілуі. Паули принципі. Хунд ережесі. Электрондық қабаттар мен қабықтар және бұлардың толтырылуы.

1.1. Атомның электрондық қабықтары мен қабаттары

Электрондардың өзара әсерлесуі және ядро өрісінің кулондық өрістен өзгешелігі ескерілмегендегі атомдардың электрондық конфигурациялары қарастырылады.

Ядроның кулондық өрісіндегі жеке электрон күйі n, ℓ, m_ℓ, m_s кванттық сандарымен сипатталады. Атомда бірнеше электрон болып және бұлар әсерлесетін жағдайда да атомдағы электрон күйін бірінші жуықтауда осы кванттық сандар арқылы сипаттауға болады. Бас кванттық саны бірдей электрондар жиынтығы атомның электрондық қабатын құрайды. Атомның әр түрлі электрондық қабаттары K, L, M, N, O, \dots әріптерімен белгіленеді. ℓ мәндері бірдей электрондар атомның электрондық қабығын құрайды. ℓ -дің мәніне сәйкес қабықтар s, p, d, \dots әріптерімен белгіленеді.

Атомның электрондық қабықтарының құрылысы негізіне екі ереже алынған: 1) Паули ережесі (принципі); 2) энергияның минимал болу ережесі: электрондардың берілген жалпы саны жағдайында атомда энергиясы ең аз күй іске асады.

Ең алдымен Паули принципіне сәйкес әр түрлі электрондық қабат-тарда қанша электронның болуы мүмкін екендігін көрейік. n және ℓ шамалары берілгендегі электрон саны $2(2\ell+1)$ -ге тең ℓ берілгенде m_ℓ ($2\ell+1$) мән қабылдайды, ал әрбір m_ℓ жағдайында m_s екі мән қабылдайды. n берілгенде ℓ 0-ден $n-1$ -ге дейінгі мәндер қабылдайды. Сондықтан бас кванттық саны нақты n болатын электрондардың ең көп саны

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2, \quad (9.1)$$

яғни берілген қабатта $2n^2$ -тан артық электрон болмайды (9.1-кесте).

9.1-кесте

Электрондық қабаттар мен қабықтар былай белгіленеді:

n	1	2	3	4
қабат	K	L	M	N
ℓ	0	$0\ 1$	$0\ 1\ 2$	$0\ 1\ 2\ 3$
қабық	s	$s\ p$	$s\ p\ d$	$s\ p\ d\ f$
$2n^2$	2	$2+6=8$	$2+6+10=18$	$2+6+10+14=32$

Кестеде нақты n және ℓ мәндері бар электрондар саны және қабаттардағы электрондардың жалпы саны келтірілген.

n өскенде кулондық өрістегі электрон энергиясы да өседі. Мұны

$$E_n = -RhcZ^2/n^2 \quad (9.2)$$

формуласынан көруге болады. Сонда алдымен K -қабаттағы ($n=1$), онан кейін L -қабаттағы ($n=2$) және т.т. электрондардың энергиясы минимум болады. Бұл K, L, M, \dots қабаттардың, K -қабаттан бастап біртіндеп жүйелі түрде толтырылуға тиіс екендігін көрсетеді. Бірақ s, p, d, \dots күйлерінің толтырылуы қандай ретпен жүретіндігі (9.2) формуласынан анықтауға болмайды, өйткені осы жуықтауда электрон энергиясы ℓ -ге тәуелді емес, жүргізілген есептеулер электрондар арасындағы қосымша әсерлесуді ескергенде бұлардың энергиясы ℓ өскенде (n тұрақты болып) өсетіндігін көрсетеді. Мінсіз (идеал) схеманы құрғанда қабаттың толтырылуы $\ell_{min}=0$ -ден басталып $\ell_{max}=n-1$ -ден аяқталады деп ұйғарылады.

Қабаттың толтырылуы аяқталғанда инертті газ атомының электрондық конфигурациясына сәйкес келетін орнықты электрондық конфигурация түзіледі. Осыдан кейін келесі қабаттың толтырылуы басталады және де сонда бірінші элемент сілтілік металл болады.

