

Лекция 13 Характеристика состояний многоэлектронного атома как целого

1 Векторные модели сложения моментов и типы связи

2 Спектроскопические обозначения состояний сложного атома

3 Термы атомов, правила Хунда

При рассмотрении широкого круга вопросов атомной физики (к ним относится и структура атомных спектров) большое значение имеет определение состояний многоэлектронного атома как целого. В лекции 12 введено понятие об электронной конфигурации атома. Зная её, можно качественно охарактеризовать структуру и свойства атома и оценить значение его энергии. Однако в результате анализа экспериментальных данных установлено, что данной электронной конфигурации соответствует, как правило, несколько различных уровней энергии. Следовательно, информации, содержащейся в электронной конфигурации, недостаточно для объяснения физических, в частности спектроскопических свойств атома, и необходим учет дополнительных параметров, характеризующих состояние электронов атома в целом (как единой системы).

Таковыми характеристиками являются суммарные моменты атома и соответствующие им квантовые числа. Приведем определения этих величин.

Суммарный орбитальный момент атома равен:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i,$$

где \vec{l}_i – орбитальный момент i -го электрона. Правило квантования $|\vec{L}|^2$ имеет вид (смотри лекцию 6):

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1).$$

Здесь L – орбитальное квантовое число атома. Квантовые состояния с определенным значением $|\vec{L}|^2$, характеризуемые квантовым числом L , обозначают прописными буквами латинского алфавита (таблица 13.1).

Таблица 13.1 – Обозначение состояний в зависимости от значения орбитального квантового числа L

Значение орбитального квантового числа L	0	1	2	3	4	...
Обозначение состояния	S	P	D	F	G	...

Проекция L_z суммарного орбитального момента на ось OZ равна

$$L_z = \hbar m_L,$$

где m_L – магнитное квантовое число атома, которое при заданном числе L может иметь следующие значения:

$$m_L = L, L-1, L-2, \dots, -L+1, -L \quad (13.1)$$

(всего $2L+1$ значений).

Суммарный спиновый момент импульса атома определяется выражением

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

а квадрат его модуля – по формуле

$$|\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1).$$

Спиновое квантовое число атома S принимает или целые (для атомов с чётным числом электронов), или полуцелые (в случае нечётного числа электронов в атоме) значения.

Проекция S_z спинового момента импульса атома равна

$$S_z = \hbar m_S.$$

При этом спиновое магнитное квантовое число атома m_S принимает значения

$$m_S = S, S-1, S-2, \dots, -S+1, -S. \quad (13.2)$$

(всего $2S+1$ значений).

Полный электронный момент импульса атома \vec{J} равен векторной сумме орбитального и спинового моментов:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S},$$

а квадрат его модуля квантован по правилу

$$|\vec{J}|^2 = \hbar^2 J(J+1),$$

где возможные значения квантового числа J определяются условиями:

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|.$$

Проекция J_z полного момента атома на выделенное направление определяется в соответствии с формулой

$$J_z = \hbar m_J,$$

где квантовое число m_J принимает $2J+1$ значений:

$$m_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J.$$

Наряду с характеристиками атома в целом могут использоваться и характеристики отдельного электрона. В частности, для i -го электрона полный момент импульса равен

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i,$$

а квадрат его модуля $|\vec{j}_i|^2 = \hbar^2 j_i(j_i + 1)$; при этом так называемое *внутреннее квантовое число* j_i может принимать значения $j_i = |l_i \pm s_i| = |l_i \pm 1/2|$.

Важным для понимания строения атома является то, что, кроме электронной конфигурации, энергия многоэлектронного атома в стационарном состоянии определяется также значением полного момента атома $|\vec{J}|$ и значениями других моментов, получаемых из \vec{l}_i и \vec{s}_i посредством их сложения. Чтобы векторная модель атома была близка к реальной, при векторном сложении \vec{l}_i и \vec{s}_i необходимо учитывать взаимодействие электронов более детально, чем в приближении сферически симметричного поля, в рамках которого каждой конфигурации соответствует только один уровень.

