

21 Особенности многоэлектронных систем

В предыдущих главах мы изучили атомные системы, для описания которых достаточно знать состояние только *одного* электрона. К таким системам относятся водород, щелочные элементы, а также ионы их изоэлектронных последовательностей. Все остальные атомы имеют *несколько* валентных электронов в основном состоянии. В этой главе мы изложим свойства многоэлектронных систем, необходимые для понимания энергетической структуры всех химических элементов таблицы Д.И. Менделеева.

В многоэлектронных системах имеет место так называемое *обменное взаимодействие*. Оно имеет чисто квантовую природу и обусловлено неразличимостью электронов, или их *тождественностью*. Поясним последнее понятие. Если несколько электронов находятся в одном и том же квантовом состоянии, то нет никаких оснований один из них считать удалённым «оптическим» электроном, а другие отнести к атомному остатку. Более того, в силу соотношения неопределённостей Гайзенберга они вообще неразличимы. Напомним, что ошибка в измерении координаты связанного электрона порядка размеров самого атома. В теории атомной структуры тождественность электронов учитывается *принципом Паули*.

Неразличимость частиц связана с их волновой природой. Волновые пакеты можно различить только в тех редких случаях, когда они не соприкасаются. Это как волны от двух кораблей. Пока они далеко друг от друга, ясно где чья волна, но когда они встретятся, их нельзя будет различить.

В этой главе мы изложим и другой важный инструмент теории атомных спектров: правило сложения моментов. Соотношение неопределённостей для проекций момента приводит к своеобразной схеме, которая при значениях момента, сравнимых с постоянной Планка, существенно отличается от схемы классической механики.

Примеры обменного взаимодействия

Упругое лобовое соударение. Хотя в классической механике одинаковые частицы можно пометить и различать по траекториям, тем не менее, и здесь возникают трудности с интерпретацией решения. Вспомним задачу из курса средней школы об упругом лобовом соударении двух частиц равной массы: частица «1» со скоростью v налетает на покоящуюся частицу «2». Задача имеет два симметричных решения:

$$\begin{aligned}w_1 &= 0, & w_2 &= v, \\w_1 &= v, & w_2 &= 0.\end{aligned}$$

Школьники отбрасывают первую строку, как лишённую смысла, и остаётся только один ответ: частицы обмениваются скоростями. А в квантовой теории важны оба решения. Действительно, мы не можем различить две одинаковые частицы и можем утверждать только то, что одна из них после соударения будет покоиться, а другая полетит со скоростью v .

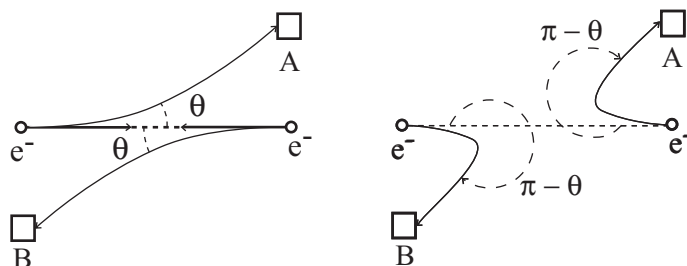


Рис. 21.1. Два варианта упругого столкновения электронов.

Упругое столкновение двух электронов. На рис.21.1 слева изображена схема рассеяния двух электронов на угол θ : левый электрон попадает в детектор А, правый — в детектор В. На правом рисунке угол рассеяния равен $\pi - \theta$, и электроны меняются детекторами. Мы не можем различить два этих процесса.

Ионизация электронным ударом. На рис. 21.2 показано как свободный электрон «1» ионизует атом, то есть, выбивает из него связанный электрон «2». Потенциал ионизации обозначим ε , а энергию налетающе-

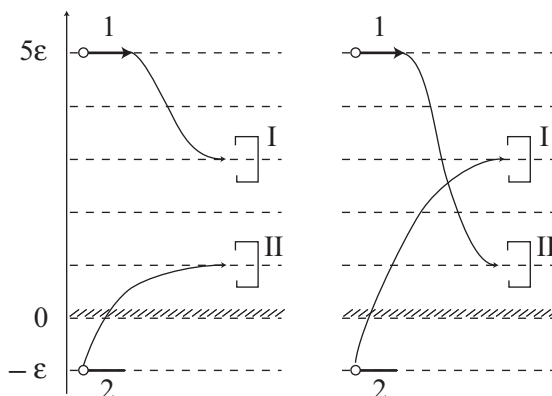


Рис. 21.2. Эффект обмена при ионизации атома электронным ударом.

