

## 23 Классификация состояний многоэлектронных атомов

В предыдущей главе мы уже писали о том, что уравнение Шредингера для атома гелия не имеет аналитического решения. Для многоэлектронных атомов не имеет смысла попытка даже численного решения полного уравнения без упрощений, в чем легко убедиться на следующем примере. В уравнении Шредингера, описывающем кулоновское взаимодействие  $N$  электронов

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0,$$

лапласиан берется по всем координатам всех электронов, следовательно, волновая функция зависит от  $3N$  координат. Потенциальная энергия состоит из двух частей:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + \sum_{i>j} U_{ij}.$$

В этой формуле  $U_i$  – энергия притяжения  $i$ -го электрона к ядру,  $U_{ij}$  – энергия отталкивания  $i$ -го и  $j$ -го электронов:

$$U_i = -\frac{Ze^2}{r_i}, \quad U_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}},$$

а  $r_{ij}$ , как обычно — расстояние между электронами (см. рис. 23.1). Оценим

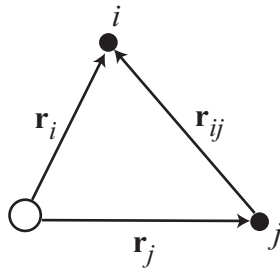


Рис. 23.1. Кулоновское взаимодействие электронов и ядра

технические трудности для многоэлектронных систем. У атома железа 26 электронов, следовательно уравнение будет зависеть от 78 пространственных переменных. Допустим нам надо посчитать по 10 точек для каждой переменной, значит для того, чтобы описать волновую функцию, нам понадобится  $10^{78}$  чисел. Современный DVD-диск может запомнить около 10 Гб информации, то есть, потребуется порядка  $10^{68}$  компакт-дисков. Если время считывания с диска принять равным одной секунде,

то и в этом случае запись информации продлится  $10^{68}$  с, что на много порядков превышает возраст Вселенной.

Поэтому все теоретические расчеты носят приблизительный характер и предполагают, что в рассматриваемой системе реализуется тот или иной тип симметрии. Особую роль в атомной физике играет гипотеза центрально-симметричного, или центрального поля.

### 23.1 Центральное поле и электронная конфигурация

Модель центрального поля исходит из предположения, что каждый электрон в атоме движется в потенциале, зависящем только от расстояния до ядра. На этой модели основана изложенная выше классификация уровней валентного электрона в щелочных металлах. Гипотезой центрального поля мы, по сути, пользовались в предыдущей главе при расчёте состояний атома гелия, там же введены понятия конфигурации и терма. Здесь мы их расширим таким образом, что они станут применимы не только к атому гелия, но и к любому иону или атому.

Сделаем общее предположение, что *каждый* электрон в рассматриваемом ионе или атоме находится в поле, обладающим центральной симметрией относительно ядра. Согласно модели, если в системе есть  $N$  электронов, то электрические поля любой подсистемы из  $N-1$  электронов складываются так, что напряжённость поля, в котором оказывается последний электрон, направлена вдоль прямой, соединяющей его с ядром. Для случая  $N=4$  описываемая ситуация схематически изображена на рис.23.2, где красным цветом отмечено ядро, а зелёным — электроны. Эту гипотезу невозможно обосновать априорно, к тому же она не всегда

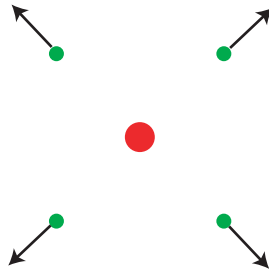


Рис. 23.2. Каждый электрон находится в поле с центральной симметрией

оказывается справедливой. Тем не менее, она широко применяется на практике, так как позволяет сделать *первый шаг* в спектральной классификации. Опыт исследований структуры атомных спектров показал, что гипотеза центрально-симметричного поля, как правило, оправдывается. Случаи, когда эта модель приводит к качественно неправильной классификации состояний, весьма немногочисленны, и мы их будем оговаривать особо.

Важным следствием сделанного предположения является сохранение энергии и орбитального момента каждого электрона в отдельности. Таким образом, в модели центрально-симметричного поля точными квантовыми числами оказываются главное квантовое число  $n$  электрона, а также его орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$  квантовые числа.

Гипотеза центрально-симметричного поля позволяет ввести понятие электронной *конфигурации*. Пусть атом содержит  $k$  электронов. Перечислим по порядку все значения  $n$  и  $l$  для каждого электрона:

$$n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_k l_k,$$

причём для  $l$  мы приводим не само число, а его символ, согласно таблице в разделе 16.7.

Электроны с одинаковыми значениями обоих квантовых чисел,  $n$  и  $l$ , называются «эквивалентными». Принцип Паули делает их свойства существенно иными, чем у «неэквивалентных» электронов, то есть, электронов, различающихся значениями хотя бы одного из двух квантовых чисел. Для эквивалентных электронов принят упрощённый способ записи: приводится пара чисел  $nl$ , одинаковая для всех электронов, а на месте правого верхнего индекса — число электронов. Например, конфигурация из пяти эквивалентных  $2p$ -электронов обозначается как  $2p^5$ .

Классификация электронных состояний определяется, в основном, орбитальным квантовым числом  $l$ , в то время как значение главного квантового числа  $n$  часто оказывается несущественным. В таких случаях прибегают к упрощённой форме записи, указывая только набор орбитальных чисел, например,  $spd^2$ . Здесь имеется в виду конфигурация из четырёх электронов: одного  $s$ -электрона, одного  $p$ -электрона и двух эквивалентных  $d$ -электронов. Если не указано главное квантовое число  $n$ , то необходимо уметь различать эквивалентные и неэквивалентные электроны с одним и тем же значением  $l$ . Это делается следующим образом: в случае неэквивалентных электронов символ числа  $l$  пишется столько раз, сколько есть электронов, а между символами ставится точка. Например, система из трёх неэквивалентных электронов обозначается как  $p.p.p$ , а двух неэквивалентных  $d$ -электронов как  $d.d$ .

