

Лекция 11.

Атом гелия.

Перейдем теперь к рассмотрению простейшей двухэлектронной системы – атома гелия или гелиеподобного иона. Основные идеи этого рассмотрения затем на качественном уровне будут использованы для анализа многоэлектронных систем.

Запишем гамильтониан нашей системы в виде (обозначение координат см. на рис.11.1):

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad (11.1)$$

где

$$\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}$$

- гамильтонианы, учитывающие взаимодействие каждого из электронов с ядром, $\hat{V}_{12} = e^2/r_{12}$ - межэлектронное взаимодействие. Наша задача – найти собственные значения и собственные функции гамильтониана (11.1), т.е. решить следующее стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (11.2)$$

Здесь волновая функция определена в шестимерном пространстве. В общем случае такое уравнение не может быть решено аналитически.

Для анализа задачи (11.2) можно использовать приближение самосогласованного поля. Однако, мы поступим еще проще. Будем искать приближенное решение, воспользовавшись теорией возмущений. В качестве возмущения будем рассматривать оператор межэлектронного взаимодействия \hat{V}_{12} . Такое приближение правомерно, если ядро имеет

достаточно большой заряд, и энергия взаимодействия каждого из электронов с ядром значительно превышает энергию межэлектронного взаимодействия. В случае атома гелия ($Z = 2$) указанные энергии имеют один порядок величины. Поэтому рассчитывать на хорошее согласие с экспериментальными данными будет трудно, и мы сможем провести анализ структуры системы лишь на качественном уровне.

Итак, в нулевом приближении имеем уравнение Шредингера для невозмущенного гамильтониана

$$[\hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (11.3)$$

В уравнении (11.3) переменные легко разделяются, и волновая функция $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ представляется в виде произведения одноэлектронных функций

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2). \quad (11.4)$$

Здесь функции $\psi_1(\vec{r}_1)$ и $\psi_2(\vec{r}_2)$ удовлетворяют одночастичному уравнению Шредингера

$$\hat{H}_i\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i), \quad i = 1, 2.$$

Энергия системы в нулевом приближении есть сумма энергий каждого из электронов, т.е.

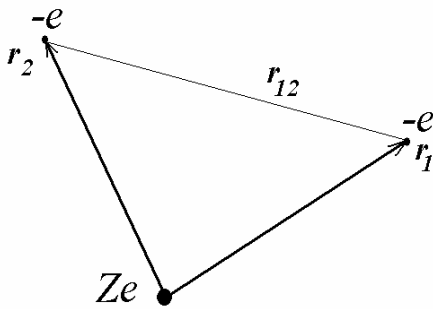


Рис. 11.1.

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = -Z^2 Ry \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (11.5)$$

Здесь n_1 и n_2 - главные квантовые числа каждого из электронов. В частности, для основного состояния системы в нулевом приближении имеем

$$E^{(0)} = -2Z^2 Ry.$$

Вспомним, однако, что для системы тождественных частиц волновая функция должна быть или симметрична, или антисимметрична относительно перестановки их местами. Поэтому вместо волновых функций вида (11.4) мы должны рассматривать их симметризованные комбинации (см. Л_10):

$$\Psi_{S(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)). \quad (11.6)$$

Казалось бы, электроны являются фермионами, поэтому мы должны выбрать антисимметричную функцию $\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Однако, мы забыли про спиновую часть волновой функции: полная волновая функция системы есть произведение пространственной и спиновой волновых функций

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (11.7)$$

где $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ - спиновая волновая функция системы из двух электронов. Антисимметричной относительно перестановки электронов местами должна быть полная волновая функция $\Psi(\xi_1, \xi_2)$. Этого можно достичь двумя способами: пространственная часть волновой функции является симметричной, а спиновая - антисимметричной, и, наоборот, пространственная часть - антисимметричной, а спиновая - симметричной. Запишем поэтому

$$\begin{aligned} \Psi(\xi_1, \xi_2) &= \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \\ \Psi(\xi_1, \xi_2) &= \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned}$$

Построим теперь «правильные», то есть симметризованные относительно перестановки электронов местами спиновые волновые функции системы из двух электронов. В общем случае эта система может следующие ориентации спинов:

$$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow,$$

которым соответствуют следующие спиновые функции

$$|\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, |\uparrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2, |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2.$$

Здесь индексы «1» и «2» обозначают соответственно спиновые состояния первого и второго электронов. Как видно, первая и четвертая из волновых функций являются симметричными относительно перестановки электронов местами. Две оставшихся функции переходят при перестановке друг в друга, т.е. не удовлетворяют принципу тождественности. Однако, из этих состояний легко построить две симметризованные должным образом комбинации, а именно

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle),$$

одна из которых является симметричной, а другая - антисимметричной относительно перестановки электронов местами.

Итак, мы имеем всего четыре спиновых состояния системы двух электронов, из них три описываются симметричными и одно - антисимметричной функциями. Полученные три симметричных волновых функции образуют набор состояний с проекцией

суммарного спина на выделенную ось z равной $M_S = 0, \pm 1$. На этом основании мы приходим к выводу, что это триплет состояний с полным спином $S = 1$. Что касается единственного антисимметричного состояния, то для него $M_S = 0$ и, следовательно, это состояние имеет полный спин $S = 0$. Соберем теперь все полученные данные вместе:

$$\begin{aligned}\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) &= |\uparrow\uparrow\rangle, \quad S=1, \quad M_S=1, \\ \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=1, \quad M_S=0, \\ \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) &= |\downarrow\downarrow\rangle, \quad S=1, \quad M_S=-1, \\ \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S=0, \quad M_S=0,\end{aligned}\tag{11.8}$$

Договоримся о терминологии. Величину $2S+1$ будем называть мультиплетностью. В рассматриваемом нами случае системы из двух электронов имеем значения $2S+1=1$ и $2S+1=3$, т.е. набор синглетных и триплетных состояний.

Таким образом, мы показали, что полная волновая функция двухэлектронного атома должна строиться в виде

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2),$$

причем в этом случае мы имеем синглетное состояние ($S=0$), или

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$$

для триплетного состояния ($S=1$).