го электрона примем равной 5ε . На левом рисунке освобождённый электрон приобретает энергию ε , а потери налетающего электрона равны 2ε .

Он регистрируется счётчиком I, настроенным на энергию 3ε , а бывший атомный электрон — счётчиком II, способным фиксировать энергию ε . На правом рисунке мы поменяли электроны местами и изменили энергию электрона «1» после ионизации, она теперь равна 3ε . Оба счётчика снова сработают, следовательно, мы принципиально лишены возможности отличить друг от друга эти два варианта столкновения.

Все приведённые примеры объединяет одно свойство электронов как микрочастиц. В каждом случае есть единственно возможный способ отличить один электрон от другого, а именно — проследить траекторию каждого из них. Но, согласно соотношению неопределённостей, в области столкновения у электронов нет никакой траектории, поэтому в действительности мы их различить не можем.

21.1 Симметричные и антисимметричные состояния

Из неразличимости электронов в атоме вытекают свойства симметрии волновой функции относительно перестановок частиц.

Рассмотрим два состояния с одной и той же полной энергией E , различающиеся только перестановкой электронов. Их энергии равны, соответственно, E_i и E_k :

$$E_i + E_k = E.$$

В состоянии « i » может оказаться первый электрон; обозначим его волновую функцию $\psi_i(1)$. Второй, соответственно, находится в состоянии « k » с волновой функцией $\psi_k(2)$. Эту ситуацию описывает полная волновая функция системы двух электронов

$$\psi_{ik} = \psi_i(1)\psi_k(2). \quad (21.1)$$

Цифры «1» и «2» соответствуют координатам \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Если же первый электрон находится в состоянии « k » (второй — в « i »), то волновая функция равна

$$\psi_{ki} = \psi_k(1)\psi_i(2). \quad (21.2)$$

Мы получили две волновые функции, отвечающие одному и тому же значению энергии, то есть, вырожденное энергетическое состояние. Сказанное иллюстрирует рис. 21.3.

Вырожденные состояния обладают следующим свойством: если известны две разные волновые функции, f_1 и f_2 , описывающие состояние с одной и той же энергией E , то любая их линейная комбинация также принадлежит этому состоянию. Для доказательства запишем стационарное уравнение Шредингера для обеих функций:

$$\hat{H}f_1 = E \cdot f_1, \quad \hat{H}f_2 = E \cdot f_2,$$

составим их линейную комбинацию

$$f = af_1 + bf_2$$

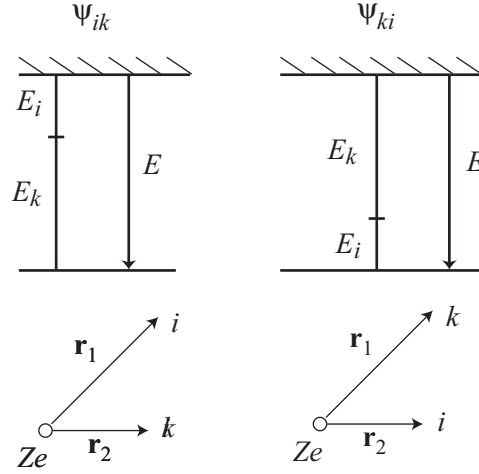


Рис. 21.3. Вырождение вследствие тождественности электронов

и подействуем на неё оператором Гамильтона. Нижеследующая цепочка равенств для линейного оператора не требует пояснений:

$$\begin{aligned}\hat{H}f &= \hat{H}(af_1 + bf_2) = a\hat{H}f_1 + b\hat{H}f_2 = \\ &= aE \cdot f_1 + bE \cdot f_2 = E \cdot (af_1 + bf_2) = E \cdot f.\end{aligned}$$

Итак, мы пришли к уравнению для функции f

$$\hat{H}f = E \cdot f,$$

доказывающему сделанное утверждение.