Хунд ережесі. Электрондық күйлердің толтырылу реті қабық аумағында, яғни ℓ мәні бірдей болғанда, Хунд ережесімен анықталады: спин проекциясының бірдей мәні (мысалы, $m_s=1/2$) жағдайында алдымен m_ℓ мәні әр түрлі күйлер толтырылады; спин проекциялары бірдей электрондармен m_ℓ кванттық саны бойынша барлық $2\ell+1$ күйлер толтырылғаннан кейін, бұлардың спин проекциясы қарама-қарсы ($m_s=-1/2$) электрондармен толтырылуы басталады.

Мысалы, d -күйге ($\ell=2$) барлығы $2(2\ell+1)=10$ электронды орналастыруға болады. Сонда күйлердің толтырылу реті төмендегідей болады:

m_ℓ	2 1 0 -1 -2	2 1 0 -1 -2
m_s	1/2	-1/2

Элементтердің химиялық қасиеттерінің периодтылығы. Элементтердің химиялық қасиеттері атомның сыртқы қабатындағы электрондармен анықталады. Бір қабат электрондармен толтырылған кезде оның алдындағы қабаттың толтырылу реті қайталанады, сондықтан элементтердің химиялық қасиеттері бір қабаттан келесі қабатқа өткенде периодты түрде өзгереді: әрбір қабаттың толтырылуы сілтілік металдан басталады да инертті газбен аяқталып отырады. Демек, қабат толтырылған кезде

түзілетін элементтер Менделеев кестесінің бір периодын құрайтын элементтер болады. 9.1-кестеден идеал (мінсіз) схема бойынша толтырылғанда оның периодтарындағы элементтердің саны 2, 8, 18, 32, 50 болуға тиіс екендігі көрінеді. Ал Менделеев кестесінің периодтарындағы элементтер саны 2, 8, 18, 18. Сонымен элементтердің периодтық жүйесі құрылысының 9.1-кестеде келтірілген қабаттар мен қабықтардың идеал схема бойынша толтырылуынан елеулі айырмашылығы бар.

Реал (шын) және идеал (мінсіз) схемалар бойынша қабаттардың толтырылуындағы айырмашылықтың болу себебі, идеал схема негізіне алынған алғы шарттар элементтердің көпшілігі үшін орындалмайды. Демек, электрондардың өзара әсерлесуін және өрістің кулондықтан ауытқуын елемеге болмайды.

1.2. Элементтердің периодтық жүйесі

Элементтердің периодтық жүйесінің негізгі заңдылықтары түсіндіріледі.

Менделеев кестесінің 1-і және 2-ші периодтарының аумағында деңгейлердің толтырылу тәртібі сутегі атомындағы деңгейлердің үлгісімен сәйкес келеді. $n=1$ қабатта тек s -қабық толтырылады; $n=2$ қабаттың алдымен s -, онан кейін p -қабығы толтырылады.

Егер күрделі атомдар үшін де осы идеал желіні қолдануға жарай-тын болса, онда калийда ($z=19$) $3d$ -қабық толтырыла басталар еді.

Бірақ калийдің $3d$ және $4s$ күйлеріндегі электрондардың энергия-лары мынаған тең

$$E_{3d} = -\frac{2\pi Rhc}{(3-0,146)^2} = -\frac{2\pi Rhc}{(2,584)^2}, E_{4s} = -\frac{2\pi Rhc}{(4-2,23)^2} = -\frac{2\pi Rhc}{(1,77)^2}.$$

Осыдан $E_{3d} > E_{4s}$ екендігі келіп шығады, сондықтан тереңірек орналасқан $4s$ деңгейі алдымен, одан кейін барып $3d$ деңгейі толтырылады. Демек, үшінші период, екінші период сияқты, тек 8 элементтен тұрады ($_{11}Na$ - $_{18}Ar$) және атомдарының $3s$ және $3p$ -қабықтары болады.

