Глава 11. ВЕКТОРНА МОДЕЛЬ АТОМА

«Знання деяких принципів легко надолужує не знання деяких фактів»
Клод Гельвецій –
французький філософ

11.1. Векторна модель атома. Типи зв'язку. 11.2. Нормальний (L-S) або Рассел-Саундеровський зв'язок. 11.3. Квантові числа складних атомів. 11.4. Правила відбору. 11.5. Правила Хунда (Гунда). 11.6. Систематика спектрів складних атомів з нормальним зв'язком. 11.7. Приклади застосування векторної моделі. 11.6. J-J зв'язок. 11.7. Висновки. 11.8. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

11.1. Векторна модель атома. Типи зв'язку

Визначення електронних станів багатоелектронних атомів - дуже складна задача. Тому на практиці їх аналіз здійснюють за допомогою наближених методів, наприклад, *векторної моделі атома,* яка дозволяє систематизувати квантові стани. Вихідним її положенням є те, що *енергія електрона в складному атомі визначається електронною конфігурацією - розподілом електронів між наявними орбіталями* (наприклад, електронна конфігурація атома водню є $1s^1$, гелію - $1s^2$, літію - $1s^22s^1$, тощо) *і комбінацією можливих спінових і орбітальних внесків, що призводять до повного кутового моменту атома.* Електронна конфігурація знаходиться за допомогою ***принципу Паулі****, згідно якого в електронному стані з чотирма квантовими числами (наприклад, n, ℓ, m_ℓ, m_s або n, ℓ, j, m_j) може знаходитись тільки один електрон* (глава 12, §12.3). Терми позначають через сумарні кутові моменти, які дає векторна модель. Оскільки в основне рівняння кутових моментів не входить потенціал U(r), то це значно спрощує аналіз багатоелектронних атомів. Визначення сумарного (повного) вектора кутового моменту (моменту кількості руху) зводиться у векторній моделі до алгебраїчного складання квантових чисел, що характеризують вектори кутових моментів електронів. Таким чином, у векторній моделі замість розв'язку складної задачі знаходження енергетичних рівнів атомів здійснюються класифікація або систематизація квантових станів. Вона *полягає у знаходженні відповідних квантових чисел складної системи за допомогою комбінаторики квантових чисел більш простих (одноелектронних) систем і визначенні набору енергетичних рівнів, які належать одному терму, тобто мультиплетності термів.*

Ця задача спрощується ще й тому, що електрони всіх заповнених оболонок, крім валентної, мають нульовий кутовий момент $\left(L_L = 0,\ L_S = 0,\ L_J = 0,\right)$ і, замість розгляду внесків усіх Z електронів, можна обмежитись розглядом лише валентних електронів. Однак залишається складність, зв'язана з вибором послідовності складання кутових моментів, яка залежить від інтенсивності взаємодії моментів між собою. Для спрощення складання кутових моментів валентних електронів прийнято розрізняти два граничних випадки моделей зв'язку: ***нормального (L-S або Рассел-Саундеровського) та j - j зв'язку.***

Нормальним називається **зв'язок**, коли енергії взаємодії орбітальних ($E_{\ell\text{-}\ell}$) і спінових моментів ($E_{\text{s-s}}$) кількості руху, в основі яких лежить електростатична квантова взаємодія, більші за енергію спін-орбітальної взаємодії ($E_{\ell\text{-s}}$), магнітна взаємодія якої згідно (9.31) пропорційна квадрату сталої тонкої структури,

$$| E_{\ell\text{-}\ell} | \text{ та } | E_{\text{s-s}} | > | E_{\ell\text{-s}} | . \qquad (11.1)$$

J-J зв'язком називається випадок, коли енергії орбітальної ($E_{\ell\text{-}\ell}$) та спін-спінової ($E_{\text{s-s}}$) взаємодій менші за енергію спін-орбітальної взаємодії ($E_{\ell\text{-s}}$)

$$| E_{\ell\text{-}\ell} | \text{ та } | E_{\text{s-s}} | < | E_{\ell\text{-s}} | . \qquad (11.2)$$

Жодна із розглянутих моделей *не дає точного уявлення про справжній стан*, тому що завжди існує внутрішня конкуренція між різними типами взаємодій. Навіть в одному атомі різні електрони взаємодіють за різними схемами. Але для легких атомів, у яких незначна спін-орбітальна взаємодія, нормальна (Рассел-Саундерса) модель дозволяє описувати поведінку валентних електронів. У важких атомів, здебільшого, переважає j-j зв'язок, бо у них суттєво збільшується спін-орбітальна взаємодія. Взагалі векторна модель відіграє допоміжну роль ***мнемонічного правила***.