Мы получили принципиально важный результат. Хотя оператор спина нигде не стоит в гамильтониане, пространственные части волновых функции стационарных состояний явно зависят от спина и описывают совершенно различные распределения электронной плотности в атоме. Как мы увидим в дальнейшем, учет межэлектронного взаимодействия приведет к тому, энергия стационарных состояний в одной и той же конфигурации также будет зависеть от спинового состояния электронов, хотя гамильтониан системы и не зависит от спина.

Для дальнейшего рассмотрения важно заметить следующее обстоятельство. Оператор Гамильтона (11.1), учитывающий электростатическое взаимодействие между электронами, коммутирует с квадратом полного момента системы $\hat{L}^2 = \left(\hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2\right)^2$:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0.$$

Доказательство этого факта приведено в Приложении 5. Это значит, что мы можем построить стационарные состояния системы, являющиеся одновременно состояниями с точно определенным квадратом полного орбитального момента. Аналогично, можно ввести квантовое число S , определяющее суммарный спиновый момент совокупности атомных электронов.

Проиллюстрируем сказанное конкретными примерами.

Рассмотрим, прежде всего, основное состояние атома гелия. Пусть оба электрона находятся в наинизшем энергетическом состоянии, т.е. $n_1 = n_2 = 1$ и $\ell_1 = \ell_2 = 0$. Это означает, что задана электронная конфигурация $1s^2$. Пространственная часть волновой функции в этой конфигурации может быть записана в виде

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2).\tag{11.9}$$

Как видно, в такой конфигурации удастся построить только симметричную относительно перестановки электронов местами пространственную функцию $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Значит, спиновая часть волновой функции должна быть обязательно антисимметричной, т.е. полный спин системы должен быть равен нулю, а триплетное состояние в такой конфигурации оказывается невозможным.

Перейдем теперь к рассмотрению конфигурации, когда один из электронов находится в возбужденном состоянии, например $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ и $\ell_1 = \ell_2 = 0$. Следовательно, задана конфигурация $1s2s$. В этой конфигурации из одноэлектронных волновых функций $\psi_{1s}(\vec{r}_1)$ и $\psi_{2s}(\vec{r}_2)$ мы можем построить симметричную и антисимметричную пространственную комбинации

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1)), \quad (11.10)$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) - \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1)), \quad (11.11)$$

Нетрудно убедиться, что полный орбитальный момент в этих состояниях равен нулю. Однако, полный спин в этих состояниях различен. Состояние (11.10) должно быть синглетным, а состояние (11.11) – триплетным.

Мы уже говорили, что стационарные состояния можно охарактеризовать значением полного спинового S и полного орбитального L момента. Если заданы суммарные значения L и S всей совокупности атомных электронов, то говорят, что задан атомный терм. Записывается так: ^{2S+1}L . Величина $2S+1$ называется мультиплетностью термина.

В рассматриваемом нами случае конфигурации $1s2s$ принадлежат два термина 1S и 3S . Спиновые и пространственные части волновых функций этих термов задаются функциями (11.8) и (11.10), (11.11) соответственно. Конфигурации $1s^2$, как мы видели, принадлежит единственный терм 1S .

В общем случае конфигурации $1sn\ell$, соответствующей одноэлектронному возбужденному состоянию атома гелия, ситуация совершенно аналогична. Этой конфигурации также принадлежат два термина, например, для $\ell = 1$, 1P и 3P .

Пока мы не учитываем электростатическое взаимодействие электронов друг с другом, энергии атомных термов совпадают и определяются электронной конфигурацией, которая в нашем приближении, учитывает лишь взаимодействие электронов с ядром. Воспользовавшись теперь теорией возмущений, определим поправки к энергиям стационарных состояний, связанные с электростатическим взаимодействием электронов:

$$\Delta E = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (11.12)$$

Остановимся, прежде всего, на поправке к энергии основного состояния. В этом случае с учетом (11.9) в первом порядке теории возмущений получим

$$\Delta E = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2. \quad (11.13)$$

Полученному выражению можно придать наглядный физический смысл. Если ввести величину $\rho(\vec{r}) = e|\psi_{1s}(\vec{r})|^2$ – плотность заряда в пространстве, создаваемая отдельным электроном, то (11.13) переписывается в виде

$$\Delta E = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2. \quad (11.14)$$

С точки зрения классической электродинамики это есть не что иное, как электростатическая энергия взаимодействия двух распределенных зарядов¹. Для основного состояния

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp(-Zr/a_0)$$

и интеграл (11.14) легко вычисляется (см. Приложение 6). Ответ выглядит так:

$$\Delta E = \frac{5}{4} ZRy. \quad (11.15)$$

Тогда выражение для полной энергии основного состояния имеет вид

$$E = -(2Z^2 - \frac{5}{4}Z)Ry. \quad (11.16)$$

Как и следовало ожидать, с увеличением заряда ядра относительный вклад энергии межэлектронного взаимодействия убывает, и применение теории возмущений оказывается все более обоснованным. В частном случае атома гелия ($Z = 2$) из (11.16) имеем

$$E = -5.5Ry \approx 74.8 \text{ эВ}.$$

Если учесть, что энергия удаления электрона из водородоподобного иона гелия составляет $4Ry$, то получаем, что потенциал ионизации атома гелия $I = 1.5Ry \approx 20.4 \text{ эВ}$. Экспериментально измеренное значение составляет $I_{\text{exp}} \approx 24.6 \text{ эВ}$, т.е. мы вычислили эту величину примерно с 20%-ой точностью. Очень неплохо для первого порядка теории возмущений в рассматриваемом случае.