Кальцийдегі ($z=20$) $4s$ -қабық толтырылғаннан кейін, скандийде ($z=21$) $4p$ -қабықтың құрылуы басталады деп күтуге болады. Бірақ спектрлерді зерттеу кейінгі ($_{21}Sc$ - $_{28}Ni$) элементтерде алдымен $3d$ -қабық толтырылады, онан кейін барып $_{29}Cu$ мыстан бастап $_{30}Zn$ мырыштан аяқталатын, қабықтардың қалыпты толтырылуы жалғасады. Сонымен 4-период 18 элементтен тұрады және атомдарының $4s$, $3d$, $4p$ -қабықтары болады.

Келесі, бесінші период, 4-период сияқты, 18 элементтен тұрады ($_{37}Rb$ - $_{54}Xe$), $5s$, $4d$, $5p$ -қабықтары толтырылады.

Алтыншы период 32 элементтен ($_{55}Cs$ - $_{86}Rn$) тұрады, өйткені сыртқы $6s$, $6p$ -қабықтармен қоса, бірінші ішкі $5d$ (10 электрон) – қабық және екінші ішкі $4f$ (14 электрон) – қабық толтырылады. Дәл осылай жетінші период та бүтіндей алтыншы периодты қайталауға, яғни 32 элемент ($7s$, $5f$, $6d$, $7p$ -қабықтары) болуға тиіс еді.

Бірақ қазіргі уақытқа дейін осы периодтың тек 18 элементі ашылған.

Сонымен, бірінші период барлығы екі элементтен, екінші және үшінші периодтар 8 элементтен, төртінші және бесінші периодтар 18 элементтен, ал алтыншы және жетінші периодтар 32 элементтен тұрады (жетінші период аяқталмаған). Атомдардағы қабаттар мен қабықтардың толтырылу тәртібі 6.2-кестеде келтірілген.

Периодтық жүйенің әр периоды сілтілік металдан басталады; оның электрондық конфигурациясында тек жалғыз сыртқы s -электрон болады. Барлық элементтер ішінен сілтілік металдар атомдарының ионизациялық потенциалы ең төмен. Сондықтан бұл атомдар сыртқы s -электрондарын басқа элемент атомдарына оңай бере алады. Сілтілік металдардың жоғары химиялық активтілігі осыдан.

Әрбір период He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn инертті газдар атомымен аяқталады. Осы атомдардың сыртқы s - p -қабығы 8 электроннан тұрады (гелийдан басқалары); бұлар ерекше ықшамды, симметриялы және берік байланысқан жүйе құрып тұрады. Сондықтан инертті газдар атомдарының ионизациялық потенциалы ең жоғары. Бұлардың басқа атомдармен химиялық қосылысқа түспейтіндігі осыған байланысты. Керісінше, периодтық жүйенің көршілес жетінші тобындағы элементтері – фтор, хлор, бром, иод-химиялық өте активті (белсенді). Мұның себебі бұлардың s - p -қабығы жеті электроннан тұрады; сондықтан ол тұйықталған қабық болуға жетіспейтін сегізінші электронды қосып алу арқылы оңай толықтырылуы мүмкін.

Периодтық жүйенің әрбір периодының жартысы ауыспалы элементтермен аяқталады. Бұлар үш-үштен тұратын элементтер; темір, кобальт, никель; рутений, родий, палладий; осмий, иридий, платина.

Ерекше назар аударуға болатын церийден бастап лютецийға дейінгі 14 элемент **лантанидтер** немесе сирек жер элементтері деп аталады. Бұларда ішкі $4f$ -қабықша толтырылады. Сонда сыртқы қабықтар іс жүзінде өзгеріссіз қалатындықтан, барлық сирек жер элементтерінің химиялық қасиеттері бір-біріне өте жақын (ұқсас) болады. Сондықтан бұларды бірінен-бірін ажырату қиын.

Лантанидтерге ұқсас **актинидтер** деп аталатын 14 элемент бар. Бұлар торийден бастап лоуренцийге дейінгі элементтер. Бұларда ішкі $5f$ -қабық толтырылады, ал сыртқы қабықтар іс жүзінде өзгеріссіз қалады. Сондықтан лантанидтер сияқты актинидтердің де химиялық қасиеттері өте ұқсас болады.