Статистический вес конфигурации  $g_c$  по-разному вычисляется для эквивалентных и неэквивалентных электронов. Если отсутствуют эквивалентные электроны, то величина  $g_c$  равна числу всех возможных проекций обоих моментов: орбитального и спинового. Так как число проекций орбитального момента  $l$ -электрона равно  $2l+1$ , то, учитывая две проекции его спина, получаем, что статистический вес одного электрона с моментом  $l$  равен  $2 \cdot (2l+1)$ . Статистические веса неэквивалентных электронов просто перемножаются, поэтому вес конфигурации

$$l_1.l_2.l_3 \dots l_k$$

равен

$$g_{\text{neq}} = 2^k(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots (2l_k + 1). \quad (23.1)$$

Например, для конфигурации *s.p.d* получаем  $g_{\text{neq}}=2^3 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5=120$ .

В случае эквивалентных *l*-электронов необходимо учитывать принцип Паули. В рассматриваемом случае число возможных состояний уменьшается до  $2 \cdot (2l+1)$ , поэтому число эквивалентных электронов с заданным значением *l* ограничено: оно не может превышать величины

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (23.2)$$

Так, в атоме не может быть более двух эквивалентных *s*-электронов, шести *p*- и десяти эквивалентных *d*-электронов. Набор максимально возможного числа эквивалентных электронов называют *полностью заполненной* или *замкнутой* оболочкой. Например, замкнутая *p*-оболочка содержит шесть электронов.

Статистический вес системы из  $k \leq N_l$  эквивалентных электронов с орбитальным моментом *l* равен числу способов, которыми можно расположить *k* неразличимых шаров по  $N_l$  одинаковым ящикам. Оно равно числу сочетаний из  $N_l$  по *k*:

$$g_{\text{eq}} = C_{N_l}^k = \frac{N_l!}{k!(N_l - k)!}. \quad (23.3)$$

На примере конфигураций *p.p.p* и  $p^3$  сравним число состояний эквивалентных и неэквивалентных электронов с одним и тем же значением орбитального квантового числа. Вес первой конфигурации, согласно (23.1) равен  $g_{\text{neq}} = 2^3 3^3=216$ , а второй — всего двадцати, как это следует из (23.3) при  $k=3$  и  $N_p=6$ . Принцип Паули в несколько раз ограничивает число допустимых состояний электронов.

Формула (12.7.6) показывает, что чётность состояния одного электрона полностью определяется его орбитальным моментом *l*. Так как в модели центрального поля сохраняется орбитальный момент каждого электрона  $l_i$ , то чётность системы из *k* электронов определяется алгебраической суммой их моментов  $\sum_{i=1}^k l_i$ . Если эта сумма равна чётному числу, то состояние системы описывает чётная волновая функция, и наоборот. Так, конфигурации *spd*,  $p^3$  и *df* являются нечётными, а  $p^2$ , *sd* и  $d^2$  — чётными.

Чётность изолированного атома является его точным интегралом движения, в то время как само понятие конфигурации имеет смысл только в модели центрального поля. Состояние атома имеет определённую чётность и в том случае, когда гипотеза центрального поля неприменима и квантовые числа *n* и *l* для каждого электрона лишены смысла. В этом случае чётность состояния определяется другими способами.

## 23.2 Малые отклонения от центральной симметрии

В модели центрального поля все состояния, принадлежащие одной конфигурации, имеют одинаковую энергию, как в атомах щелочных элементов. Это в значительной степени обедняет описание состояний более сложных систем. Для дальнейшего развития классификации необходимо ослабить симметрию модели, что мы выполним в два этапа. Во-первых, как малую добавку к центральному полю учтём нецентральную часть кулоновского поля электронов, что даст два новых параметра: суммарный орбитальный момент и суммарный спин. Следующим шагом является учёт спин-орбитального взаимодействия, причём как малого параметра уже по сравнению с нецентральным электростатическим полем. Он даст нам последний параметр классификации: полный момент атома.

### Нецентральная часть электростатического поля

Сделаем следующий шаг в спектральной классификации и учтём нецентральную часть кулоновского взаимодействия электронов. В большинстве практически интересных случаев её величина оказывается в несколько раз меньше центрально-симметричной части потенциала, как это проиллюстрировано на рис.23.3. Черные стрелки, как и на предыду-

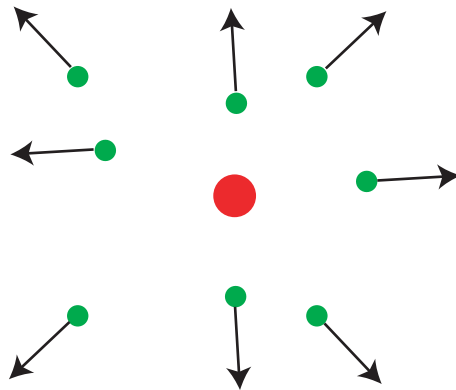


Рис. 23.3. Слабые отклонения от центральной симметрии

щем рисунке, схематически указывают направление сил, действующих на каждый электрон со стороны других электронов. В основном, силовые линии направлены от ядра, но есть небольшое отклонение.