В возбужденных состояниях расчет энергии межэлектронного взаимодействия проводится несколько сложнее. Для конфигурации $1sn\ell$, например, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{S(A)} &= \int |\psi_{S(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 = \\ &= \frac{1}{2} \int |(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{n\ell}(\vec{r}_2) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{n\ell}(\vec{r}_1))|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 = C \pm A. \end{aligned} \quad (11.17)$$

Здесь

$$C = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{n\ell}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

- классическая кулоновская энергия взаимодействия двух «размазанных» электронов,

$$A = \int \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{n\ell}(\vec{r}_2)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\psi_{n\ell}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

- так называемая обменная энергия. Обменная энергия не имеет наглядного классического толкования. Это тоже часть электростатической энергии взаимодействия двух электронов, связанная со свойствами симметрии волновой функции относительно перестановки электронов местами, то есть с принципом тождественности микрочастиц. При этом мы помним, что знак «+» в (11.17) соответствует симметричной пространственной волновой функции, то есть антисимметричной спиновой (синглетному терму). И, наоборот, знак «-» соответствует антисимметричной пространственной функции и симметричной спиновой (триплетному терму). Следовательно, триплетный терм характеризует-

¹ Собственно именно выражение типа (11.14) позволяет трактовать величину $\rho(\vec{r}) = e|\psi(\vec{r})|^2$, как объемную плотность заряда, создаваемую электроном в пространстве, и говорить о «размазанном» электроне. На самом деле электрон является точечным и неделимым, а размазана плотность вероятности обнаружить его в различных точках пространства.

ся меньшим значением энергии, чем синглетный. С физической точки зрения такая ситуация понятна. В случае симметричной пространственной функции ($S = 0$, спины антипараллельны) электроны находятся ближе друг к другу, и потому энергия их взаимодействия больше, чем для триплета, когда пространственная волновая функция антисимметрична, и электроны находятся дальше друг от друга. Таким образом, электростатическое взаимодействие электронов привело к тому, что термы, принадлежащие одно и той же конфигурации, стали обладать различной энергией, причем ниже по энергии оказался триплетный терм. Общая схема расщепления приведена на рис.11.2. Отметим еще раз, что расщепление конфигурации на термы при учете электростатического взаимодействия электронов обусловлено, в конечном счете, принципом тождественности микрочастиц, т.е. свойствами симметрии волновой функции относительно перестановки электронов местами.

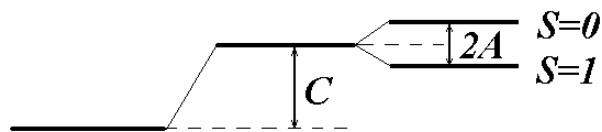


Рис.11.2. Расщепление двухэлектронной конфигурации на термы с учетом электростатического взаимодействия электронов.

Подводя итог сказанному, нарисует диаграмму энергетических термов атома гелия (см. рис.11.3). На этой диаграмме приведены термы, соответствующие только одноэлектронным возбуждениям (конфигурациям $1sn\ell$), числа на диаграмме задают значение

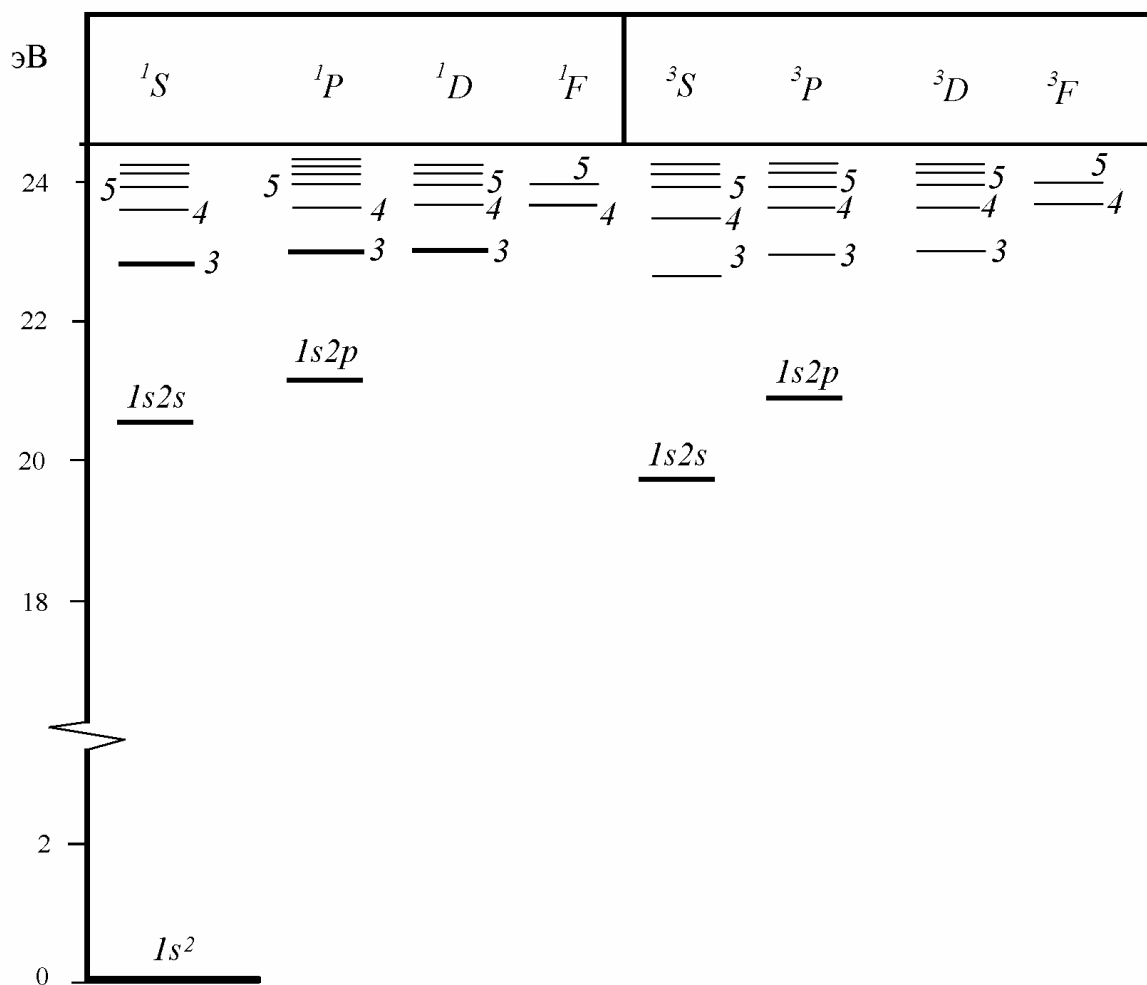
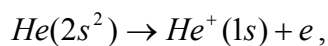


Рис.11.3. Спектр атома гелия.