Определим *оператор перестановки* \hat{P} , с помощью которого исследуют свойства симметрии функции, зависящей от координат *нескольких* частиц. В результате его воздействия на волновую функцию двух частиц аргументы функции меняются местами:

$$\hat{P}\psi(1, 2) = \psi(2, 1). \quad (21.3)$$

После повторного применения оператора перестановки аргументы возвращаются к прежнему порядку:

$$\hat{P}^2\psi(1, 2) = \hat{P}(\hat{P}\psi(1, 2)) = \hat{P}\psi(2, 1) = \psi(1, 2).$$

Таким образом, собственное значение оператора P^2 равно 1, откуда следует

$$P = \pm 1. \quad (21.4)$$

Если волновая функция отвечает значению $P=1$, то её называют *симметричной*:

$$\hat{P}\psi_S(1, 2) = \psi_S(2, 1),$$

в противоположном случае — *антисимметричной*:

$$\hat{P}\psi_A(1, 2) = -\psi_A(2, 1).$$

Вернёмся к двухчастичным функциям (21.1) и (21.2). Линейная комбинация

$$\psi(1, 2) = a\psi_{ik} + b\psi_{ki} \quad (21.5)$$

может обладать определённым типом симметрии только в том случае, если коэффициенты a и b равны по модулю: $a = \pm b$. Следовательно,

$$\psi(1, 2) = a(\psi_{ik} \pm \psi_{ki}) = a[\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) \pm \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)]. \quad (21.6)$$

Константу a определяем из условия нормировки:

$$\int |\psi(1, 2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (21.7)$$

Для этого вычислим квадрат модуля суммы $\psi_{ik} \pm \psi_{ki}$:

$$\begin{aligned} |\psi_{ik} \pm \psi_{ki}|^2 &= (\psi_{ik}^* \pm \psi_{ki}^*)(\psi_{ik} \pm \psi_{ki}) = \\ &= [\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2) \pm \psi_k^*(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2)] \times [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) \pm \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)] = \\ &= \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) + \psi_k^*(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) \pm \\ &\quad \pm \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) \pm \psi_k^*(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (21.8)$$

Теперь учтём условия ортонормированности волновых функций каждого электрона:

$$\int |\psi_j(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 = 1, \quad \int |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 = 1, \quad (21.9a)$$

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0, \quad \int \psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_k^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0, \quad (21.9b)$$

причём индекс j в первой строке обозначает одно из двух состояний: i , либо k . Проинтегрируем (21.8) по координатам обоих электронов. Из соотношений ортогональности (21.9a) следует, что интеграл от каждого из двух слагаемых в последней строчке равен нулю. Например:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \\ &= \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \times \int \psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \end{aligned}$$

Величина слагаемых третьей строки (21.8) определяется условиями нормировки (21.9b), причём каждое равно единице. Продемонстрируем это для первого из них:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \\ &= \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \times \int \psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 1 \cdot 1 = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, интеграл от функции (21.8) по координатам обоих электронов равен двум, откуда следует $a=1/\sqrt{2}$. Итак,

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) + \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)], \quad (21.10a)$$

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2) - \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)]. \quad (21.10b)$$

Волновые функции (21.10) учитывают тождественность электронов, причём при перестановке частиц ψ_A меняет знак, а ψ_S остаётся неизменной.

21.2 Спиновая волновая функция двух электронов

Учтём спин электронов. Согласно материалу раздела 18.3, полная волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$ одноэлектронной системы равна произведению её пространственной и спиновой компонент и зависит от трёх пространственных координат и одной спиновой переменной σ :

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)q_{m_s}(\sigma).$$

Напомним, что σ принимает значения $\pm 1/2$, а спиновая волновая функция (спинор) выражается через символ Кронекера:

$$q_{m_s}(\sigma) = \delta_{\sigma m_s}.$$

Полную волновую функцию системы двух электронов представим аналогично в виде произведения двухчастичных пространственной $\psi(1, 2)$ и спиновой $Q(1, 2)$ волновых функций:

$$\Psi(\xi_1; \xi_2) \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \psi(1, 2) \cdot Q(1, 2).$$