2. Күрделі атом спектрлерін жүйелеу негіздері. Атомның векторлық моделі. Орбиталық және спиндік моменттердің қосылуы және байланыс түрлері (LS- және jj-). Эквивалент және эквивалент емес электрондардан құралған конфигурациялар термдері. Мультиплеттік жіктелу.

10.1. Атомдардың электрондары арасындағы байланыс түрлері. Атомдық күйлерді жүйелеу
Атомның толық моментін құраушы іске асырылатын электрондардың байланыс түрлері қарастырылады.

Көптеген жағдайларда атом құрылымының егжей-тегжейлі сипаттамасы қажет емес, атомның электрондық қабығының толық бұрыштық моментінің мәнін білу жеткілікті болады. Тәжірибенің көрсетуі бойынша спин-орбиталық әсерлесу шамалы болатын жеңіл және онша ауыр емес атомдарда жеке электрондардың орбиталық моменттері атомның қосынды \vec{L} орбиталық моментіне, ал спиндік моменттері қосынды \vec{S} спиндік моментке қосылады:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots, \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots \quad (10.1)$$

\vec{J} толық момент \vec{L} орбиталық момент пен \vec{S} спиндік моменттің қосындысымен анықталады:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (10.2)$$

\vec{J} толық моменттің мүмкін мәндері \vec{L} және \vec{S} моменттерінің векторлық қосылуы арқылы табылатындықтан атомның осы моделі **векторлық модель** деп аталады.

Осы жағдайда \vec{L} және \vec{S} моменттерінің өзара жасайтын бұрыш-тары кез-келген емес, тек \vec{J} толық момент мына мәндерді қабылдай-тындай

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \text{ мұндағы } J = L + S, L = S - 1, \dots, |L - S| \text{ бола алады.}$$

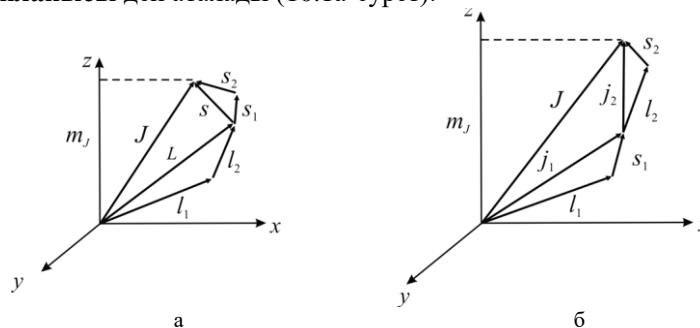
\vec{L} , \vec{S} және \vec{J} моменттеріне L , S , J кванттық сандары сәйкес келеді. Сірә, атомдағы электрон саны жұп болса S және J бүтін сандар, ал электрон саны тақ болса – бүтіннің жартысына тең сандар болады.

Атомның толық бұрыштық моменті (10.1) және (10.2) ережелері бойынша табылатын жағдайларда атомдағы электрондардың байла-нысын қалыпты байланыс, немесе **Рассел-Саундерс байланысы** деп атайды.

Атомдағы әрбір электронның \vec{l}_i орбиталық импульс моменті және \vec{s}_i меншікті моменті болады. Механикалық моменттер тиісті магниттік моменттермен байланысқан, осы себепті барлық \vec{l}_i және \vec{s}_i арасында әсерлесу болады.

\vec{L} және \vec{S} моменттері қосылып атомның \vec{J} қорытқы моментін құрайды. Мұнда екі жағдай болуы мүмкін.

1. \vec{l}_i моменттері \vec{s}_i -лермен әсерлесуден гөрі өзара бірімен-бірі күштірек әсерлеседі, ал \vec{s}_i моменттері болса бұлар бірімен-бірі \vec{l}_i -мен әсерлескеннен күштірек байланысады. Осы себепті барлық \vec{l}_i қосылып қорытқы \vec{L} -ді, \vec{s}_i моменттер қосылып қорытқы \vec{S} , ал онан кейін \vec{L} мен \vec{S} қосылып атомның \vec{J} толық моментін береді. Байланыстың осы түрі басқалардан жиірек ұшырасады **LS-байланыс**, немесе **Рассель-Саундерс байланысы** деп аталады (10.1а-сурет).