11.2. Нормальний (L-S) або Рассел-Саундеровський зв'язок

Модель нормального зв'язку застосовується до атомів першої половини періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва. В ній спочатку знаходять сумарний орбітальний момент кількості руху $\boldsymbol{L_L}$ і сумарний спіновий момент $\boldsymbol{L_S}$ **,** а потім знаходять повний момент кількості руху $\boldsymbol{L_J}$

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S = \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{\ell i} + \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{si} \qquad (11.3)$$

Оскільки орбітальні та спінові моменти електронів на заповнених оболонках дорівнюють нулю, то в (11.3) залишиться сума моментів електронів на не заповненій валентній оболонці. Абсолютні значення кутових моментів $\vec{L}_J$, $\vec{L}_L$, $\vec{L}_S$ визначаються новими квантовими числами: ***орбітальним*** L, ***спіновим*** S і ***квантовим числом сумарного моменту кількості руху*** J за допомогою співвідношень:

$$\left.\begin{aligned} \left|L_J\right| &= \hbar\sqrt{J(J+1)} \\ \left|L_L\right| &= \hbar\sqrt{L(L+1)} \\ \left|L_S\right| &= \hbar\sqrt{S(S+1)} \end{aligned}\right\}. \qquad (11.4)$$

А їх проекції на довільну вісь z

$$\left.\begin{aligned} L_{J,z} &= m_J\hbar \\ L_{L,z} &= m_L\hbar \\ L_{S,z} &= m_S\hbar \end{aligned}\right\}. \qquad (11.5)$$

магнітними квантовими числами m_L, m_S, m_J -, значення яких залежать від квантових чисел L, S і J.

$$\begin{aligned} m_L &= \pm L;\ \pm(L-1);\ \pm(L-2);..\ |L-N| \geq 0 \\ m_S &= \pm S;\ \pm(S-1);\ \pm(S-2);...\ |S-N| \geq 0 \\ m_J &= \pm J;\ \pm(J-1);\ \pm(J-2);.....\ |J-N| \geq 0 \end{aligned} \qquad (11.6)$$

Нагадаємо, що для атомів із декількома валентними електронами, ***L - квантове число сумарного орбітального моменту*** кількості руху електронів атома може мати лише цілі невід'ємні значення, які відрізняються один від одного на одиницю і знаходяться в межах між максимальним і мінімальним значеннями їх суми $\left|\sum_i \ell_i\right|$. Для двох електронів з квантовими числами ℓ_1 і ℓ_2

$$L = \ell_1+\ell_2, \ell_1+\ell_2\text{-}1,\ \ell_1+\ell_2-2,\ \ldots, \left|\ell_1-\ell_2\right| \ . \qquad (11.7^*)$$

Для трьох електронів спочатку визначають L' попереднім способом (11.7*), а потім аналогічно знаходять сумарний момент L, що складається із моментів L' і ℓ_3

$$L = L'+\ell_3;\ L'+\ell_3\text{-}1;\ \ldots, \left|L'-\ell_3\right|. \qquad (11.7)$$

