

3.15. Сложение моментов в многоэлектронном атоме. Понятие термина.

3.15.1. Нормальная $L-S$ связь

Вопрос теперь состоит в том, как складываются моменты импульсов электронов в многоэлектронном атоме? Очевидно, что система из многих электронов – атом – характеризуется полным моментом импульса J . Для изолированного атома именно полный момент импульса является интегралом движения – сохраняющейся величиной.

Полный момент импульса атома определяется сложением орбитальных и спиновых моментов или сложением полных моментов отдельных электронов. При этом порядок сложения моментов не имел бы никакого значения, если бы состояние атома, его волновая функция и энергия, зависело только от окончательного полного момента атома. Однако в действительности в описании состояний электронной системы атома имеют значение не только полный момент, но и другие, промежуточные квантовые числа тоже, которые возникают в процессе сложения моментов. Поэтому порядок сложения отдельных моментов электронов в полный момент атома, оказывается, имеет значение.

Наиболее распространенный и важный предельный случай – $L-S$ связь, которая исторически иногда называется *нормальной* или *Рассел-Саундерсовской* связью. Такая связь осуществляется для легких и промежуточных атомов в Периодической системе. Для этих атомов электростатическое отталкивание между электронами велико по сравнению с взаимодействием между орбитальными и спиновыми моментами – *спин-орбитального взаимодействия*. При этом орбитальные и спиновые моменты электронов складываются отдельно в полный орбитальный и спиновый моменты всего атома:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots \quad (3.15.1)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots \quad (3.15.2)$$

Состояние системы электронов, в частности электронной оболочки, характеризуется суммарными моментами \vec{L} и \vec{S} , а также полным моментом импульса \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.15.3)$$

Переходя от квантовых чисел к обычной записи моментов импульса, имеем соответственно для полного, орбитального и спинового моментов атома следующие выражения:

$$\vec{L}_J^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad \vec{L}_L^2 = \hbar^2 L(L+1), \quad \vec{L}_S^2 = \hbar^2 S(S+1) \quad (3.15.4)$$

а также соответствующие проекции моментов импульса: M_J , M_L и M_S . Количество проекций определяется максимальной проекцией момента импульса и равно соответственно: $(2J+1)$, $(2L+1)$, $(2S+1)$.

Рассмотрим атомы с заполненными оболочками. В силу того, что в такой оболочке состояния со всеми возможными проекциями момента импульса заполнены, то суммарная проекция момента импульса всей оболочки в целом равна 0. И других проекций для заполненных оболочек не существует. Следовательно, полный момент импульса заполненной оболочки атома равен также нулю. Итак, атомы с заполненными оболочками, т.е. с заполненными nl уровнями, имеют полный момент импульса равный нулю. Такой атом обладает сферической симметрией. К таким атомам относятся атом гелия, атомы щелочноземельных металлов и атомы благородных газов, атом палладия.

Атомы с одним электроном сверх заполненных оболочек характеризуются полным моментом этого одного электрона, т.е.

$$J = j = l \pm \frac{1}{2} \quad (3.15.5)$$

Таким образом, полный момент всего атома определяется орбитальными и спиновыми моментами одного наружного электрона.

Переходя к атомам с незамкнутыми оболочками с числом электронов более одного, путем сложения их моментов может получиться различное число его состояний, характеризующихся разными полными моментами импульса J , орбитальными L и спиновыми S моментами.

Исходя из общих законов сохранения, сохраняется в изолированном атоме полный момент импульса J . Моменты L и S по отдельности не сохраняются, точнее в первом приближении они сохраняются по модулю, но не имеют определенного направления в пространстве.

Состояния таких атомов в целом характеризуются *термом* и записываются в следующем виде:

$${}^{2S+1}L_J = \text{мультиплетность}(\text{полный орбит. МИ})_{\text{полный МИ}} \quad (3.15.6)$$

Здесь полный орбитальный момент импульса L определяется (3.15.1), при этом каждое его значение в спектроскопии характеризуется латинскими символами:

$$L = \quad 0, 1, 2, 3, \dots$$

состояние S, P, D, F, \dots

(3.15.7)

Полный спиновый момент S определяется соотношением (3.15.2), при этом величина $2S+1$ называется *мультиплетностью уровня*, которая определяет число компонент в расщепляющемся уровне. Полный момент импульса J определяется по формуле (3.15.3).

При определении количества термов в атоме необходимо отличать *эквивалентные* или *неэквивалентные* электроны. Эквивалентными называются электроны с одним значением главного и орбитального квантовых чисел, но разными проекциями МИ, т.е. электроны одной (n, l) - оболочки. Для эквивалентных электронов принцип Паули вносит свои ограничения в число возможных термов.

Рассмотрим конкретный пример – электронная конфигурация p^2 . В этом случае имеем дело с двумя эквивалентными электронами. Вопрос, какие термы возможны при этой конфигурации? Для этого будем рассаживать эти 2 электрона по возможным 6-ти состояниям в этой оболочке, которые различаются проекциями орбитального m и спинового m_S моментов импульса. Число возможных расположений 2-х электронов по этим состояниям равно числу сочетаний из 6 по 2:

$$C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

В Таблице 15.1 показано заполнение вакантных мест в оболочке p двумя электронами с различными проекциями спинов. Электроны с проекцией спина $+1/2$ показаны стрелкой «вверх» (красные), а с проекцией спина $-1/2$ – стрелкой «вниз» (синие). Там же приведены всевозможные проекции орбитального, спинового и полного моментов системы 2-х электронов в p оболочке.