10.1-сурет

2. Әрбір электронның \vec{l} мен \vec{s} -і басқа электронның \vec{l} мен \vec{s} -іне қарағанда күштірек әсерлеседі. Сондықтан әрбір электрон үшін жеке қорытқы толық момент \vec{j} құралады, ал бұлар енді атомның толық \vec{J} моментіне бірігеді (10.1б-сурет).

jj-байланыс деп аталатын байланыстың осы түрі ауыр атомдарда байқалады.

Моменттердің қосылуы кванттық заңдар бойынша жүргізіледі. Моменттердің қосылуын **LS-байланысы** жағдайында толығырақ қарастырайық.

LS-байланыс. Атомның толған электрондық қабықтарынан тыс тағы да толған электрондық қабық құрамайтын бірнеше электрон бар деп есептейік. Осы электрондардың ℓ_i кванттық сандарына \vec{l}_i векторлары сәйкес келеді, ал s_i спиндік кванттық сандарына \vec{s}_i векторлары сәйкес келеді. Ішкі қабықтардың электрондары қарасты-рылмайды, өйткені бұлардың электрондық моменттері қосынды нөлдік мәнге дейін теңгерілген болады.

LS-байланысында ең алдымен \vec{l}_i моменттерінің бір-бірімен әсерлесуін ескеру керек, \vec{s}_i моменттерінің әсерлесуін дәл осылай ескеру керек. Атомның толық \vec{L} орбиталық және толық \vec{S} спиндік моменттері

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (10.3)$$

өрнектерінен анықталады. \vec{L} толық орбиталық моментке L кванттық саны сәйкес келеді; ол тек бүтін мәндер қабылдайды. Егер атомның толған электрондық қабықтарынан тыс екі электроны болса, ал бұлардың кванттық сандары l_1 және l_2 болса, онда L мәндері мына өрнек бойынша анықталады:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (10.4)$$

Егер атомда үш электрон болса, онда (6.31) ережесі бойынша алдымен L' анықталады, содан кейін L :

$$L = L' + l_3, \quad L' + l_3 - 1, \dots, |L' - l_3|. \quad (10.5)$$

Осы амалды электрондардың бұдан да көбірек санына қолдануға болады.

\vec{S} векторына (6.28), (6.31) ережелеріне ұқсас ережелер бойынша анықталатын S кванттық саны салыстырылады. Барлық s_i кванттық сандары $s_i = 1/2$ болатындықтан, S -тің мүмкін мәндері электрон санымен анықталады (6.7-кесте).

Атомдағы электрон саны тақ болғанда S бүтіннің жартысына тең мәндер, ал жұп болғанда-бүтін мәндер қабылдайды.

$$j = (2S + 1) \quad (10.6)$$

шамасы окшауланған бағытқа \vec{S} векторының мүмкін проекция санын анықтайды. Берілген электрондық конфигурация үшін L және S сандарының берілген мәні жағдайындағы атомның күйлерінің жиынтығы **терм** деп аталады (термнің тағы бір анықтамасы). j шамасы термнің мультиплеттігін анықтайды.

10.1-кесте

электрон саны	S						
1	1/2						
2	0, 1						
3	1/2, 3/2						
4	0, 1, 2						
5	1/2, 3/2, 5/2						
6	0, 1, 2, 3						
ж	1	2	3	4	5	6	7
термнің аталуы	синглет дублет триплет кватрет квинтет секстет септет						

Бір термге жататын атомның күйлері оның \vec{J} толық моментінің мәндері бойынша өзгеше болады; \vec{J} (10.2) векторлық қосындысымен анықталады.