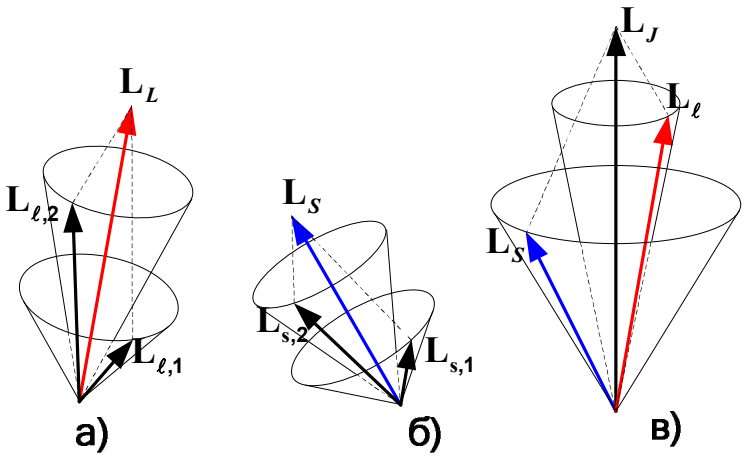


Рис. 11.1. Нормальний (Рассел-Саундерса) зв'язок:
а) - $\vec{L}_L = \sum_i \vec{L}_{\ell,i}$ **, б)** - $\vec{L}_S = \sum_i \vec{L}_{s,i}$ **, в)** - $\vec{L}_J = \sum_i \vec{L}_L + \sum_i \vec{L}_S$.

Цей розгляд продовжують до тих пір, поки не врахують усі Z^* електронів на зовнішній не заповненій оболонці атома.

Квантове число сумарного спіну S також має тільки невід'ємні значення, що відрізняються одне від одного на одиницю і знаходяться між макальним і мінімальним значеннями алгебраїчної суми $\left|\sum_i s_i\right|$

$$S = \sum_{i=1}^{Z} s_i;\ \sum_{i=1}^{Z} s_i - 1;\ \sum_{i=1}^{Z} s_i - 2;\ldots;\ \sum_{i=1}^{Z} s_i - N \geq 0; \qquad (11.8)$$

Квантове число J, яке характеризує сумарний кутовий момент L_J, набуває невід'ємні значення, які відрізняються одне від одного на одиницю в межах

$$\boxed{|L-S| \leq J \leq L+S} \qquad (11.9)$$

Коли $L>S$, то J набуває $(2S+1)$ значень, а коли $L<S$, то J має $(2L+1)$ значень. При $L = 0$ $J = S$, а при $S = 0$ $J = L$. Кількість можливих станів - значень квантового числа J при даному значенні числа L визначає ***мультиплетність термів*** **(2S+1)** (див. таблицю 11.1).

Таблиця 11.1 Мультиплетність залежно від квантового числа S

S	**0**	**½**	**1**	**3/2**	**2**
2S+1	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Мультиплетність	**Синглет**	**дублет**	**Триплет**	**квартет**	**Квінтет**

Оскільки $s_i = 1/2$, то із формули (11.8) видно, що *при Z непарних S напівціле число, тобто мультиплетність парна (дублети, квартети тощо), а при Z парних S ціле число, тобто мультиплетність непарна (синглети, триплети, квінтети, тощо).*

11.3. Квантові числа складних атомів

Атоми характеризуються такими ***квантовими числами***: *n* - ***головним***, ***L*** - ***орбітальним***, *що визначає абсолютну величину повного орбітального моменту кількості руху*, **S** - ***повного спіну*** і **J** - ***повного моменту кількості руху (спінового і орбітального)***, m_L, m_S, m_J - ***магнітними квантовими числами*** *сумарних орбітального, спінового і спін-обітального моментів кількості руху електрона в складному атомі відповідно. У відсутності силових полів енергетичний рівень визначається трьома квантовими числами* ***n, L, J***. ***Квантове число повного спіну S визначає мультиплетність термів за формулою (2S+1),*** *а магнітні квантові числа визначають зміни енергії рівнів (енергетичне положенні термів) у присутності силових полів.*

Для спектральних термів прийнято стандартне позначення:

$$\boxed{ns\ np^{(2S+1)}L_J},$$

де для однозначності перед символами **L**, які позначаються великими латинськими літерами **S, P, D, F, G, H, I** і визначають стан атома за допомогою квантового числа *L* (таблиця 11.2), виписують символи малими латинськими буквами, які характеризують електронну конфігурацію даного атома, а мультиплетність 2S+1 ставлять праворуч зверху біля символу L, наприклад $2s^2\ 2p^1\ {}^2\mathbf{P}_{1/2}$; $3s^23p^1\ {}^2\mathbf{P}_{3/2}$; $nd^1\ {}^2\mathbf{D}_{5/2}$ тощо.