главного квантового числа возбужденного электрона. Отметим, что все термы являются синглетами, или триплетами. Основной терм 1S принадлежит конфигурации $1s^2$. В этой конфигурации это единственный терм. Во всех остальных конфигурациях $1sn\ell$ имеется по два терма, причем в пределах одной конфигурации все триплетные термы лежат ниже по энергии. Нижний возбужденный терм атома гелия - 3S в конфигурации $1s2s$. Его энергия возбуждения – примерно 19.8 эВ.

Как мы увидим в дальнейшем, электромагнитные переходы между термами различных мультиплетностей запрещены (см. Л_12). Переходы наблюдаются только среди синглетов и среди триплетов. Это привело к тому, что одно время даже считалось, что существует две формы гелия, каждая из которых характеризуется своим оптическим спектром.

До сих пор мы рассматривали только одноэлектронные возбуждения в атоме гелия. Между тем есть и другой набор состояний, когда оба электрона являются возбужденными (так называемые дважды возбужденные состояния). Например, пусть оба электрона находятся в состоянии $2s$, т.е. мы имеем электронную конфигурацию $2s^2$. Очевидно, этой конфигурации принадлежит единственный терм 1S . Однако, какова его энергия относительно основного терма 1S конфигурации $1s^2$? Как видно из данных, представленных на рис.11.3, энергия возбуждения электрона из состояния с $n = 1$ в состояние с $n = 2$ в атоме гелия составляет примерно 20 эВ. Поэтому энергия дважды возбужденного состояния оказывается порядка 40 эВ, то есть даже больше потенциала одноэлектронной ионизации. Это значит, что возможен так называемый процесс автоионизации



т.е. ионизация атома может происходить самопроизвольно без дополнительного ввода энергии в систему. Вопрос лишь в том, какова вероятность такого процесса и сколько времени будет жить атом в дважды возбужденном состоянии.

В заключение этого раздела отметим, что среди химических элементов по своим спектрам на гелий оказываются похожи атомы, у которых на внешней оболочке находится два s - электрона. Это, прежде всего, атомы бериллия Be (электронная конфигурация $1s^2 2s^2$) и магния Mg (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$).

Общие принципы описания многоэлектронных атомов.

Попытаемся использовать теперь данные, полученные при рассмотрении структуры атомов щелочных металлов и атома гелия, для построения качественной картины строения многоэлектронного атома с произвольным числом электронов.

Заполнение атомных оболочек электронами.

Рассмотрим прежде всего очередность заполнения электронных оболочек и подоболочек в многоэлектронных атомах. Казалось бы, энергия одноэлектронных состояний в атоме определяется прежде всего значением главного квантового числа n . А следовательно, атомные оболочки и подоболочки должны заполняться по мере увеличения главного квантового числа. То есть одноэлектронные состояния в оболочке, соответствующей $n = 4$, начнут заполняться электронами, только если все три оболочки с $n = 1, 2, 3$ будут полностью заполнены. Однако, как мы видели при изучении спектров атомов щелочных металлов, в многоэлектронных атомах энергия одноэлектронного состояния сильно зависит от значения орбитального квантового числа. Состояния с главным квантовым числом n и нулевым значением орбитального момента «проваливаются

ся» вниз так, что их энергия оказывается даже меньше, чем энергия d - состояний, соответствующих квантовому числу $n-1$. Именно эта закономерность лежит в основе правило заполнения электронных оболочек и подоболочек в многоэлектронных атомах (правило Маделунга²). Это правило утверждает, что

- 1) из двух подоболочек ниже по энергии располагается та, для которой величина $n + \ell$ оказывается меньшей.
- 2) Если для каких-либо двух подоболочек значения сумм $n + \ell$ совпадают, то ниже по энергии лежит подоболочка с меньшим значением n .

В соответствии со сформулированными утверждениями имеем:

$n + \ell :$	1	2	3	4	5	6	7
	$1s$	$2s$	$\overbrace{2p \ 3s}$	$\overbrace{3p \ 4s}$	$\overbrace{3d \ 4p \ 5s}$	$\overbrace{4d \ 5p \ 6s}$	$\overbrace{4f \ 5d \ 6p \ 7s}$
Z	1	3	5 11	13 19	21 31 37	39 49 55	57 72 82 87

В последней строке Z означает заряд ядра атома, у которого начинается заполнение указанной подоболочки. Таким образом, $4s$ и $5s$ подоболочки должны заполняться раньше, чем $3d$ и $4d$ соответственно. Еще более интересно, что $4f$ подоболочка оказывается лежащей по энергии выше сразу трех подоболочек с большим значением главного квантового числа ($5s$, $5p$ и $6s$). На качественном уровне справедливость указанного выше порядка заполнения подоболочек подтверждается периодическим законом Д.И.Менделеева³. Поскольку за химические свойства элементов отвечают электроны внешних не полностью заполненных оболочек, то по известным химическим свойствам того или иного элемента можно судить о его электронном строении. Например, близость химических свойств Na и K (щелочные металлы, $Z=11, 19$) фактически подтверждает, что в атоме калия внешний электрон занимает место в $4s$ подоболочке, а не в $3d$. О том же свидетельствует и сходство химических свойств атомов магния ($Z = 12$) и кальция ($Z = 20$). Заполнение внутренней $4f$ подоболочки должно приводить к схожести химических свойств соответствующих элементов. Действительно, элементы с $Z = 57 - 71$ образуют семейство лантанидов с близкими химическими свойствами. Следует, однако, иметь в виду, что энергии электронов в $4s$ и $3d$ подоболочках близки⁴. Поэтому для ряда элементов происходит «перепрыгивание» электрона из $4s$ подоболочки в $3d$. Такие особенности распределения электронов по близко расположенным подоболочкам можно предсказать только в результате количественных квантовомеханических расчетов.