Здесь функция $\psi(1, 2)$ построена на базисе одночастичных пространственных волновых функций:

$$\psi_i(1), \psi_k(1), \psi_i(2), \psi_k(2).$$

Аналогично, построим $Q(1, 2)$ на базисе одночастичных спиновых функций

$$q_+(1), q_-(1), q_+(2), q_-(2). \quad (21.11)$$

Здесь мы ввели следующие обозначения:

$$q_+ : m_s = +1/2 \quad \uparrow$$

$$q_- : m_s = -1/2 \quad \downarrow.$$

Теперь составим симметричные и антисимметричные комбинации для полной спиновой функции с различными проекциями. Для базиса одночастичных функций (21.11) возможны четыре комбинации:

	m_{s_1}, m_{s_2}	M_S	S
$Q_S^+ = q_+(1)q_+(2)$	$\uparrow\uparrow$	+1	
$Q_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [q_+(1)q_-(2) + q_-(1)q_+(2)]$	$\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$	0	1
$Q_S^- = q_-(1)q_-(2)$	$\downarrow\downarrow$	-1	
$Q_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [q_+(1)q_-(2) - q_-(1)q_+(2)]$	$\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$	0	0

Здесь M_S — проекция суммарного спина, равная, как всегда, сумме проекций слагаемых векторов:

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}. \quad (21.12)$$

У пространственных волновых функций $\psi(1,2)$ комбинации типа Q_S^\pm специально не выделялись. Дело в том, что ψ_i и ψ_k в общем случае — различные функции, тогда как q_+ и q_- — одинаковые (символы Кронекера).

Определим собственное значение оператора полного спина

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2,$$

следуя методу сложения векторов, изложенному в главе 18. Для этого по формуле (21.12) находим все проекции суммарного спина. Затем разбиваем его на группы, определяемые параметром S — максимально возможным значением проекции для каждой группы. Напомним, что проекция принимает $2S+1$ значений, от $-S$ до $+S$ через единицу.

Максимальное значение $M_S=1$ в третьем столбце таблицы равно единице, следовательно должно быть значение $S=1$. Ему соответствуют первые три строки таблицы, а последняя — единственной проекции для нулевого значения S .

Таким образом, для двухэлектронной системы существуют два значения полного спина: $S=0$ и $S=1$. В первом случае полная спиновая функция является антисимметричной, а во втором — симметричной.

Левый рисунок 21.4 выполнен для случая $S=1$, модуль $\sqrt{S(S+1)}$ каждого из слагаемых равен $\sqrt{3}/2$, а модуль полного спина, соответственно, $\sqrt{2}$. Следовательно, угол между спинами двух электронов в этом случае составляет примерно 70° . В случае нулевого полного спина векторы \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 направлены строго противоположно друг другу, как это показано на правом рисунке 21.4.

Состояние с $S=0$ имеет только одну, нулевую проекцию спина, и их называют *синглетами*. При $S=1$ число проекций спина равно трём, и такие состояния получили названия *триплетов*.

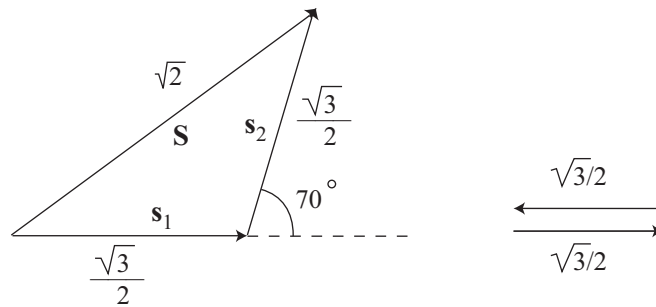


Рис. 21.4. Спин двухэлектронной системы: слева $S=1$, справа $S=0$

21.3 Принцип Паули

Спектроскопические исследования показали, что у основного состояния гелия отсутствуют триплеты. В то же время они есть в аналогичных конфигурациях, отличающихся от основной лишь возбуждением одного из электронов. Этот факт объясняется принципом, предложенным в 1925г. швейцарским физиком В. Паули: *два атомных электрона не могут находиться в одном квантовом состоянии, то есть, иметь одну и ту же четвёрку квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) .*

Принцип Паули является проявлением глубоких свойств материи. Согласно выводам квантовой электродинамики, в природе для систем каждого сорта частиц реализуется либо симметричная, либо антисимметричная полные волновые функции. Вид волновой функции определяется внутренним моментом (спином) частицы.

Система электронов описывается антисимметричной волновой функцией. Для этого необходимо, чтобы её пространственная и спиновая компоненты имели *разную* симметрию: симметричная пространственная функция умножается на антисимметричную спиновую, и наоборот.

Принцип Паули справедлив не только для электронов, но и для всех частиц с полуцелым спином, например, нейтронов, протонов, μ -мезонов и т. д.