Присутствие тангенциальной компоненты означает, что величины  $n$  и  $l$  уже нельзя считать точными параметрами, а интегралами движения являются только энергия атома и его полный момент (помимо уже упомянутой чётности атома). Но малая величина поправки позволяет пользоваться величинами  $n$  и  $l$  как приблизительными квантовыми числами.

Прежде, чем ввести в классификацию полный момент атома, воспользуемся ещё одним упрощением, связанным с относительно малой величиной спин-орбитального взаимодействия. Для случая атома водорода и водородоподобных ионов, согласно формуле (18.8.1), она значительно меньше энергии боровской орбиты, и в первом приближении ею можно пренебречь. Конечно (18.8.1) нельзя распространять на все ионы и атомы, но мы сначала ограничимся теми, весьма многочисленными случаями, когда спин-орбитальное взаимодействие действительно мало. Точнее, мы будем считать его пренебрежимо малым по сравнению с нецентральной частью кулоновского поля электронов и ядра. Такая модель описывает основные и многие типы возбуждённых состояний всех химических элементов Периодической системы Менделеева до атомов группы железа включительно, то есть большинство состояний, интересных в астрофизических приложениях.

При отсутствии спин-орбитального взаимодействия по отдельности сохраняются сразу два момента: суммарный орбитальный момент всех электронов  $\mathbf{L}$  и их суммарный спиновый момент  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^k \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^k \mathbf{s}_i. \quad (23.4)$$

Пара квантовых чисел  $L$  и  $S$  определяет *терм*.

Итак, в рассматриваемом приближении нецентральная часть кулоновского взаимодействия электронов, с одной стороны, составляет лишь малую часть полного электростатического потенциала, а с другой стороны — значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие. В таком приближении мы можем вести классификацию состояний, пользуясь как понятием конфигурации, так и уточняющим её понятием термина. В силу (23.4) все термы, принадлежащие заданной конфигурации, могут быть вычислены с помощью правила сложения моментов. Если конфигурация содержит эквивалентные электроны, то необходимо учитывать принцип Паули.

Полная запись термина выполняется следующим образом. Сначала следует запись конфигурации, которой принадлежит терм а затем в конце строки — символическая запись собственно термина:

$$n_1 l_1^{k_1} n_2 l_2^{k_2} \dots n_m l_m^{k_m} \varkappa \mathbf{L} \quad . \quad (23.5)$$

Символом  $\mathbf{L}$  зашифровано неотрицательное целое число — значение орбитального момента в единицах постоянной Планка. Система обозначений полностью соответствует таблице раздела 16.7 третьей части книги, надо только заменить строчные латинские буквы на прописные. Так,  $\mathbf{S}$  соответствует нулевому значению момента, а  $\mathbf{P}$  — значению  $L=1$ . На месте левого верхнего индекса стоит  $\varkappa$  — мультиплетность, равная  $2S+1$ .

Если не указана конфигурация, то чётность термина неизвестна и её надо указать особо. Принят следующий способ обозначения: для нечётного состояния на месте правого верхнего индекса ставится буква «*o*» (от слова «odd» — нечётный), например,  $^1P^o$ , а чётный терм отличается отсутствием какого-то ни было символа на этом месте.

### Учёт спин-орбитального взаимодействия

Теперь учтём и спин-орбитальное взаимодействие, трактуя его, согласно сказанному выше, как малый параметр. В этом случае мы можем представить полный момент системы  $\mathbf{J}$  как сумму приближённо сохраняющихся моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (23.6)$$

Полный момент уединённого атома является точным квантовым числом и имеет смысл даже в том случае, если вектора  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  не сохраняются. Тройка чисел  $L, S, J$  образует *уровень*. Систему уровней, принадлежащих одному терму, называют *тонкой структурой* термина.

Степень применимости рассматриваемой модели в каждом конкретном случае проверяется по взаимному расположению конфигураций, термов и уровней. На рис. 23.4 расстояние между терминами одной конфигурации значительно меньше, чем между одинаковыми терминами разных конфигураций. Каждый терм, за исключением синглетных и *S*-термов,

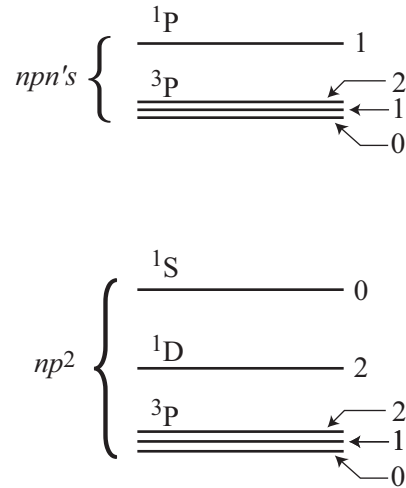


Рис. 23.4. Группировка уровней в модели центрального поля для *LS*-связи

имеет тонкую структуру. Энергетическая щель между уровнями одного термина значительно меньше, чем расстояние между отдельными терминами.