Термы многоэлектронных атомов.

При рассмотрении двухэлектронного атома (атома гелия) мы видели, что в пределах одной конфигурации $1sn\ell$ существует два терма, характеризующихся различными полным орбитальным и полным спиновым моментом совокупности атомных электронов. Волновые функции термов обладают отличающейся пространственной симметрией, что приводит к разным значениям среднего удаления электронов друг от друга и, как следствие, разной величине энергии электростатического взаимодействия электронов. В результате электронная конфигурация расщепляется на термы. При этом величина энергетического расщепления термов определяется, как мы видели, обменной частью кулоновского интеграла межэлектронного взаимодействия.

² Е.Маделунг (1881-1972) – немецкий физик – теоретик.

³ Д.И.Менделеев (1834-1907) – русский химик.

⁴ Такая же ситуация имеет место и для $5s$, $4d$ - подоболочек.

Аналогичная ситуация реализуется и в атомах, содержащих произвольное число электронов. В каждой электронной конфигурации можно построить определенное количество термов, характеризующихся определенными значениями полного орбитального

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \quad (11.18)$$

и полного спинового момента

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (11.19)$$

всей совокупности атомных электронов. В отсутствие электростатического взаимодействия электронов конфигурации все атомные термы вырождены. Учет такого взаимодействия приводит к снятию вырождения, причем величина расщепления определяется пространственной структурой волновой функции терма и зависит от мультиплетности терма, хотя спин и не входит в оператор межэлектронного взаимодействия.

В качестве примера рассмотрим возможные термы в конфигурации из двух p электронов. Здесь возможны две различные ситуации – электроны находятся в различных подоболочках, т.е. электроны являются неэквивалентными, и электроны находятся в одной подоболочке (случай эквивалентных электронов).

Начнем со случая двух неэквивалентных электронов. Имеем электронную конфигурацию $npn'p$ (здесь $n \neq n'$). Для того, что определить термы этой конфигурации мы должны определить возможные значения полного орбитального и полного спинового момента совокупности электронов. В рассматриваемом случае по правилам сложения момента имеем: $L = 0, 1, 2$ и $S = 0, 1$, т.е. реализуются следующие термы

$$\begin{aligned} &^1S, ^1P, ^1D, \\ &^3S, ^3P, ^3D. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Полученный результат можно записать короче: $^1SPD, ^3SPD$, или так $^{1,3}SPD$. Итак, в рассматриваемой конфигурации существует шесть термов, характеризующихся различными значениями энергии.

Случай двух эквивалентных электронов – конфигурация np^2 . Казалось бы, можно действовать как раньше, и написать тот же ответ. Однако, необходимо помнить про принцип Паули: оба электрона не могут иметь совпадающие наборы квантовых чисел. В случае неэквивалентных электронов главные квантовые числа принимают различные значения. Поэтому при определении возможных значений L и S принцип Паули автоматически соблюдается. Сейчас ситуация другая – квантовые числа n и ℓ обоих электронов совпадают. Значит, при построении термов необходимо учесть невозможность совпадения квантовых чисел m_ℓ и m_s обоих атомных электронов. Это приводит к тому, что часть термов, которые мы нашли в конфигурации $npn'p$, не реализуется в конфигурации np^2 . Оказывается из шести термов (11.20) реализуются только три $^1S, ^1D, ^3P$. Остальные, в конечном счете, противоречат принципу Паули, или принципу тождественности микрочастиц. Более подробно этот вопрос рассмотрен в Приложении 7. Там же рассматривается построение волновых функций термов конфигураций из двух эквивалентных и двух неэквивалентных p электронов.

Тонкая структура терма. Состояния.

Вспомним теперь о спин – орбитальном взаимодействии в атоме. Это взаимодействие приводит к появлению тонкой структуры терма: терм расщепляется на группу состояний – мультиплет, число компонентов которого определяется числом возможных

ориентаций векторов \vec{L} и \vec{S} в пространстве, то есть числом возможных значений квантового числа J , задающего величину механического момента всей электронной оболочки атома. Таким образом, терм в заданной конфигурации – это совокупность состояний с заданными значениями L и S . Для обозначения состояния многоэлектронного атома принято следующее обозначение

$$^{2S+1}L_J.$$

Например, в конфигурации $npn'p$ возможны следующие состояния

$$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}. \quad (11.21)$$

Полное число состояний, принадлежащих конфигурации, оказалось равно десяти.

Легко видеть, что число состояний в терме есть $\min((2S+1), (2L+1))$. В случае $L \geq S$ их $2S+1$, то есть мультиплетность указывает число компонент мультиплета, например, термы 3P и 3D действительно состоят из трех компонент. В противоположном случае $L \leq S$ число компонент терма равно $2L+1$ и не совпадает с мультиплетностью. Например, терм 3S , хотя и называется триплетным, но состоит всего из одной компоненты. Что касается синглетных термов, то они всегда состоят из единственной компоненты, то есть для них понятия терма и состояния совпадают.

Иногда введенные нами обозначения состояний многоэлектронного атома используют и для атома водорода и других одноэлектронных атомов (например, атомов щелочных металлов), указывая еще и значение главного квантового числа. Например, основное состояние атома водорода можно обозначить так: $1^2S_{1/2}$. Следует отметить, что такое обозначение несет избыточную информацию: мультиплетность одноэлектронной системы всегда равна двум.

Правило интервалов Ланде.

Рассмотрим теперь тонкую структуру терма чуть более подробно. По аналогии с атомом водорода оператор спин – орбитального взаимодействия можно записать в виде

$$\hat{V}_{LS} = A(\hat{L}\hat{S}), \quad (11.22)$$

где A – константа связи, являющаяся на самом деле некоторым оператором в пространстве радиальных волновых функций многоэлектронного атома. Используя теорему косинусов, перепишем оператор (11.22) в виде

$$\hat{V}_{LS} = \frac{A}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2).$$

Учитывая, что квантовые числа L , S и J задают точно определенные значения орбитального спинового и полного механического момента атома, то вычисляя матричный элемент от оператора спин – орбитального взаимодействия получим

$$E_J = \frac{A}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (11.23)$$

Тогда расстояние между соседними компонентами мультиплета определяется как

$$\delta E_J = E_J - E_{J-1} = AJ. \quad (11.24)$$

Последнее соотношение называют правилом интервалов Ланде⁵, а сам мультиплет – нормальным (если $A > 0$) и обращенным (при $A < 0$).