Как было показано в лекции 11, орбитальное и спиновое движение электрона, характеризующееся соответственно магнитным орбитальным и магнитным спиновым моментами, обуславливает образование магнитных полей. В сложном атоме необходимо учитывать взаимодействие между электронами посредством этих полей. Результат этого взаимодействия определяет величину полного магнитного момента атома, а также его энергию. Не менее важно учитывать то обстоятельство, что взаимная ориентация спиновых и орбитальных моментов оказывает влияние и на пространственную локализацию электронов, а поэтому – и на энергию их кулоновского взаимодействия. Мы разъясним это на примере атома гелия в лекции 16. Так как момент импульса и соответствующий ему магнитный момент связаны между собой (смотри лекцию 11), представляется возможным проводить учёт указанных взаимодействий при суммировании моментов импульса электронов.

В дополнение к взаимодействию, учтённому в одноэлектронном приближении, в сложных атомах учитывают два вида взаимодействия между моментами электронов:

– взаимодействие орбитальных моментов различных электронов между собой и взаимодействие спиновых моментов различных электронов между собой;

– спин-орбитальное взаимодействие – магнитное взаимодействие, обуславливающее зависимость энергии от взаимной ориентации спинового и орбитального моментов.

При учёте влияния указанных взаимодействий на расположение уровней энергии атома необходимо в первую очередь принять во внимание более существенное из них, а затем – менее существенное. В зависимости от того, какое из двух указанных взаимодействий является преобладающим, выделяют две алгоритмические схемы нахождения

полного момента импульса атома, иначе говоря, – два типа связи электронов в атоме, так называемые $\vec{L} - \vec{S}$ и $\vec{j} - \vec{j}$ связи.

Связь $\vec{L} - \vec{S}$ (или нормальная, или связь Рассел-Саундерса) имеет место, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно слабее взаимодействия орбитальных моментов с орбитальными и спиновыми спиновыми. Такая ситуация имеет место для атомов начала и середины периодической системы элементов. Если полностью пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то суммарный орбитальный момент атома \vec{L} , суммарный спиновый момент атома \vec{S} и их проекции L_z и S_z окажутся сохраняющимися величинами, и состояние атома (при заданной электронной конфигурации) будет характеризоваться четырьмя квантовыми числами: L, S, m_L, m_S .

Совокупность состояний атома, соответствующих определенной электронной конфигурации и заданным значениям L и S , называется атомным термом.

Очевидно, что данному терму в соответствии с (13.1) – (13.2) принадлежат $(2L + 1)(2S + 1)$ квантовых состояний, а в условиях полного пренебрежения спин-орбитальным взаимодействием терму соответствовал бы один $(2L + 1)(2S + 1)$ -кратно вырожденный энергетический уровень.

Учитываемое при $\vec{L} - \vec{S}$ связи во вторую очередь спин-орбитальное взаимодействие частично снимает это вырождение. Вследствие этого одному терму принадлежит, вообще говоря, несколько уровней энергии. Добавки к энергии, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, зависят от взаимной ориентации векторов \vec{L} и \vec{S} , и тем самым от квантового числа J .

Таким образом, при $\vec{L} - \vec{S}$ связи для характеристики энергетического уровня атома (в отсутствие внешних полей) достаточно указать электронную конфигурацию и значения трех квантовых чисел: L, S, J .

В спектроскопии была развита, и стала общепринятой в атомной физике схема обозначения состояний атома в виде прописной буквы, характеризующей квантовое число L , которая дополняется двумя числовыми индексами:

– записываемым слева верхним индексом, равным величине $K = 2S + 1$, называемой *мультиплетностью*;

– записываемым справа нижним индексом, равным числу J .

Например, обозначение 2D относится к терму (называемому также *мультиплетом*) с $L=2, S=1/2$, а символ ${}^2D_{3/2}$ – к одному из компонентов этого терма, для которого $L=2, S=1/2, J=3/2$.