Переход между различными уровнями ( $J \rightarrow J'$ ) называется линией. Совокупность переходов между двумя термами ( $SL \rightarrow S'L'$ ) — мультиплет. А совокупность переходов между двумя конфигурациями ( $n_i l_i^{k_i} \rightarrow n_i l_i^{k_i-1} n_r l_r$ ) — набор переходов (см. рис. 23.5). Относительное располо-

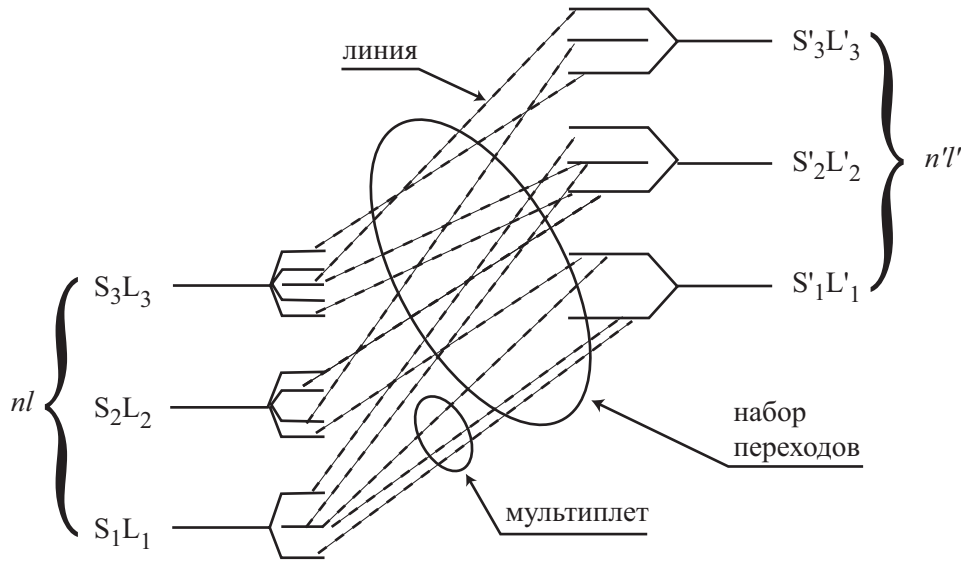


Рис. 23.5. Линии, мультиплеты и наборы переходов

жение линий является критерием применимости модели в целом. Если «перепутываются» линии, принадлежащие разным мультиплетам, то это означает большую роль спин-орбитального взаимодействия, а близкое положение линий разных наборов переходов — значительные отклонения электростатического поля от центральной симметрии.

В рассматриваемой модели квантовые числа  $L$  и  $S$  определяются суммой орбитальных и спиновых моментов отдельных электронов, а полный момент — сложением моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ . Таким образом, классификация состояний в атомной физике требует многократного сложения моментов. Выше эту задачу мы уже неоднократно решали для разных конкретных ситуаций, но в дальнейшей работе нам потребуется общее правило сложения моментов в квантовой теории.

В некоторых случаях задачу можно решить, не прибегая к общим методам, как, например, в случае замкнутой конфигурации. По определению в ней присутствуют все возможные проекции электронных моментов (с заданным  $l$ ). Следовательно, каждой проекции соответствует проекция, равная ей по модулю, но с обратным знаком; сумма этих двух проекций равна нулю. Единственно возможной проекцией без отрицательной пары является нулевая. При вычислении суммы проекций



разобьём слагаемые на такие компенсирующие друг друга пары и становится ясным, что искомая сумма равна нулю. Следовательно, равен нулю и модуль момента. Таким образом, в любой замкнутой оболочке суммарные спиновый и орбитальный моменты равны нулю. Иными словами, замкнутая конфигурация с любым  $l$  обладает единственным термом  $^1S$ . Выше этот результат был получен для конфигурации  $s^2$  при анализе основного состояния атома гелия. Другими примерами являются конфигурации  $p^6$  и  $d^{10}$ .

Но в большинстве случаев предпочтительнее пользоваться регулярным методом, к изложению которого мы переходим.

### 23.3 Конфигурации неэквивалентных электронов

Изложенное выше правило сложения моментов позволяет решить задачу о всех термах и уровнях любой электронной конфигурации. Но методы решения различны для неэквивалентных и эквивалентных электронов. В первом случае мы можем вычислять суммарный спин и орбитальный момент независимо друг от друга. Покажем, как это делается на нескольких конкретных примерах.

#### Полный спин и чередование мультиплетности

Будем рассматривать возможные мультиплетности систем электронов, постепенно увеличивая количество электронов. На рис.23.6 приведены схемы сложения спинов для систем, состоящих из одного, двух и трёх электронов. Два электрона образуют один синглетный и один

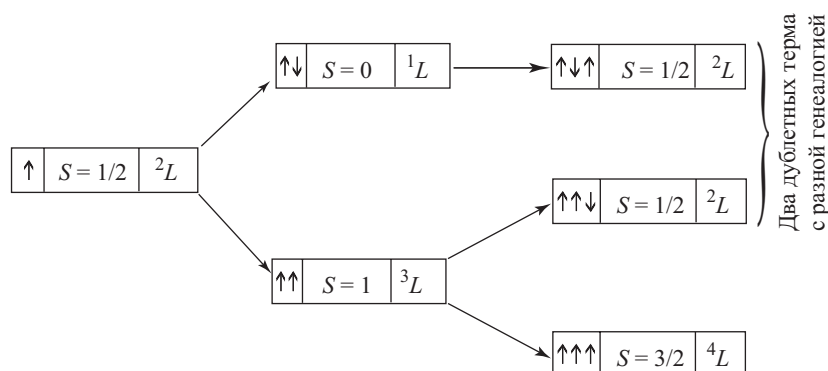


Рис. 23.6. Спины одного, двух и трёх электронов

триплетный термы. При добавлении третьего электрона получим два дублетных терма с различной генеалогией и один квартетный терм. На рис.23.7 показана схема чередования мультиплетности в зависимости от числа электронов для их произвольного числа.