\vec{J} векторына J кванттық саны салыстырылады; ол былай анықталады: \vec{L} және \vec{S} мәндері берілгенде қоротқы \vec{J} моменттің J кванттық саны мына мәндердің біреуіне тең болады:

$$L = L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (10.7)$$

Атомдағы электронның күйі $s, 2p, 3d$ және т.т. символдарымен белгіленетіндігі белгілі. Енді осы символдарды бұлар j толық моментті беретіндей етіп толықтырамыз. Ол үшін электрон күйлері символдарының жанына тиісті j мәнін индекс ретінде жазамыз. Сонда, мысалы, $^2P_{1/2}$ символы $n=2, \ell=1, j=1/2$ кванттық сан мәндерімен сипатталатын электрон күйін береді. Атом күйі бүтіндей S, P, D, \dots үлкен латын әріптерімен белгіленеді, бұлардың жанына индекс ретінде j мәні жазылады; термдердің дублеттік (мультиплеттік) сипатын көрсету үшін сол жақ шекесіне $j=2$ саны қойылады. Сонымен, $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ және т.т. символдары алынады. Бір электронды атомдар үшін S, P, D, \dots үлкен әріптерімен белгіленетін атом күйлері бұлардың жалғыз валенттік электроны күйлерімен анықталады. Бірақ осындай қос символика екі және одан да көп электроны бар атом күйлерін белгілеу үшін өте қолайлы болады.

LS-байланысы үшін спектроскопияда белгілеулердің арнайы жүйесі қолданылады. L -дің сан мәндеріне ℓ сандары сияқты әріптік белгілеулер алынады:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

$$S, P, D, F, G, H, I, K, \dots$$

Атом күйі Рассель-Саундерс жүйелеуі бойынша j, L, J сандарының берілуімен анықталады. L мәні орнына тиісті әріптік белгі жазылады, j мәні индекс ретінде жоғарғы сол жаққа, ал J – төменгі оң жаққа

индекс ретінде қойылады. Сонымен шартты түрде атом термі былай жазылады: *L_J немесе ${}^{2S+1}L_J$. Осы белгілеулерге сәйкес, мысалы, 3P_2 жазуы $j=3, L=1, J=2$ екендігін, ${}^3P_{3/2}$ үшін $j=2, L=1, J=3/2$ мағынасын береді.

Атом күйінің маңызды сипаттамасы – оның жұптығы. Бар болғаны бір электроны бар сутегі атомы жағдайында күйдің жұптығы ℓ саны тақ болса, онда оған тақ күй сәйкес келеді. Көп электронды атомдары үшін: егер $(-1)^{\sum l_i} = 1$ болса, онда күй жұп болады, күй тақ, егер $(-1)^{\sum l_i} = -1$,

Электрондық күйдің маңызды сипаттамасы – оның статистикалық салмағы немесе айну дәрежесі деп аталады. Әрбір күйге \vec{J} векторы сәйкес келеді, ал ол оқшауланған бағытқа әр түрлі проекциялар беруі мүмкін. g айну дәрежесі \vec{J} векторы бағдарлануының мүмкін санымен анықталады

$$g = 2J + 1 \quad (10.8)$$

мұндағы J – кванттық сан.

Енді бірнеше электрондық конфигурация үшін Рассель-Саундерс жүйелеуіне сәйкес атом күйлерін анықтайық. pd электрондық конфигурациясы берілген болсын ($\ell_1=1, \ell_2=2; s_1=1/2, s_2=1/2$). Екі электрон үшін 6.7-кестеге сәйкес $s=0$ және 1, ал $j=1$ және 3 болады, (6.31) өрнегін пайдаланғанда L үшін мына мәндер алынады: $L=3, 2, 1$. Осыдан pd электрондық конфигурациясына мына күйлер сәйкес келеді:

$${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4.$$

Басқаша айтқанда, 1PDF үш синглет терм және 3PDF үш триплет терм алынады. Әрбір триплет терм J кванттық сан мәні әр түрлі үш деңгейден тұрады.

Енді электрондық конфигурациясы pdf болатын атомның күйлерін анықтайық. Жалпы ережеге сәйкес алдымен L', S' мәндері анықталады. Бұлар алдыңғы мысалда анықталған: $L'=3, l_3=3$ болған жағдайда $L=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ болатынын табамыз, яғни

$$I, H, G, F, D, P, S \text{ термдері:} \quad (10.9)$$

$L'=2, l_3=3$ болған жағдайда $L=1, 2, 3, 4, 5$, яғни

$$P, D, F, G, H \quad (10.10)$$

термдері шығады; $L'=1, l_3=3$ болған жағдайда $L=2, 3, 4$,

$$\text{яғни } D, F, G \quad (10.11)$$

термдері алынады.