В качестве примера рассмотрим тонкую структуру терма 3P , состоящего из трех состояний ($J = 0, 1, 2$). С учетом правила Ланде получаем $(E_2 - E_1)/(E_1 - E_0) = 2/1$. Сама

⁵ A.Lande (1888-1975) – немецкий физик – теоретик.

картина расщепления для нормального и обращенного мультиплетов, показывающая положение состояний относительно несмещенного терма, приведена на рис.11.4. Экспериментальные данные по мультиплетному расщеплению могут быть использованы для определения константы связи в энергии спин – орбитального взаимодействия⁶.

Приближения LS и jj связей.

До сих пор мы предполагали, что электростатическое взаимодействие электронов в атоме значительно больше спин-орбитального взаимодействия. Именно возможность не учитывать спин – орбитальное взаимодействие позволило ввести термы, в которых

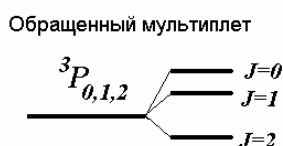
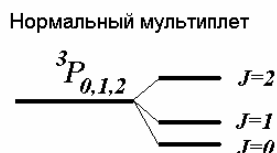


Рис.11.4. Тонкая структура терма.

величины квадратов орбитального и спинового моментов совокупности атомных электронов могут быть определены точно. Эти орбитальный и спиновый моменты совокупности атомных электронов определяются как

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i.$$

Однако такая схема построения атомных термов (ее называют приближением LS -связи⁷) реализуется не всегда. Для того чтобы убедиться в этом, сравним по порядку величины энергии электростатического и спин – орбитального взаимодействия электронов в атоме. Действительно, при расчете энергии электростатического взаимодействия электронов в атоме

гелия мы видели, что эта величина

$$E_{ee} \sim ZRy. \quad (11.25)$$

Линейная зависимость от заряда ядра связана с тем, что с увеличением Z радиусы электронных орбит уменьшаются, т.е. электроны оказываются ближе друг к другу. С другой стороны, при вычислении энергии спин – орбитального взаимодействия в атоме мы получили

$$E_{LS} \sim Z^4 \alpha^2 Ry. \quad (11.26)$$

Сравнивая (11.25) и (11.26), находим, что при

$$Z \geq Z^* \cong \alpha^{-2/3} \cong 27$$

энергия спин – орбитального взаимодействия уже больше, чем энергия электростатического взаимодействия. Значит, в таком случае при изучении строения электронной оболочки атома надо сначала учитывать спин – орбитальное взаимодействие, а уже затем – электростатическое. Сделанная нами оценка справедлива для гелиеподобного иона, содержащего всего два электрона. В многоэлектронных системах за счет частичной экранировки ядра электронами внутренних оболочек энергия спин – орбитального взаимодействия оказывается меньше оцененной нами величины. Однако, можно утверждать, что и в тяжелых многоэлектронных атомах спин – орбитальным взаимодействием уже нельзя рассматривать как малую поправку к атомному гамильтониану.

Рассмотрим поэтому другой способ построения атомных термов, который реализуется при $E_{LS} \gg E_{ee}$. В этом случае энергией электростатического взаимодействия

⁶ Следует иметь в виду, что задача о вычислении энергии спин – орбитального взаимодействия на самом деле является значительно более сложной. Помимо собственно энергии взаимодействия спинового и орбитального моментов электронов надо принять учитывать также взаимодействия типа «спин – спин» и «спин – чужая орбита». Соответствующие этим взаимодействиям операторы должны быть добавлены к выражению (11.22). Эти слагаемые, оказывается, наиболее существенны для легких атомов. Более подробно см. И.И.Собельмпп, «Введение в теорию атомных спектров», М. Наука, (1977), §19.

⁷ Говорят также о нормальной связи, или о связи Рессела – Саундерса.

атомных электронов можно пренебречь. Тогда состояние каждого из электронов конфигурации характеризуется квантовыми числами j, m_j . В случае если заданы значения квантового числа j всей совокупности атомных электронов в заданной конфигурации ($j = 1, \dots, N$), то говорят, что задан атомный терм в приближении jj - связи. Этот терм принято обозначать так

$$\{j_1, \dots, j_N\}.$$

Последующий учет электростатического взаимодействия электронов ведет к расщеплению терма на группу состояний, число которых определяется количеством значений квантового числа J , задающего возможные значения полного механического момента электронной оболочки атома

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

Состояние в приближении jj - связи принято обозначать так

$$\{j_1, \dots, j_N\}_J.$$

В качестве примера определения возможных термов и состояний в схеме jj - связи рассмотрим следующие конфигурации.

Пусть имеется гелиеподобный ион, электронная конфигурация которого есть $1snr$. В приближении LS - связи (как мы видели это приближение справедливо для не слишком больших Z) в этой конфигурации имеются термы

$$^1P, \quad ^3P$$

и состояния

$$^1P_1, \quad ^3P_{0,1,2}.$$

Триплетный терм состоит из трех состояний, для синглета понятия терма и состояния тождественны.

В случае тяжелых систем (например, гелиеподобный ион урана U^{90+}) расчет энергий и волновых функций системы в той же конфигурации $1snr$ должен проводиться в приближении jj связи. Вычисляя моменты j каждого из электронов, найдем $j_1 = 1/2$, $j_2 = 1/2, 3/2$. Поэтому имеем в этом приближении следующие термы

$$\left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}, \quad \left\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right\}$$

и состояния

$$\left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}_{0,1}, \quad \left\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right\}_{1,2}.$$

Как видно, полное число состояний в конфигурации не зависит от вида используемого приближения.