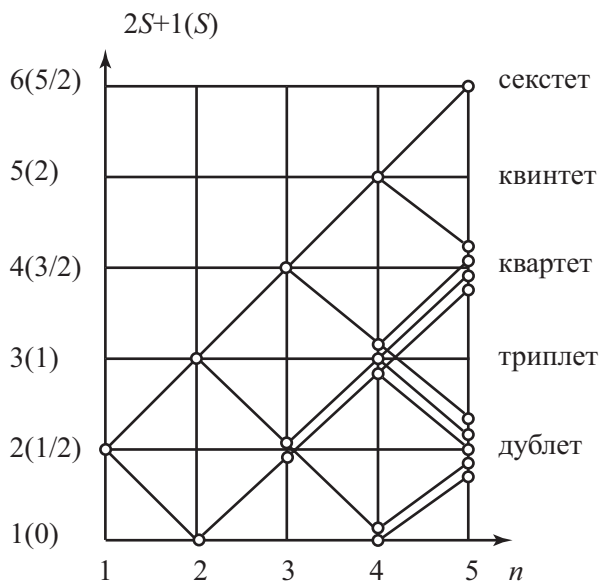


Рис. 23.7. Схема чередования мультиплетов

Количество линий, исходящих из кружка, обозначает число термов соответствующей мультиплетности. Термы с мультиплетностью большей, чем на рис.23.7 имеют следующие названия:

$$\begin{array}{ll} \varkappa = 7 & \text{септет} \\ \varkappa = 8 & \text{октет} \\ \varkappa = 9 & \text{нонет} \\ \varkappa = 10 & \text{дектет.} \end{array}$$

Атомы с чётным номером содержат чётное число электронов, поэтому их спин всегда имеет только целые значения. И наоборот, нечётным номерам соответствует полуцелый спин.

### Полный орбитальный момент

Рассмотрим систему из двух неэквивалентных электронов:  $l_1.l_2$ . Согласно (21.17'), суммарный момент  $L$  принимает значения:

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2.$$

Построим таблицу возможных термов для такой системы. Указанные в таблице термы входят по два раза за счет спина (синглеты и триплеты).

Построим теперь термы для конфигурации из трех неэквивалентных электронов исходя из того, что термы для конфигурации  $p.p$  нам уже известны из ячейки  $l_1=l_2=1$  табл.23.1. Результат приведен в табл.23.2.

В случае системы из трех неэквивалентных электронов может оказаться важным порядок сложения моментов. Операцию сложения

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3$$

$l_2 \backslash l_1$	0	1	2	3	
	$s$	$p$	$d$	$f$	
0	$s$	S	P	D	F
1	$p$	P	SPD	PDF	DFG
2	$d$	D	PDF	SPDFG	PDFGH
3	$f$	F	DFG	PDFGH	SPDFGHI

Таблица 23.1. Суммарные моменты двух неэквивалентных электронов

$^1S$	$+n''p$	$^2P$	
$^1P$		$^2P^2S^2D$	
$^1D$		$^2P^2D^2F$	
$^3S$		$^2P$	$^4P$
$^3P$		$^2S^2P^2D$	$^4S^4P^4D$
$^3D$		$^2P^2D^2F$	$^4P^4D^4F$

Таблица 23.2. Термы трёх неэквивалентных электронов

можно выполнить тремя способами

$$\begin{aligned} \mathbf{L}' &= \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, & \mathbf{L} &= \mathbf{L}' + \mathbf{l}_3, \\ \mathbf{L}' &= \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3, & \mathbf{L} &= \mathbf{L}' + \mathbf{l}_1, \\ \mathbf{L}' &= \mathbf{l}_3 + \mathbf{l}_1, & \mathbf{L} &= \mathbf{L}' + \mathbf{l}_2. \end{aligned}$$

Хотя окончательный результат во всех трёх случаях будет один и тот же, но промежуточные моменты  $\mathbf{L}'$  могут различаться, если различаются моменты  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ . В таких случаях принято говорить, что термы имеют разную *генеалогию*, или происхождение. Промежуточный терм называют *исходным*, или *родительским* и в случае необходимости помещают его в скобки (круглые, либо квадратные) перед обозначением окончательного терма.

Выполним процедуру сложения в следующем порядке. Сначала сложим вектора  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ , а к полученной промежуточной сумме добавим  $\mathbf{l}_3$ :

$$\mathbf{L}' = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \quad \mathbf{L} = \mathbf{L}' + \mathbf{l}_3.$$

Согласно (21.17'),  $L'$  и  $L$  принимают значения:

$$|l_1 - l_2| \leq L' \leq l_1 + l_2, \quad |L' - l_3| \leq L \leq L' + l_3.$$

Положим  $l_1=0$ ,  $l_2=1$  и  $l_3=2$ , то есть, зададим конфигурацию  $spd$ . Составим таблицу термов, получающихся в этом случае: Получим всего 9

$l_1$	$+l_2$	$= L'$	$+l_3$	$= L$
$s$	$p$	$^1P$	$d$	$^2PDF$
				$^2PDF$
		$^3P$		$^4PDF$

Таблица 23.3. Термы конфигурации  $spd$

термов, из них два одинаковых  $^2D$  терма, отличающихся по генеалогии:  $sp(^2P)d^2D$  и  $sp(^3P)d^2D$ . Для таких случаев существуют *генеалогические коэффициенты*, обозначающие долю присутствия в терме различных родительских термов.

#### 23.4 Термы эквивалентных электронов

Учёт принципа Паули требует *одновременного* анализа проекций спина и орбитального момента. Число термов оказывается значительно меньшим, чем для системы неэквивалентных электронов.

Продemonстрируем метод определения термов на примере конфигураций  $p$ -электронов. По, существу, достаточно разобрать два случая:  $p^2$  и  $p^3$ . Конфигурация  $p^1$  состоит из одного электрона и ей соответствует единственный терм  $^1P$ , так как любой суммарный момент здесь совпадает с соответствующим моментом электрона. Конфигурации  $p^5$  и  $p^1$  в сумме дают замкнутую оболочку. Так как все моменты последней равны нулю, то термы обеих конфигураций совпадают. То же самое можно сказать про пару конфигураций  $p^2$  и  $p^4$ .