Общий алгоритм определения термов атома при $\vec{L} - \vec{S}$ -связи представляется следующими тремя соотношениями:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (13.3)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad (13.4)$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (13.5)$$

Реализация данного алгоритма существенно упрощается, если учесть, что для полностью заполненных оболочек имеет место равенство $L=S=J=0$, то есть такие оболочки как ns^2 , np^6 , nd^{10} , не вносят вклада ни в орбитальный, ни в спиновый, ни в полный момент атома. Данное утверждение вытекает из правил квантования моментов и принципа Паули. Чтобы убедиться в этом, проследим за заполнением ns - и np -оболочек (смотри таблицу 13.2).

Таблица 13.2 – Квантовые числа атомных спин-орбиталей, формирующих s - и p -оболочки

Обозначение оболочки nl	Значения квантовых чисел			
	n	l	m_l	m_s
1s	1	0	0	1/2
			0	-1/2
2s	2	0	0	1/2
			0	-1/2
2p	2	1	0, ± 1	1/2
			0, ± 1	-1/2
3s	3	0	0	1/2
			0	-1/2
3p	3	1	0, ± 1	1/2
			0, ± 1	-1/2

Таким образом, имеющимся в $2p$ -оболочке шести состояниям соответствуют $m_l = 0, \pm 1, m_s = 1/2$; и $m_l = 0, \pm 1, m_s = -1/2$. Легко убедиться, что $m_L = \sum_{i=1}^6 m_{li} = 0$ и $m_S = \sum_{i=1}^6 m_{si} = 0$. Поэтому для полностью заполненной p -оболочки $L = 0, S = 0$ и $J = 0$. Аналогичным образом можно убедиться в том, что равны нулю орбитальный, спиновый и полный момент импульса системы электронов, полностью заполняющих любую оболочку.

Используя изложенные выше общие положения, рассмотрим процедуру определения термов на примере атома углерода, имеющего в основном состоянии электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Для решения этой задачи необходимо определить возможные для этой конфигурации значения L, S и J . Учтем, что суммарные моменты полностью

заполненных оболочек равны нулю. Тогда в качестве электронов, определяющих термы атома углерода, достаточно рассматривать два $2p$ -электрона, для которых $l_1=l_2=1$; $m_{l_1}=1, 0, -1$; $m_{l_2}=1, 0, -1$; $m_{s_1}=\pm 1/2$; $m_{s_2}=\pm 1/2$.

Для оболочки, содержащей два электрона, в соответствии с (13.3), (13.4)

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2; \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2.$$

При этом возможные значения квантового числа L , лежат в пределах от $L_{\min} = |l_1 - l_2|$ до $L_{\max} = l_1 + l_2$, и соседние значения в этом ряду отличаются на единицу:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|; \quad (13.4)$$

Аналогично для спинового числа S :

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|. \quad (13.5)$$

Из соотношений (13.4) и (13.5) получаем возможные значения L и S : $L = 2, 1, 0$; $S = 1, 0$. При этом необходимо исключить из рассмотрения те комбинации квантовых чисел L и S , которые запрещены принципом Паули. Для выяснения того, какие именно комбинации L и S разрешены, а какие запрещены, следует проанализировать таблицу 13.3, содержащую информацию о квантовых числах $m_L = \sum_{i=1}^N m_{li}$ и $m_S = \sum_{i=1}^N m_{si}$, характеризующих возможные значения проекций орбитального момента \vec{L} и спинового момента \vec{S} рассматриваемой оболочки.

Таблица 13.3 – Схема для определения возможных состояний основной конфигурации атома углерода

		$(m_l)_1$	1	1	0	0	-1	-1
		$(m_s)_1$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
$(m_l)_2$	$(m_s)_2$							
1	1/2		//// ////					
1	-1/2	a	0 2	//// ////				
0	1/2	b	1 1	0 1	//// ////			
0	-1/2	в	0 1	-1 1	0 0	//// ////		
-1	1/2	г	1 0	0 0	1 -1	0 -1	//// ////	
-1	-1/2	д	0 0	-1 0	0 -1	-1 -1	0 -2	//// ////
			д	г	в	б	а	

Заштрихованные ячейки в таблице соответствуют состояниям, в которых все четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s у двух $2p$ -электронов совпадают: $n_1 = n_2 = 2, l_1 = l_2 = 1, (m_l)_1 = (m_l)_2, (m_s)_1 = (m_s)_2$. Эти состояния запрещены принципом Паули. Ячейки, расположенные ниже заштрихованной диагонали, соответствуют набору всех разрешенных состояний конфигурации np^2 .