Осыған ұқсас S кванттық санының мәндерін табамыз:

$S'=1$ және $s_3=1/2$ болғанда $S=3/2, 1/2$ болады;

$S'=0$ және $s_3=1/2$ болғанда $S=1/2$ болады.

$S=1/2$ мәні екі рет алынады, сондықтан дублет термдер ($S=1/2$) квинтет ($S=3/2$) термдерге қарағанда екі есе көп болады.

Демек, жоғарыда (10.11, а, б) анықталған әрбір термнен бір квинтет және екі дублет терм алынады. (6.36, а, б)-да D, F, G термдері үш рет, P және H -екі рет, S және I -бір рет кездеседі. Нәтижеде термдердің мынадай жиыны шығады

$${}^2SPDFGHI \quad {}^4SPDFGHI \quad (10.12)$$

$$2 \ 4 \ 6 \ 6 \ 6 \ 4 \ 2 \quad 2 \ 3 \ 3 \ 3 \ 2$$

Термдердің астындағы сандар берілген термнің қанша рет кездесетінін көрсетеді, ал бір саны жазылмаған.

Қарастырылған электрондық конфигурациялардың термдері экви-валенттік емес электрондардың құрайтын термдері. Осы жағдайда Паули принципі электрондардың эквиваленттік болмауымен қамтамасыз етіледі. Эквиваленттік электрондардан тұратын электрондық конфигурациялар үшін жағдай күрделірек болады.

Эквиваленттік емес электрондар жағдайында алдымен L кванттық санының мүмкін мәндері анықталады. Әрбір L үшін \vec{L} векторының кеңістіктік квантталуын анықтайтын m_L кванттық саны

$$m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L \quad (10.13)$$

мәндерін қабылдайды.

m_L кванттық санын

$$m_L = \sum_i m_{l_i} \quad (10.14)$$

қатынасынан табуға да болады, мұнда m_{l_i} – жеке электрондардың \vec{l} векторларының проекцияларына сәйкес кванттық сандар. Бұдан кейін m_L сандарының әрбір жиынына \vec{L} векторын сәйкестендіруге болатындай етіп m_L сандарын топтастыру керек.

Екі амал да аяғында бірдей нәтиже береді. Бірінші амал қара-пайым, сондықтан оны эквиваленттік емес электрондар жағдайында қолданады. Эквиваленттік электрондар үшін күрделірек болғанымен екінші амалды қолданған жөн. Екінші амалды қолдану әрбір электрон үшін m_{l_i} және m_{s_i} сандарының

мәндерін қадағалап отыруға және Паули принципінің бұзылуын болдырмауға мүмкіндік береді.

Мысал ретінде **p^2 конфигурациясы** үшін, яғни екі эквиваленттік p -электрон үшін күйлерді қарастырайық. (10.14) m_L -дің мүмкін мәндерін 10.2-кестеге салу ыңғайлы.

10.2-кесте

$m_{l_2} \backslash m_{l_1}$	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2
жиындар	(0)	(1)	(2)

Оқшауланған бағытқа \vec{S} векторының мүмкін проекцияларын анықтайтын m_s сандары үшін кесте құрастырамыз. $m_s = \sum_i m_{s_i}$ өрнегінен m_s сандарын анықтауға болады.

m_L -дің барлық тоғыз мәні (10.2-кесте) үш жиынға топталады: 2, 1, 0, -1, -2 -(2) жиыны; 1, 0, -1 -(1) жиыны, 0 -(0) жиыны. (2), (1), (0) жиындарына $L=2, 1, 0$ кванттық сандарын салыстыруға болады. Егер $m_s = 0$ болса, онда үш жиын да Паули принципіне қайшылыққа келмейді. Егерде $m_s = \pm 1$ болса, онда 10.8-кестеден m_L -дің 2, 0, -2 диагональдық мәндерін шығарып тастау керек, өйткені осы жағдайда бұлар Паули принципіне қайшы келеді: $m_s = \pm 1/2$ мәндерінің әрқайсысына (1) жиындары ғана сәйкес келеді. (1) жиындарын бір жиын деп қабылдау керек, өйткені бұлар электрондар орындарын алмастырылуынан пайда болған. Нәтижесінде m_s мәндерінің әрқайсысы үшін 6.10-кестеде келтірілген жиындар алынады.