Составим таблицу для конфигурации  $p^2$ . При этом условимся обозначать проекции спина стрелками: положительную проекцию  $m_s = +\frac{1}{2}$  стрелкой, направленной вверх  $\uparrow$ , а отрицательную  $m_s = -\frac{1}{2}$  стрелкой вниз  $\downarrow$ . Чтобы сократить размеры таблицы, будем рассматривать только неотрицательные проекции суммарных моментов:  $M_L, M_S \geq 0$ . Наша задача сводится к тому, чтобы рассмотреть все способы, которыми можно расположить две стрелки, соответствующие проекциям спинов двух электронов, по трем клеточкам, обозначающим различные проекции орбитального момента. При этом нужно следить за соблюдением принципа

Паули.

$m_l$			$M_L$	$M_S$
-1	0	+1		
		$\uparrow\downarrow$	2	0
	$\uparrow\downarrow$		0	0
	$\uparrow$	$\uparrow$	1	1
	$\downarrow$	$\uparrow$	1	0
	$\uparrow$	$\downarrow$	1	0
$\uparrow$		$\uparrow$	0	1
$\downarrow$		$\uparrow$	0	0
$\uparrow$		$\downarrow$	0	0

В этой таблице имеется значение  $M_L=2$ . Поэтому должен быть терм с орбитальным моментом равным двум. Теперь надо решить вопрос о спиновом моменте  $S$ . В таблице присутствуют проекции  $M_S$ , равные либо нулю, либо единице. Но сочетания  $M_L=2$ ,  $M_S=1$  в одной и той же строке нет, поэтому строка  $M_L=2$ ,  $M_S=0$  может относиться только к терму  ${}^2D$ . Ему соответствуют строчки со следующими значениями проекций:

$$\begin{array}{cc}
 M_L = 2 & M_S = 0 \\
 & 1 \quad 0 \\
 & 0 \quad 0
 \end{array}$$

Третья строка, которая не используется для формирования терма  ${}^2D$ , содержит пару  $M_L=1$ ,  $M_S=1$ , которая говорит о возможном присутствии терма  ${}^3P$ , ему соответствуют следующие строчки таблицы:

$$\begin{array}{cc}
 M_L = 1 & M_S = 1 \\
 & 1 \quad 0 \\
 & 0 \quad 1 \\
 & 0 \quad 0
 \end{array}$$

Теперь в таблице остается единственная строчка с  $M_L=M_S=0$ . Получаем терм  ${}^1S$ .

Итак, конфигурация  $p^2$  образует термы:  ${}^3P$ ,  ${}^1S$ ,  ${}^1D$ . Эти же термы имеет конфигурация  $p^4$ . Для сравнения напомним, что два неэквивалентных электрона дают шесть термов:  ${}^1S$ ,  ${}^1P$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3S$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^3D$ .

Конфигурацию  $p^2$  в основном состоянии имеют атомы углерода и кремния, а также многочисленные ионы, принадлежащие изоэлектронным последовательностям [C] и [Si]. Конфигурацию  $p^4$  имеют атомы кислорода и серы, также вместе с ионами их изоэлектронных последовательностей.

Для конфигурации из трех эквивалентных электронов  $p^3$  построим аналогичную таблицу. Как и выше, рассматриваем только неотрицатель-

ные проекции, поэтому в таблице 7 строчек.

$m_l$			$M_L$	$M_S$
-1	0	+1		
	↑	↑↓	2	1/2
↑		↑↓	1	1/2
	↑↓	↑	1	1/2
↑	↑	↑	0	3/2
↓	↑	↑	0	1/2
↑	↓	↑	0	1/2
↑	↑	↓	0	1/2

Обратим внимание на первую и четвёртую строки. Они указывают на то, что должны присутствовать термы  ${}^2D$  и  ${}^4S$ . Максимальное значение  $M_L = 2$  при этом  $M_S = \frac{1}{2}$ . Терму  ${}^2D$  соответствуют строчки:

$$\begin{array}{ll}
 M_L = 2 & M_S = 1/2 \\
 & 1 \quad 1/2 \\
 & 0 \quad 1/2
 \end{array}$$

а терму  ${}^4S$  — строки  $M_L = 0, M_S = 3/2$  и  $M_L = 0, M_S = 1/2$ . Теперь остаются максимальное значение проекции суммарного момента  $M_L = 1$  при этом  $M_S = \frac{1}{2}$ . Это терм  ${}^2P$ . И ему соответствуют строчки  $M_L = 1, M_S = 1/2$  и  $M_L = 0, M_S = 1/2$ .

Таким образом, конфигурация  $p^3$  имеет термы  ${}^4S, {}^2P$  и  ${}^2D$ . Терм  ${}^4S$  произошёл из терма  ${}^3P$  конфигурации  $p^2$ , а остальные термы имеют более сложную генеалогию.

Конфигурацию  $p^3$  имеют атомы азота и фосфора, а также ионы их изоэлектронных последовательностей.

Полученные результаты позволят нам в следующей главе построить термы основных состояний для элементов таблицы Менделеева.