Для частиц с нулевым и целым спином, таких как, например, фотоны, α -частицы и π -мезоны действует противоположное правило: в одном и том же состоянии может находиться их неограниченное число. Они описываются *симметричными* волновыми функциями. Таким образом, все частицы микромира разбиваются на два класса:

- фермионы: $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$;
- бозоны: $s = 0, 1, 2, \dots$

Эта терминология проистекает из названий статистик, которым подчиняется идеальный газ соответствующих частиц. Частицы с полуцелым

значением s описываются статистикой Ферми-Дирака, а частицы с нулевым и целым спином — статистике Бозе-Эйнштейна. Первая из них предложена Э. Ферми для электронов, а её связь с квантовой механикой в 1926г. выяснил П.А.М. Дирак. Вторая статистика была развита Ш. Бозе для световых квантов ($s=1$), и в 1924г. обобщена А. Эйнштейном на частицы с целым спином. Связь спина со статистикой в 1940г. объяснил В. Паули в рамках релятивистской квантовой механики.

Покажем, как принцип Паули объясняет отсутствие триплетов у основного состояния атома гелия, в котором оба электрона принадлежат оболочке $1s$. У них совпадают три квантовых числа:

$$\begin{aligned} n_1 &= 1 & n_2 &= 1, \\ l_1 &= 0 & l_2 &= 0, \\ m_1 &= 0 & m_2 &= 0, \end{aligned}$$

поэтому различаются их проекции спина m_{s_1} и m_{s_2} ($m_s = \pm 1/2$), что возможно только при $S=0$. Символически принцип Паули можно записать в виде неравенства

$$n_1 l_1 m_1 m_{s_1} \neq n_2 l_2 m_2 m_{s_2}. \quad (21.13)$$

Его называют также «принципом исключения», или «принципом запрета».

Продемонстрируем применение принципа Паули на языке волновых функций. В качестве примера снова докажем невозможность триплетов в основном состоянии атома гелия. При $S=1$ спиновый множитель $Q(1, 2)$ является симметричным, следовательно, пространственная часть волновой функции должна быть антисимметричной. Но, согласно формуле (21.10b), при $i=k$, антисимметричная функция тождественно равна нулю, и такое состояние не реализуется.

Принцип Паули является ключевым для понимания закономерностей заполнения электронных оболочек в атоме и, следовательно, для построения периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

21.4 Запрет для перехода с изменением спина

Покажем, что в двухэлектронной системе имеет место дополнительное правило отбора

$$\Delta S = 0, \quad (21.14)$$

запрещающее радиационный переход между триплетными и синглетными состояниями. Напомним вид матричного элемента для перехода $k \rightarrow k'$ в случае одноэлектронной системы:

$$\langle k' | \mathbf{r} | k \rangle = \int \psi_{k'}^* \mathbf{r} \psi_k d\mathbf{r}.$$

Квадрат его модуля определяет вероятность спонтанного излучения. Для системы из двух электронов матричный элемент равен

$$M_{kk'} = \langle k' | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | k \rangle = \int \psi_{k'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Полные волновые функции обоих состояний являются симметричными, а их спиновые множители имеют разную симметрию. Следовательно, разную симметрию имеют и пространственные волновые функции, например, $\psi_{k'}$ — симметричная, а ψ_k — антисимметричная.

Доказательство проведём тем же способом, с помощью которого мы получили правило отбора (19.7.6) по чётности. Возьмём новые переменные интегрирования:

$$\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_1.$$

Значение интеграла не зависит от выбора переменных интегрирования и он остаётся прежним. Но подынтегральная функция меняет знак в силу выбора волновых функций:

$$\psi_{k'}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi_{k'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1, \quad \psi_k(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Значит, меняется и знак интеграла. Следовательно,

$$M_{kk'} = -M_{kk'} = 0,$$

откуда вытекает (21.14). При выполнении условия (21.14) правило отбора (19.6.5) приобретает следующую форму:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad (21.15a)$$

$$L_1 + L_2 \geq 1 \quad (21.15b)$$

и, конечно, (21.14).

21.5 Сложение угловых моментов

Классификация состояний атома во многом определяется значениями момента его разных подсистем. Это делает необходимым решение задачи о сложении моментов. Выше мы её решали несколько раз для разных частных случаев, а в этом разделе изложим общий метод.