10.3-кесте

$m_{s_2} \backslash m_{s_1}$	1/2	-1/2
1/2	1	0
-1/2	0	-1

Осы кестеге сәйкес P күйі қосынды спин проекциясының үш мәнінде іске асады, ал S және D күйлері – қосынды спин проекциясының нөлдік мәнінде ғана іске асады. Сондықтан 3P триплет терм және синглет 1S және 1D -термдерін аламыз: $^1S_0, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2$.

Егер екі p -электрон эквиваленттік болмаса, яғни n_1p n_2p электрондық конфигурациясына жататын болса, онда термдердің саны көбірек болады:

$$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}.$$

jj-байланыс. Кейбір жағдайларда, әсіресе ауыр элементтер үшін jj -байланысы қолданылады. Осы жағдайда бірінші кезекте бір электронның \vec{l}_i орбиталық моменті мен \vec{s}_i спині арасындағы әсерлесу ескеріледі. Алдымен i -нші электронның толық моменті анықталады

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i. \quad (10.15)$$

\vec{j}_i векторына j_i кванттық саны сәйкес келеді. Атомның \vec{J} толық моменті моменттердің векторлық қосындысы ретінде табылады:

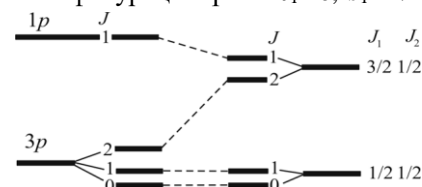
$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (10.16)$$

\vec{J} векторына J кванттық саны сәйкес қойылады.

Мысал ретінде sp конфигурациясын қарастырайық. Берілген конфигурация үшін $\ell_1=0, s_1=1/2$ және $\ell_2=1, s_2=1/2$ болады. S -электрон үшін $j_1=1/2$, p -электрон үшін $j_2=1/2, 3/2$. jj -байланысы жағдайында күйлер былай белгіленеді: $(j_1, j_2)_J$, яғни j_1 және j_2 мәндері жақша ішінде, ал J мәні-индекс ретінде көрсетіледі.

Қарастырылып отырған sp -конфигурация үшін мына төрт күй алынады

$$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1, (1/2, 3/2)_1, (1/2, 3/2)_2$$



10.2-сурет

Берілген электрондық конфигурация үшін атомның мүмкін күйлерінің саны байланыс түріне тәуелді емес. Шынында да күй саны J кванттық санының мүмкін болатын мәндері бойынша анықталады. LS -байланысы жағдайында J -дің мүмкін мәндері мына формуладан анықталады:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i. \quad (10.17)$$

(10.17) өрнегінің оң жағын мына түрде $\vec{J} = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i) = \sum_i \vec{j}_i$ жазуға болады, бұл (10.16) формуласымен

дәл келеді.

LS-байланысы жағдайы үшін *sp* конфигурация күйлерін тауып және бұларды бұрын табылған күйлермен салыстырайық. Сонда $L=1$, $S=0$, 1 болады, ал мүмкін күйлер ${}^3P_{0,1,2}$ және 1P_1 . Күйлерді салыстыру 10.2-суретте көрсетілген.

Өзін-өзі тексеру сұрақтары:

1. Атомның векторлық моделі.
2. Көп электронды атомның механикалық моменті.
3. *LS*- байланыс, *jj* – байланыс
4. Екі оптикалық электроны бар атомдар спектрі

Ұсынылатын әдебиет: [1; 6.5 (249-254; 256-258 беттер)]