### Полный момент атома

В схеме  $LS$ -связи полный момент  $\mathbf{J}$  вычисляется как сумма полного орбитального и спинового моментов системы:

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

Соответственно, его абсолютная величина принимает следующий ряд значений:

$$|L - S| \leq J \leq L + S.$$

В таблице приведены уровни, соответствующие термам с орбитальным квантовым числом от нуля до трёх и спином от нуля до двух. Напомним,

что  $L$  принимает только целые значения, в то время как спин — целые и полуцелые. Напомним, что мультиплетность  $\mathcal{K}$  не всегда равна числу уровней, которое, согласно (21.17'), определяется меньшим из двух чисел,  $L$  и  $S$ . Диагональ  $L=S$  делит таблицу 23.4 на две части. Ниже

$L \backslash S$	0	1/2	1	3/2
0	$^1S_0$	$^2S_{\frac{1}{2}}$	$^3S_1$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
1	$^1P_1$	$^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$^3P_{0,1,2}$	$^4P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$
2	$^1D_2$	$^2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$^3D_{1,2,3}$	$^4D_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}}$
3	$^1F_3$	$^2F_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}}$	$^3F_{2,3,4}$	$^4F_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}}$

Таблица 23.4. Уровни нескольких термов

диагонали и на ней выполняется условие  $L \geq S$ , и число уровней равно значению мультиплетности  $\mathcal{K}=2S+1$ . Выше диагонали справедливо неравенство  $L < S$ , число уровней здесь равно  $2L+1$  и отличается от  $\mathcal{K}$ .

### Правило Хунда

Для заданной конфигурации электронов мы научились строить все термы. Теперь надо упорядочить их по значениям энергии. Это делается с помощью *правил Хунда*. Они выведены полуэмпирическим путём, но подтверждаются расчетами.

1. Минимальную энергию имеет терм с максимальным спином  $S$ . Иными словами, он расположен ниже всех.
2. Если имеется несколько термов с одинаковой мультиплетностью, то самым низким из них является терм с максимальным орбитальным числом  $L$ .

Зависимость энергии терма от взаимной ориентации электронных орбитальных моментов можно наглядно объяснить в рамках модели Бора. На рис.23.8 слева моменты электронов параллельны, а справа — антипараллельны. Если электроны вращаются в одном направлении, то они поляризуются, выстраиваясь на противоположных концах диаметра орбиты и обеспечивая, таким образом, минимальное взаимодействие. Вращаясь

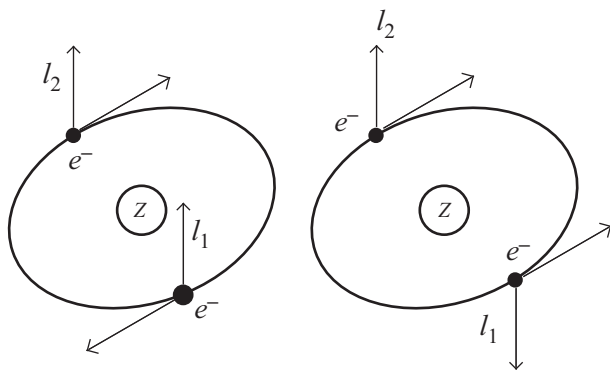


Рис. 23.8. Параллельные и антипараллельные моменты электронов

навстречу друг другу, электроны вынуждены взаимодействовать сильнее, соответственно, терм расположен выше.

В квантовой теории зависимость энергии терма от  $L$  объясняется следующим образом. Величина  $L$  определяется взаимной ориентацией орбитальных моментов электронов, а среднее значение радиуса электронной орбиты зависит от величины момента  $l$ . Поэтому изменение квантового числа  $L$  означает перестройку расположения электронов. Они оказываются на других расстояниях друг от друга, что влечёт за собой изменение величины электростатического отталкивания и, как следствие — энергии терма.

Роль суммарного спина  $S$  определяется обменным взаимодействием. Последнее не имеет аналога в классической механике, поэтому даже качественный анализ возможен только средствами квантовой теории.

Сравним взаимную ориентацию синглетных и триплетных термов конфигурации из двух эквивалентных  $p$ -электронов. У триплетного ( $S=1$ ) возможно состояние с параллельными спинами электронов:  $m_{s_1}=m_{s_2}$ . При этом в силу принципа Паули должно выполняться условие  $m_{l_1} \neq m_{l_2}$ . Электронные облака, отвечающие разным ориентациям момента, перекрываются слабо, и взаимодействие в этом случае минимально. Так на рис.23.9 приведён пример, когда  $m_{l_1}=0$ , а  $m_{l_2}=1$ . Первое облако представляет собой гантель, ориентированную по вертикальной оси, а второе расположено в горизонтальной плоскости.

В случае синглетного терма ( $S=0$ ) проекции спинов обязаны различаться, и здесь принцип Паули не запрещает равенство  $m_{l_1}=m_{l_2}$ . Теперь



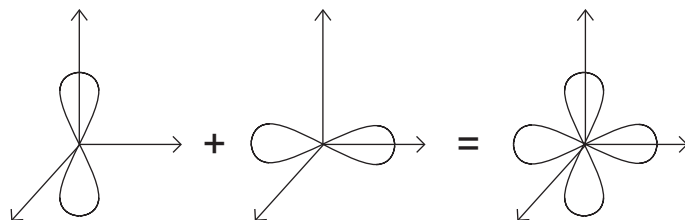


Рис. 23.9. Слабое перекрытие электронных облаков в триплетном терме

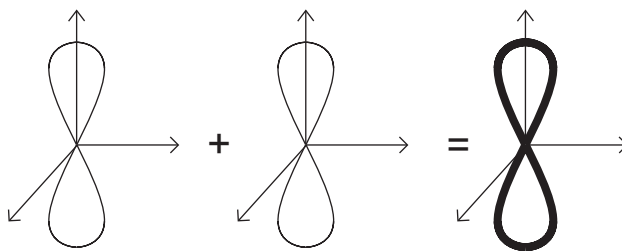


Рис. 23.10. Сильное перекрытие облаков синглетного терма

обе гантели ориентированы одинаково и перекрытие электронных облаков оказывается максимальным. Эту ситуацию иллюстрирует рис.23.10.