Таблиця 11.2. Символи термів

L	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

11.4. Правила відбору

Правила відбору вказують, які із можливих переходів між енергетичними рівнями в атомі дозволені, а які заборонені, у вигляді відповідних змін квантових чисел при переходах. Вони зв'язані з симетрією квантових систем, тобто з незмінністю (інваріантністю) їх властивостей при певних перетвореннях координат і часу, і відповідними *законами збереження.* Переходи з порушенням законів збереження

енергії, імпульсу, моментів кількості руху тощо у замкнених системах виключаються. Правила відбору в атомі визначають через ненульові матричні елементи оператора взаємодії дипольного моменту системи або більш складного квадрупольного моменту системи „атом плюс поле" в процесах випромінювання та поглинання світла. Тому розрізняють *правила відбору для дипольних і квадрупольних спонтанних переходів.*

Раніше для спонтанних дипольних переходів у одноелектронних атомів ми отримали такі правила відбору:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta\ell = \pm 1; \quad \Delta m_\ell = 0,\ \pm 1; \\ \Delta \mathrm{j}=0,\ \pm 1;\ \Delta m_j = 0,\ \pm 1 \end{array}\right\}. \qquad (11.10)$$

У багатоелектронних атомів, до яких можна застосувати модель нормального (L-S) зв'язку, спонтанні дипольні переходи відбуваються, коли виконуються такі ***правила відбору***:

$$\left.\begin{array}{c} \Delta J = 0;\ \pm 1;\ \text{але}\ \ \mathrm{J}=0 \to \neq \mathrm{J}'=0;\ \Delta m_J = 0;\ \pm 1; \\ \Delta S = 0; \\ \Delta L = \pm 1;\ \Delta m_L = 0, \pm 1 \end{array}\right\}. \qquad (11.10^*)$$

У легких атомів найбільш імовірні переходи, для яких сумарне спінове число не змінюється $\Delta S = 0$. В атомах важких елементів можливі *інтеркомбінаційні переходи*, для яких $\Delta S = \pm 1$. Крім того, коли між електронами в атомі має місце сильна взаємодія й можуть збуджуватися більше одного електрона, то з'являється ще одне правило відбору для дипольних переходів:

$$\Delta L = 0. \qquad (10.10^{**})$$

Однак, ці переходи відбуваються досить рідко. Для квадрупольних переходів з'являються додаткові правила відбору: $\Delta L = \pm 2;\ \ \Delta J = \pm 2.$

11.5. Правила Хунда (Гунда)

Векторна модель не дає енергетичної послідовності термів. Для її визначення користуються трьома емпіричними ***правилами Хунда (Гунда)***.

Перше правило Хунда. Для даної електронної конфігурації терми з більшою мультиплетністю мають більші абсолютні значення енергій:

$$\left|{}^{2S_1+1}E(L)\right| < \left|{}^{2S_2+1}E(L)\right| \quad \text{для} \quad S_1 < S_2 . \qquad (11.11)$$

Наприклад, триплетні терми на енергетичних діаграмах, де енергія зв'язаного електрона E<0, знаходяться нижче, ніж дублетні чи синглетні терми.

Друге правило Хунда. Для даної електронної конфігурації та мультиплетності, тобто при заданих *S, J* і *n*, терми з більшими значеннями сумарного орбітального числа *L* мають більші за абсолютною величиною енергії, ніж терми з меншими значеннями *L*:

$$\left|{}^{2S+1}E(L_1)\right| > \left|{}^{2S+1}E(L_2)\right| \quad \text{для} \quad L_1 < L_2 \qquad (11.12)$$

Отже для даної конфігурації та мультиплетності *має місце така* ***ієрархія термів*** *з різними значеннями орбітального квантового числа L*

$$|E_S| > |E_P| < |E_D| \ \ldots\ldots$$

Третє правило Хунда. Для даної електронної конфігурації при заданих значеннях квантових чисел *n, L* і *S чим менше квантове число J, тим більша за абсолютною величиною енергія терма:*

$$|E_{J1}| > |E_{J2}| \quad \text{для} \quad J_1 < J_2 \qquad (11.13)$$

Така ієрархія має місце у випадку, *коли валентна електрона оболонка заповнена наполовину*, тобто не ній знаходиться електронів менше ніж $2\ell + 1$. У випадку, *коли електронна оболонка заповнена більше, як на половину*, тобто, коли на ній знаходиться електронів більше, ніж $2\ell + 1$, *то в* (11.13) *змінюється знак нерівності на протилежний і терми заглиблюються із збільшенням квантового числа J на енергетичних діаграмах,* E<0, $|E_{J1}| < |E_{J2}|$ для $J_1 < J_2$.