Рассмотрим задачу о сложении двух угловых моментов

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B},$$

схематически изображённых на рис. 21.5. Посредством A и B обозначим, как обычно, «модули» векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} , а, следовательно, и максимальные значения их проекций:

$$M_A = -A, -A + 1, \dots, A - 1, A,$$

$$M_B = -B, -B + 1, \dots, B - 1, B.$$

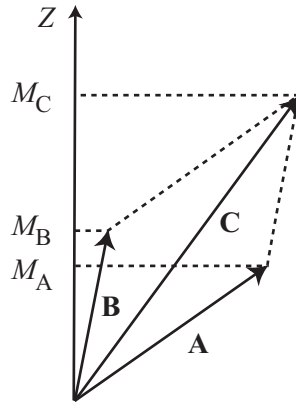


Рис. 21.5. Сумма двух моментов

Первая и вторая строки содержат, соответственно, $2A+1$ и $2B+1$ чисел. Напомним, что модуль момента может принимать любое неотрицательное число — целое (и ноль), либо полуцелое.

Проекция момента C равна сумме проекций M_A и M_B :

$$M_C = M_A + M_B, \quad (21.16)$$

но для модулей векторов такого правила нет. Модуль суммарного момента можно найти следующим образом. Сначала все $(2A+1)(2B+1)$ проекции M_C располагаем в некотором порядке, например, как в табл.21.1. Для определенности будем считать, что $A \geq B$. Мы уже знаем, что решение задачи может быть неоднозначным, и *одной* паре A и B , вообще говоря, соответствует *несколько* значений C .

Найдём максимальное значение проекции вектора C :

$$-C \leq M_C \leq C.$$

Самое большое значение M_C в таблице равно $A+B$. Такое значение проекции возможно только у вектора, модуль которого равен $C=A+B$. Поэтому надо найти набор $2(A+B)+1$ проекций, от $-A-B$ до $A+B$. Этот набор в таблице помечен красным цветом. Из оставшихся чисел максимальное равно $A+B-1$, поэтому должно быть значение C равное $A+B-1$. Ему соответствуют $2(A+B-1)+1$ проекций, удовлетворяющих условию $A+B-1 \geq M_C \geq -A-B+1$. Они занимают остаток второй строки и предпоследнего столбца и обозначены синим цветом.

Число возможных значений модуля C определим путём подсчёта числа неотрицательных проекций M_C . Максимальное значение M_C , равное $A+B$, встречается в таблице ровно один раз, на месте пересечения строки B и столбца A . На единицу меньшее значение, $A+B-1$, присутствует дважды. Оно получается при сложении двух пар: $M_A=A-1$, $M_B=B$ и

$M_A \backslash M_B$	$-A$	$-A+1$	\dots	$A-2B$	$A-2B+1$	\dots	$A-1$	A
$-B$	$-A-B$	$-A-B+1$	\dots	$A-3B$	$A-3B+1$	\dots	$A-B-1$	$A-B$
$-B+1$	$-A-B+1$	$-A-B+2$	\dots	$A-3B+1$	$A-3B+2$	\dots	$A-B$	$A-B+1$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
$B-1$	$-A+B-1$	$-A+B$	\dots	$A-B-1$	$A-B$	\dots	$A+B-2$	$A+B-1$
B	$-A+B$	$-A+B+1$	\dots	$A-B$	$A-B+1$	\dots	$A+B-1$	$A+B$

Таблица 21.1. Суммы проекций слагаемых векторов

$M_A=A$, $M_B=B-1$. Одно мы берём для набора проекций, соответствующих модулю вектора \mathbf{C} , равного C , а другое — для значения модуля $C-1$. Легко убедиться, что число неотрицательных проекций $M_C=A+B-k$ равно $k+1$. Минимальное (неотрицательное) значение M_C равно $A-B$, оно встречается в таблице $2B+1$ раз. Ясно, что C не может быть меньше, чем $A-B$. Следовательно, разумно предположить, что модуль \mathbf{C} может принять одно из $2B+1$ значений:

$$C = \underbrace{A-B, A-B+1, \dots, A+B-1, A+B}_{2B+1}. \quad (21.17)$$

В табл.21.1 четыре набора проекций помечены разными цветами.