### Правило интервалов Ланде

Расположение уровней внутри терма подчиняется правилу *интервалов Ланде*, согласно которому энергетическая щель  $\Delta E_{J, J-1}$  между соседними уровнями  $J-1$  и  $J$  пропорциональна номеру уровня  $J$ :

$$\Delta E_{J, J-1} = A(LS)J. \quad (23.7)$$

Постоянная мультиплетного расщепления  $A(LS)$  определяется термом и может иметь любой знак. При её положительном значении ниже всех лежит уровень с наименьшим значением  $J$ . Такое расположение уровней называют *нормальным*. Если  $A$  отрицательно, то внизу находится уровень с наибольшим моментом, и порядок уровней считается *обращённым*.

Эмпирически установлено, что порядок следования уровней в конфигурации из  $k$  эквивалентных электронов зависит от степени заполнения оболочки. Если оболочка заполнена менее, чем на половину, то есть,  $k < 2l + 1$ , то имеет место *нормальный* порядок уровней. В левой части рис.23.11 нарисована тонкая структура основного терма  $^3P$  атома углерода. Слева от линий, обозначающих уровни, приведены значения полного момента  $J$ , справа — энергия уровней, выраженная в обратных сантиметрах. Хорошо видно *нормальное* расположение уровней. Интервал  $\Delta E_{1,0}$  равен  $16.40 \text{ см}^{-1}$ , а  $\Delta E_{2,1} = 27.00 \text{ см}^{-1}$ . Легко убедиться, что

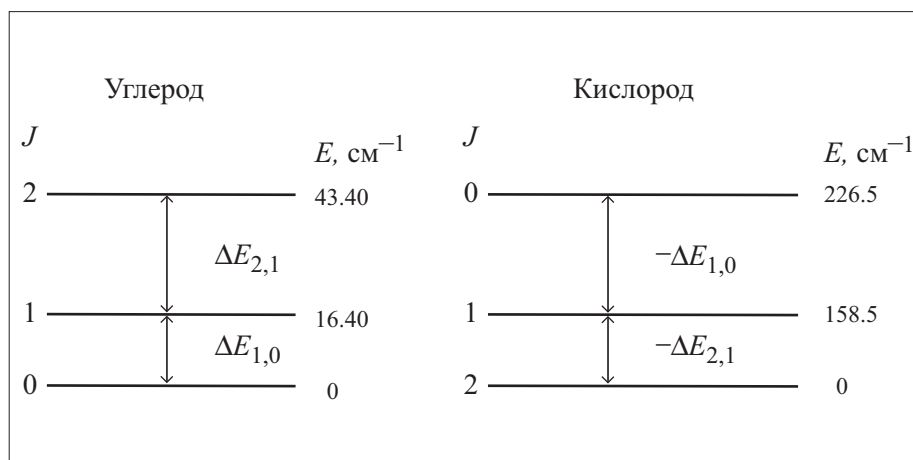


Рис. 23.11. Тонкая структура основного термина атомов углерода (слева) и кислорода (справа)

правило интервалов (23.7) здесь выполняется с точностью до одного процента.

В случае  $k > 2l + 1$  наблюдается *обращённое* расположение уровней. Примером может служить атом кислорода, схема уровней которого приведена на правой части рис.23.11. В этом случае отклонение от (23.7) достигает десятков процентов, но расщепление, тем не менее, растёт с увеличением  $J$ .

При  $k = 2l + 1$  основным термом конфигурации  $p^3$  является  $^4S^o$ . У него только один уровень, и вопрос о мультиплетном расщеплении здесь лишён смысла. Возбуждённые термы  $^2D^o$  и  $^2P^o$  имеют по два уровня. Их

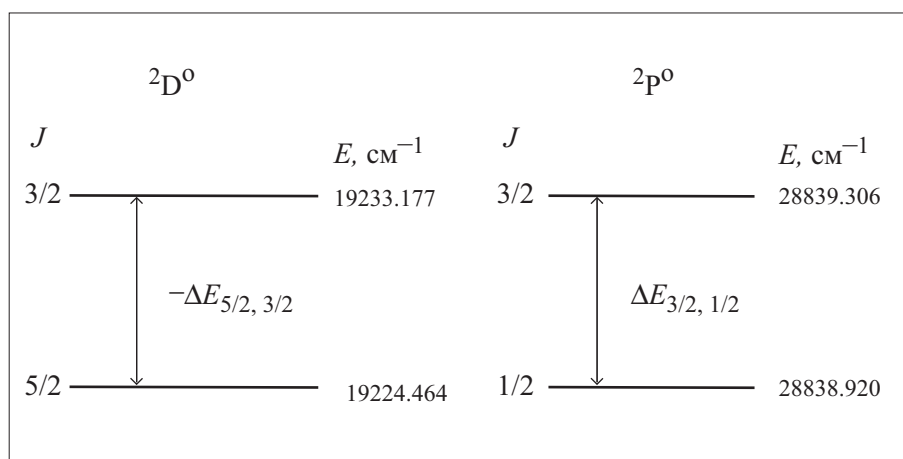


Рис. 23.12. Уровни термов  $^2D^o$  и  $^2P^o$  атома азота

расщепление значительно ослаблено по сравнению с основными термина-

ми рассмотренных выше атомов и может иметь любой знак. Например, терм  ${}^2D^o$  атома азота имеет обращённый порядок уровней, а терм  ${}^2P^o$  — прямой. Сказанное иллюстрируется рис. 23.12.