Таблица 15.1.

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	↑↓	↑	↑			↑	↑		↓	↓		↓	↓		
0		↓		↑		↑		↑	↑		↓	↓		↓	↑↓
-1			↓	↓	↑↓		↑	↑		↑	↑		↓	↓	
M_L	2	1	0	-1	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	0
M_S	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0
M_J	2	1	0	-1	-2	2	1	0	1	0	-1	0	-1	-2	0
<i>Терм</i>	1D_2					$^3P_{0,1,2}$									1S_0

Из анализа проекций полного, спинового и орбитального моментов получаем 5 термов. Квантовые числа с 1-го по 5-й столбец представляют собой состояние с $J = L = 2$, и $S = 0$, т.е. получаем терм 1D_2 . С 6-го по 14-й столбец получаем состояние с $L = 1$, $S = 1$, но несколькими значениями полного момента $J = 0, 1, 2$, что соответствует термам: $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ (эти состояния в Таблице помечены разными цветами). Последний 15-й столбец дает состояние с $J = L = S = 0$, что соответствует терму 1S_0 .

Вопрос теперь состоит в том, какой терм соответствует наиболее низкому по энергии состоянию, т.е. является основным. Эмпирическое правило было выдвинуто Ф. Хундом (*Фридрих Хунд, 1896–1986, немецкий физик-теоретик*). Позднее это эмпирическое правило Хунда получило теоретическое обоснование. Состоит оно в следующем:

Наименьшей энергией при данной электронной конфигурации обладает терм с наибольшим возможным значением суммарного спинового момента S и наибольшим (при этом значении S) значением орбитального момента L .

Таким образом, в рассмотренном выше примере наименьшей энергией обладает терм 3P_0 . Например для атома углерода C ($1s^2 2s^2 2p^2$) имеем следующее значение для энергии основного состояния:

$$E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0) = 90820.4 \text{ см}^{-1} = 11.260 \text{ эВ.}$$

Остальные термы той же конфигурации отстоят от основного состояния на следующие значения:

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_1) = 16.4 \text{ см}^{-1} = 0.002 \text{ эВ.}$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_2) = 43.4 \text{ см}^{-1} = 0.005 \text{ эВ.}$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1D_2) = 10192.6 \text{ см}^{-1} = 1.264 \text{ эВ.}$$

$$\Delta E(1s^2 2s^2 2p^2 \ ^1S_0) = 21648.0 \text{ см}^{-1} = 2.684 \text{ эВ.}$$

Состояния с изменением конфигурации электронов (как правило) лежат выше:

$$\Delta E(1s^2 2s 2p^3 \ ^5S_2) = 33735.2 \text{ см}^{-1} = 4.183 \text{ эВ.}$$

$$\Delta E(1s^2 2s 2p 3s \ ^3P_0) = 60333.4 \text{ см}^{-1} = 7.480 \text{ эВ.}$$

В дальнейшем – при больших возбуждениях – термы различных конфигураций могут перепутываться и создавать сложную картину уровней в спектре.

Приведем еще несколько примеров.

1). Если в атоме имеется полузаполненная оболочка: np^3 , nd^5 , nf^7 . Тогда наименьшую энергию имеет состояние, определяемое S – термом, в котором все спиновые проекции выстроены: $^4S_{3/2}$, $^6S_{5/2}$, $^8S_{7/2}$, соответственно.

2). Если в атоме в наружной оболочке находится один d -электрон, тогда получаем 2 возможных состояния с термами: $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$, причем первый из них имеет меньшую энергию.

3). Если в атоме находятся 2 неэквивалентных электрона, например, конфигурация $3d^1 4s^1$, тогда получаем 4 терма: $^3D_{1,2,3}$ и 1D_2 , при этом состояние с термом 3D_1 является основным.

3.15.2. \vec{j} - \vec{j} связь

Связывание моментов импульса в полный момент импульса атомной системы может осуществляться различными способами. Крайний случай по отношению к L - S связи сложения моментов осуществляется, когда релятивистское взаимодействие велико и когда сила взаимодействия между орбитальным движением l и спином s , больше, чем сила взаимодействия различных электронов между собой. При этом говорят, что магнитное спин-орбитальное взаимодействие велико по сравнению с электростатическим взаимодействием различных электронов между собой. Таким образом, на первом этапе осуществляется сложение орбитального и спинового момента каждого электрона:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (3.15.8)$$

Такая связь носит название \vec{j} - \vec{j} связи. Полный момент всего атома тогда равен:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (3.15.9)$$

Такая схема сложения моментов представляет собой приближение, которое полностью не реализуется в атомах. Наиболее близки к этой связи сложения моментов электроны тяжелых атомов и главным образом внутренние электроны. Или электроны в тяжелых многозарядных ионах.

Итак, все схемы сложения моментов импульсов являются приближенными в реальных атомах. Однако, для легких атомов в основном реализуется L - S связь, и с ее помощью достаточно хорошо описываются энергетические спектры атомов. С ростом заряда ядра в атомах появляются нарушения в L - S связи, при этом чаще всего реализуются схемы промежуточной связи.