Теперь выберем из разрешенных состояний сначала те, которые соответствуют наибольшему из имеющихся в таблице 13.3 значению L . Ясно, что оно совпадает с $|m_L|_{\max}$. В рассматриваемом примере $|m_L|_{\max} = 2$; поэтому наибольшее значение $L = 2$. Существенно, что в ячейках с $|m_L|_{\max} = 2$ встречается только одно значение проекции спина: $m_S = 0$. Следовательно, имеется терм, характеризуемый квантовыми числами $L = 2, S = 0$. Выпишем $2L + 1 = 5$ состояний, в которых реализуются все соответствующие этому терму сочетания квантовых чисел m_L и m_S :

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 2, 1, 0, -1, -2; \\ m_S = 0. \end{array}$$

В таблице 13.3 они лежат на диагонали aa . Так как $\kappa = 2S + 1 = 1$, полученный терм является *синглетным* и обозначается символом 1D .

Теперь из ячеек, не принадлежащих терму 1D , выберем те, которые соответствуют наибольшему значению L (среди оставшихся состояний). Для них $|m_L|_{\max} = 1$. Это значение $|m_L|_{\max}$ встречается в сочетании с $|m_S|_{\max} = 1$. Следовательно, конфигурации np^2 принадлежит и терм с $L = 1, S = 1$, то есть триплетный терм 3P . Этому терму принадлежат $(2L + 1)(2S + 1) = 9$ состояний, которым в таблице 13.3, соответствуют ячейки, расположенные на диагоналях bb, vv, gg :

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 1, 1, 1; 0, 0, 0; -1, -1, -1; \\ m_S = 1, 0, -1; 1, 0, -1; 1, 0, -1. \end{array}$$

Осталось еще одно состояние – соответствующее ячейке dd в таблице 13.3. Для него

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 0; \\ m_S = 0. \end{array}$$

Соответствующий синглетный ($\kappa = 1$) терм обозначают 1S .

Итак, конфигурации np^2 принадлежат три терма: $^1S, ^1D, ^3P$.

Возмущающее спин-орбитальное взаимодействие обуславливает снятие вырождения по J для тех термов, мультиплетность которых отлична от единицы. Определим для триплетного терма 3P возможные значения J (и следовательно – число уровней в отсутствие внешних полей). Так как в

соответствии с общим правилом возможны состояния с $J = L + S, L + S - 1 \dots |L - S|$, то для рассматриваемого случая $J = 2, 1, 0$.

Таким образом, триплетный терм вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на три компонента (уровня), которым соответствуют спектроскопические обозначения ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$.

Для синглетных термов ($S = 0$) значение J совпадает со значением соответствующего этому терму числа L ; поэтому каждому такому терму в отсутствие внешних полей соответствует один уровень энергии. Спектроскопические обозначения этих уровней имеют вид ${}^1D_2, {}^1S_0$.

Чтобы построить схему энергетических уровней атома, необходимо полученные состояния расположить в порядке возрастания энергии.

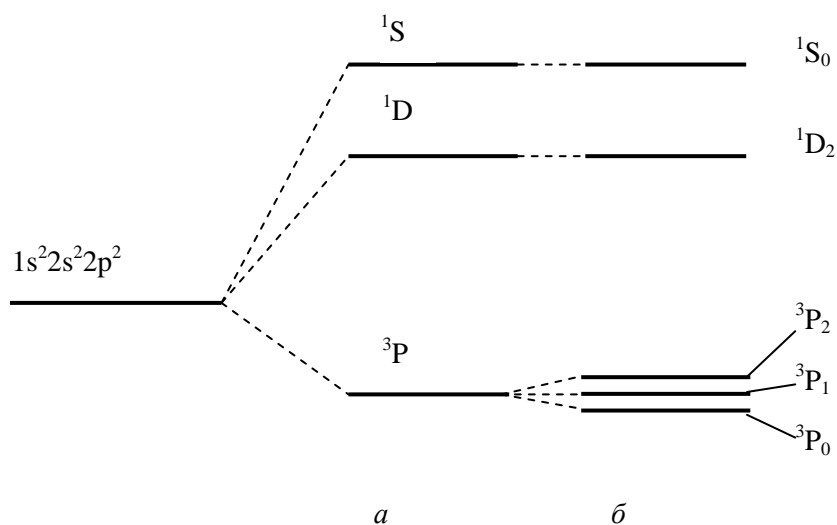
При этом основное состояние можно найти в соответствии с эмпирическими *правилами Хунда*:

энергия уровня E_{LSJ} будет наименьшей (среди уровней, принадлежащих данной электронной конфигурации), если:

- 1) квантовое число S максимально;
- 2) квантовое число L имеет максимальное возможное при этом S значение;
- 3) для терма с этими значениями S и L квантовое число $J = |L - S|$ (при заполнении электронами не более половины оболочки) и $J = L + S$ (в остальных случаях).

Отметим, что в правилах Хунда отражён типичный характер зависимости энергии атома от квантовых чисел L, S и J как для основных, так и во многих (однако далеко не во всех) случаях – для возбужденных конфигураций.

Опираясь на правила Хунда, построим схему энергетических уровней атома углерода, соответствующую его электронной конфигурации в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$ (рисунок 13.1).



а) без учета спин-орбитального взаимодействия;
 б) с учетом спин-орбитального взаимодействия
Рисунок 13.1 – Схема энергетических уровней для основной конфигурации атома углерода

В атомах возможны и другие типы связи. Какая из них осуществляется фактически, зависит от характера взаимодействия между электронами.

Если энергия взаимодействия спинового магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом больше энергии взаимодействия орбитального и спиновых магнитных моментов электрона с соответствующими моментами других электронов, то осуществляется $\vec{j} - \vec{j}$ -связь. Полный момент атома при этом типе связи определяется в соответствии со следующим алгоритмом:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i;$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i.$$

В этом случае энергия атома уже не определяется значениями квантовых чисел L и S , так как соответствующие им моменты не являются интегралами движения. Вместо них для описания состояния используются квантовое число J атома и квантовые числа j_i отдельных электронов.

При одинаковой электронной конфигурации внешней оболочки легких и тяжелых атомов логическая схема определения полного момента для них различна. Различается и взаимное расположение их энергетических уровней. В качестве иллюстрации на рисунке 13.2 приведена схема энергетических уровней атома свинца (электронная конфигурация основного состояния – ... $6s^2 6p^2$), в котором реализуется $\vec{j} - \vec{j}$ -связь.

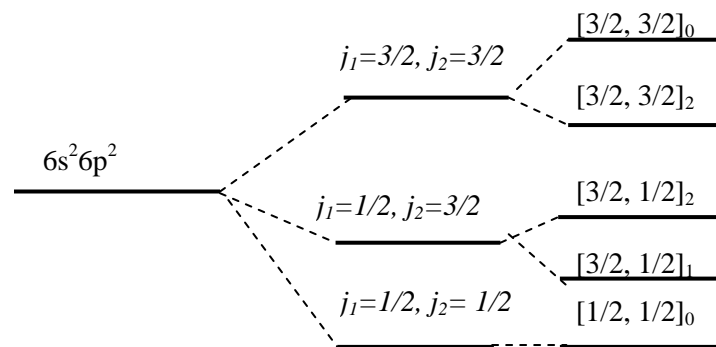


Рисунок 13.2 – Схема энергетических уровней атома свинца

Рассмотренные $(\vec{L} - \vec{S})$ - и $(\vec{j} - \vec{j})$ -связи являются предельными вариантами типов связи электронов в атоме. Известны и другие типы связей. Для каждого конкретного атома тип связи устанавливается с учетом соотношения энергий спин-орбитального, спин-спинового и других видов взаимодействий для различных групп электронов. Подчеркнем, что

все рассмотренные варианты взаимодействий в оболочке атома имеют электромагнитную природу.

[Задачи по теме лекции 13](#)