Рассмотрим еще один пример. Пусть имеется конфигурация из двух неэквивалентных p - электронов. Требуется определить термы и состояния в приближении jj - связи. Для решения этой задачи поступим следующим образом. Определим возможные значения полных механических моментов каждого из электронов: $j_1 = 1/2, 3/2$, $j_2 = 1/2, 3/2$. Поэтому получаем следующие термы

$$\left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}, \left\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right\}, \left\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\}, \left\{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\}.$$

Этим термам соответствуют следующие состояния

$$\left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}_{0,1}, \left\{ \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\}_{1,2}, \left\{ \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\}_{1,2}, \left\{ \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\}_{0,1,2,3}.$$

Полное число состояний в конфигурации равно десяти и не зависит от схемы построения термов (см. (11.21)).

Отметим, что в тяжелых атомах энергия электростатического взаимодействия электронов, находящихся на внешних атомных оболочках, и энергия спин – орбитального взаимодействия оказываются одного порядка величины. Поэтому в чистом виде приближение jj - связи не реализуется, и для атомных термов и состояний часто используют обозначения, принятые для LS - связи. Следует, однако, иметь в виду, что такие обозначения достаточно условны, так как с учетом спин – орбитального взаимодействия оператор Гамильтона не коммутирует с операторами квадратов суммарного орбитального и спинового моментов атомных электронов, то есть в стационарном состоянии эти величины не имеют точно определенных значений. Приближение jj - связи часто используют при расчете спектров многозарядных ионов, а также в физике атомного ядра, где спин - орбитальное взаимодействие играет заметно более важную роль, чем в атомной физике.

В заключение заметим, что в приближении LS связи цепочка понятий «*электронная конфигурация – терм – состояние*» фактически отражает иерархию взаимодействий в многоэлектронном атоме «*взаимодействие электронов с ядром – электростатическое взаимодействие электронов – спин - орбитальное взаимодействие*». В случае jj - связи последовательность интенсивности взаимодействий другая: «*взаимодействие электронов с ядром – спин - орбитальное взаимодействие - электростатическое взаимодействие электронов*».

Всюду в дальнейшем мы будем использовать только приближение LS - связи.

Основные термы атомов. Правила Хунда.

Мы видели, что для конкретной электронной конфигурации можно построить набор атомных термов, обладающих различной энергией. Аналогично, терм расщепляется на группу состояний (мультиплет), образующий тонкую структуру терма. Часто оказывается важным определить основной терм и основное состояние по данной электронной конфигурации. Для определения основного терма, принадлежащего данной конфигурации, существуют простые эмпирические правила, известные как правила Хунда⁸. Эти правила заключаются в следующем:

1) ниже по энергии лежит тот терм, у которого мультиплетность является максимальной,

2) при равенстве мультиплетностей двух или более термов минимальной энергией обладает терм с максимальным значением суммарного орбитального момента конфигурации.

Физический смысл этих правил заключается в том, что в состоянии с максимальными значениями S и L электроны локализованы дальше друг от друга, а потому их энергия электростатического взаимодействия оказывается минимальной, а, следовательно, соответствующий терм основным. Справедливость этого утверждения при анализе термов двухэлектронной конфигурации $1sn\ell$ мы проверили непосредственно.

В качестве примера использования правил Хунда обратимся еще раз к электронным конфигурациям из двух неэквивалентных и двух эквивалентных p - электронов. В первом случае (см. 11.20) мы должны, очевидно, выбрать терм 3D , во втором - 3P .

⁸ F.Hund (1896 - 1997) – немецкий физик – теоретик.

Важно, однако, что правила Хунда легко позволяют построить основной терм, даже не зная всех термов конфигурации. Прежде, чем продемонстрировать, как это делается, докажем, что полный орбитальный и полный спиновый моменты полностью заполненной (замкнутой) атомной подоболочки равны нулю, то есть терм такой конфигурации есть 1S .

Конфигурацию s^2 мы уже подробно исследовали при изучении основного состояния атома гелия. Поэтому рассмотрим теперь конфигурацию np^6 (такая конфигурация соответствует атомам инертных газов – Ne , Ar , Kr , Xe и Rn). Действительно, в соответствии с принципом Паули в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами. Для эквивалентных электронов два квантовых числа, главное и орбитальное, уже совпадают. Поэтому совокупность шести электронов должна иметь отличающиеся наборы квантовых чисел m_ℓ и m_s . Каждое из этих квантовых чисел может принимать значения $m_\ell = 0, \pm 1$ и $m_s = \pm 1/2$. Поэтому единственно возможная комбинация этих квантовых чисел, не нарушающая принцип Паули, есть

$$m_\ell \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad -1,$$

$$m_s \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -1/2 \quad -1/2.$$

Суммарные проекции орбитального и спинового моментов количества движения $M_L = \sum m_\ell$ и $M_S = \sum m_s$ могут принимать только нулевые значения, а, значит, и сами моменты L и S равны нулю, т.е. мы имеем терм 1S . Аналогично в nd подоболочке имеется десять мест, и мы можем расположить в ней десять электронов лишь задействуя все возможные значения m_ℓ и m_s . Поэтому получим $M_L = M_S = 0$, а, следовательно, и $L = S = 0$.

Для определения основного состояния в терме используют правило Ланде (его иногда включают в правила Хунда), согласно которому если атомная подоболочка заполнена менее чем наполовину, наименьшую энергию имеет состояние с минимальным значением J (нормальный мультиплет), если же атомная подоболочка заполнена более чем наполовину, то наименьшую энергию имеет состояние с максимальным J (обращенный мультиплет).

Рассмотрим теперь элементы второго периода таблицы Менделеева (от лития до неона) и, воспользовавшись сформулированными правилами, определим у них основные термы и основные состояния.

Атом лития, конфигурация $1s^2 2s$.

На внешней оболочке имеется единственный s - электрон. Поэтому имеем терм 2S и состояние $^2S_{1/2}$.

Атом бериллия, конфигурация $1s^2 2s^2$. Атом имеет полностью заполненные оболочки. Поэтому его терм - 1S и состояние 1S_0 .