- Для красного набора $C=A+B$,
- для синего $C=A+B-1$,
- для зелёного $C=A-B+1$,
- и для оранжевого $C=A-B$.

Проверим это предположение, показав, что число проекций N в приведённом наборе действительно равно $(2A+1)(2B+1)$. Величина N равна сумме $2B+1$ слагаемых арифметической прогрессии, первый член которой равен $2(A-B)+1$, а разность — двум. По известной формуле для

суммы прогрессии получаем

$$N = \frac{2B+1}{2} [2 \times (2(A-B)+1) + (2B+1-1) \times 2] = (2A+1)(2B+1).$$

Итак, мы доказали формулу (21.17): число проекций в наборе (21.17) равно числу ячеек в табл.21.1.

При выводе правила (21.17) мы приняли условие $A \geq B$. Если не делать никаких предварительных предположений о соотношении между величинами A и B , то минимальное значение M_C становится равным $|A-B|$ и (21.17) надо заменить на

$$C = \underbrace{|A-B|, |A-B|+1, \dots, A+B-1, A+B}_{2 \min(A, B)+1}, \quad (21.17')$$

а число разных значений момента C равно $2 \min(A, B)+1$.

Выразим угол между векторами \mathbf{A} и \mathbf{B} через квантовые числа A , B и C . Для этого возведем выражение $\mathbf{C}=\mathbf{A}+\mathbf{B}$ в квадрат:

$$|\mathbf{C}^2| = |\mathbf{A}^2| + |\mathbf{B}^2| + 2\sqrt{|\mathbf{A}^2||\mathbf{B}^2|} \cos(\widehat{\mathbf{A}, \mathbf{B}}).$$

Подставив собственные значения операторов квадратов момента, приходим к формуле

$$C(C+1) = A(A+1) + B(B+1) + 2\sqrt{A(A+1)}\sqrt{B(B+1)} \cos(\widehat{\mathbf{A}, \mathbf{B}}).$$

Отсюда получим выражение для косинуса угла между векторами:

$$\cos(\widehat{\mathbf{A}, \mathbf{B}}) = \frac{1}{2} \frac{C(C+1) - A(A+1) - B(B+1)}{\sqrt{A(A+1)}\sqrt{B(B+1)}}. \quad (21.18)$$

Он однозначно определяется собственными значениями слагаемых и суммы.

Мультиплетность и полный момент

Сумма орбитальных моментов всех электронов атома называется его *полным* орбитальным моментом L . Её обозначают теми же символами, что и момент отдельного электрона, как в таблице раздела 16.7, но употребляют большие буквы:

$L =$	0	1	2	3	...
Символ	S	P	D	F	...

Аналогичным образом определяется *суммарный спин* S . Но в литературе принято приводить не его значение, а так называемую *мультиплетность*

$$\varkappa = 2S + 1,$$

равную числу проекций спина на избранное направление. Мультиплетность записывается в виде левого верхнего индекса при обозначении суммарного момента. Пара чисел L и S определяет *терм*. Несколько

$L \backslash S$	0	1/2	1	3/2
0	1S	2S	3S	4S
1	1P	2P	3P	4P
2	1D	2D	3D	4D
3	1F	2F	3F	4F

Таблица 21.2. Примеры обозначений термов

примеров термов приведено в таблице 21.2.

Сумма орбитального \mathbf{L} и спинового \mathbf{S} моментов атома равна его *полному* моменту \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

Три квантовых числа: L , S и J определяют *уровень*. Число уровней заданного терма определяется наименьшим из двух чисел: L и S . Если $L \geq S$, то полный момент может принимать следующие значения:

$$J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S - 1, L + S. \quad (21.19)$$

В последней строке содержится $2S+1$ число, иными словами, терм расщепляется на $2S+1$ уровень, то есть, число уровней здесь равно мультиплетности \varkappa . Полный момент уровня принято записывать на месте правого нижнего индекса. Например, у терма 3D есть три уровня: $^3D_{1,2,3}$. В случае $L < S$ количество уровней определяется уже не спином, а орбитальным квантовым числом:

$$J = S - L, S - L + 1, \dots, S + L - 1, S + L, \quad (21.20)$$

всего $2L+1$ значений. Величина $\varkappa=2S+1$ и здесь называется мультиплетностью, но она уже не равна числу уровней терма. Так, терму 2S соответствует всего один уровень $^2S_{1/2}$.