Атом бора, конфигурация $1s^2 2s^2 2p$. На внешней оболочке имеется единственный p - электрон. Поэтому имеем терм 2P . Терм состоит из двух состояний - $^2P_{1/2, 3/2}$. Подоболочка заполнена меньше чем наполовину, потому мультиплет нормальный, основное состояние - $^2P_{1/2}$.

Атом углерода, конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$. Мы уже рассматривали эту задачу, однако сейчас определим терм непосредственно по правилам Хунда. Имеем два электрона,

поэтому максимально возможный спин $S = 1$, т.е. основной терм будет триплетом. Теперь мы должны выбрать максимально возможное значение L у двух эквивалентных p -электронов. При этом мы должны не нарушить принцип Паули. Рассмотрим возможные значения квантовых чисел, описывающих состояния электронов

$$\begin{array}{cccc} n & \ell & m_\ell & m_s \\ 2 & 1 & 1 & 1/2 \\ 2 & 1 & 0 & 1/2 \end{array}$$

Мы выбирали эти числа так, что сначала получить максимально возможное значение проекции орбитального момента. Имеем $\max(M_L) = 1$, Поэтому $L = \max(M_L) = 1$, то есть основной терм есть 3P . Терм состоит из трех состояний ${}^3P_{0,1,2}$. Основным является 3P_0 .

Атом азота, конфигурация $1s^2 2s^2 2p^3$. Направим спины всех трех электронов в одну сторону. Поэтому $S = \max(M_S) = 3/2$, т.е. мы имеем квартетный терм. Составим теперь таблицу из квантовых чисел электронов

$$\begin{array}{cccc} n & \ell & m_\ell & m_s \\ 2 & 1 & 1 & 1/2 \\ 2 & 1 & 0 & 1/2 \\ 2 & 1 & -1 & 1/2 \end{array}$$

Для того, чтобы направить все три спина в одну сторону, мы вынуждены использовать все три значения квантового числа m_ℓ . В результате $L = \max(M_L) = 0$, т.е. основной терм есть 4S , основное состояние ${}^4S_{3/2}$.

Атом кислорода, конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$. Теперь мы уже не можем направить все спины в одну сторону (см. таблицу)

$$\begin{array}{cccc} n & \ell & m_\ell & m_s \\ 2 & 1 & 1 & 1/2 \\ 2 & 1 & 0 & 1/2 \\ 2 & 1 & -1 & 1/2 \\ 2 & 1 & 1 & -1/2 \end{array}$$

Теперь мы имеем два нескомпенсированных спина, т.е. основной терм будет триплетным. Кроме того суммарный орбитальный момент равен орбитальному моменту последнего четвертого электрона, т.е. $L = 1$. В результате имеем основной терм 3P . В данном случае p -подоболочка заполнена больше чем наполовину. Поэтому по правилу Ланде основным будет состояние 3P_2 .

Атом фтора, конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$. Здесь удобно рассуждать следующим образом. Следующий за фтором атом неона имеет полностью заполненную p -подоболочку, и, следовательно, нулевые значения орбитального и спинового моментов. Значит, $2p^5$ представляет собой «дырочную» конфигурацию, где момент всей конфигурации равен моменту недостающего электрона – «дырки». Поэтому аналогично конфи-

гурации $2p^1$ (атом бора) имеем основной терм 2P . Мультиплет является обращенным, поэтому основное состояние есть $^2P_{3/2}$.

На атоме неона (его терм 1S) заканчивается второй период таблицы Менделеева и начинается третий, в котором происходит заполнение $3s$ и $3p$ подоболочек. Основные термы и состояния этих элементов такие же, как у элементов второго периода.

Задачи.

- 11.1. Воспользовавшись теорией возмущений, в рамках приближения LS связи определить энергию основного состояния атома гелия и гелиеподобных ионов.
- 11.2. В рамках теории возмущений оценить потенциалы ионизации атома He и гелиеподобного иона урана U^{90+} .
- 11.3. В приближении самосогласованного поля Хартри каждый из электронов в атоме движется в электростатическом поле, создаваемом ядром с зарядом Z и совокупностью $Z - 1$ электронов. Считая, что плотность заряда, создаваемая в пространстве электроном есть $e|\psi(r, t)|^2$, получить уравнения для волновой функции, описывающей $1s2p$ конфигурацию атома гелия.
- 11.4. Пренебрегая межэлектронным взаимодействием, построить волновые функции двухэлектронной конфигурации $1s2p$ атома гелия. Найти значения кулоновской и обменной энергии для синглетного и триплетного термов.
- 11.5. В рамках квантовомеханической теории возмущений, считая межэлектронное взаимодействие слабым, показать, что в конфигурации $2p^2$ триплетный терм является основным.
- 11.6. Два невзаимодействующих электрона находятся в одномерной бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме в состояниях $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$. Определить среднее расстояние между ними в случае, если полный спин системы $S = 0$ и $S = 1$. Найти для этих случаев пространственное распределение плотности электрического заряда.
- 11.7. Напишите электронные конфигурации первых двадцати элементов таблицы Менделеева. Воспользовавшись правилами Хунда определить их основные термы.
- 11.8. Напишите электронную конфигурацию, в которой основной терм является квантетом. Определите основное состояние в этой конфигурации.
- 11.9. Напишите электронную конфигурацию, в которой основным является D – терм. Определите основное состояние в этой конфигурации.
- 11.10. При каких условиях величина мультиплетности атомного терма указывает число компонент тонкой структуры? Приведите примеры, иллюстрирующие ответ.
- 11.11. Компоненты тонкой структуры многоэлектронного атома характеризуются значениями квантового числа $J = 1, 2, 3$. Найти все возможные термы, дающие такую картину «тонкого» расщепления.
- 11.12. Сверхтонкая структура основного состояния атома, имеющего конфигурацию p^4 , состоит из трех компонент. Определить спин ядра.
- 11.13. Спин ядра атома ^{27}Al равен $I = 5/2$. Определить количество компонент сверхтонкой структуры в основном состоянии.
- 11.14. Компоненты сверхтонкой структуры некоторого атома характеризуются значениями квантового числа $F = 1, 2, 3, 4$. Какие значения спина момента ядра возможны в этом случае?