Перші два правила засновані на врахуванні електростатичної взаємодії електронів, а третє - на врахуванні магнітної взаємодії.

Перше правило пояснюється детальними розрахунками обмінної взаємодії, які показують, що в атомі більшої мультиплетності, наприклад, триплетному, електронний розподіл виявляється більш стиснутим, ніж в атомі меншої мультиплетності, наприклад, синглетному, що підсилює притяжіння електронів до ядра. Воно компенсує відштовхування між електронами з однаково направленими спінами і дає виграш в енергії атомів з паралельними спінами по відношенню до атомів з антипаралельними спінами.

Друге правило відображає здатність електронів уникати один одного, якщо орбітальні моменти примушують їх рухатись в одному напрямку. Електронам, що рухаються в одному напрямку, простіше залишатись віддаленими один від одного, що зменшує кулонівське відштовхування. Якщо електрони рухаються в різних напрямках, то

вони більш часто зустрічаються, і тому середня відстань між ними менша, а кулонівське відштовхування більше.

Третє правило відображає спін-орбітальну взаємодію, яка буде меншою при протилежно направлених магнітних моментах орбітального і спінового.

11.6. Систематика спектрів складних атомів з нормальним зв'язком

Мета систематики термів і спектрів складних атомів – це встановлення структури термів та спектральних ліній – визначення їх мультиплетності та енергетичної (частотної) ієрархії. Вона складається з таких етапів.

По-перше, користуючись принципом Паулі, який дає правило заповнення електронних атомних оболонок (глава 13), визначають електронну конфігурацію атома – розподіл електронів на оболонках.

По-друге, за допомогою векторної моделі визначають квантові числа електронів n, L, J і S валентної оболонки атома. Для обрахунку максимального сумарного орбітального квантового числа *L*, потрібно брати суму всіх орбітальних чисел електронів на незаповненій електронній оболонці $L = \sum \ell_i$. *Сума дає вірні результати, коли електронна конфігурація не має еквівалентних електронів.*

Еквівалентні електрони - це *електрони з однаковими квантовими числами* ***n*** *і* ℓ. Їхня максимальна кількість дорівнює кількості можливих станів **$2(2\ell + 1)$**. Тому заповнені оболонки мають електронні конфігурації: **s^2, p^6, d^{10}, f^{14}, g^{18}**. Еквівалентні електрони заповненої оболонки мають нульові моменти кількості руху $L_S, L_L, L_J = 0$. Оболонка заповнюється так: спочатку електрони заповнюють $2\ell + 1$ станів з різними магнітними квантовими числами $m_\ell = \ell, \ell\text{-}1, \ell\text{-}2,\ldots, 0, -1, -2,\ldots, -\ell$ при однаковому квантовому числі $m_s = 1/2$, а потім $2\ell + 1$ станів із спіновим магнітним числом $m_s = -1/2$. Наприклад, оболонка p має $2(2\ell + 1) = 6$ станів (p^6). Спочатку на ній заповнюються стани з $m_\ell = 1; 0; -1$ з проекцією спіну $m_s = 1/2$: $p_x\uparrow$, $p_y\uparrow$, $p_z\uparrow$ - конфігурації p^1, p^2, p^3 відповідно. Потім починають заповнюватись стани з протилежно направленою проекцією спіну $m_s = -1/2$: $p_x\uparrow\downarrow$, $p_y\uparrow$, $p_z\uparrow$ - конфігурація p^4, після цього конфігурація p^5 ($p_x\uparrow\uparrow$, $p_y\uparrow\downarrow$, $p_z\uparrow$) і потом конфігурація p^6 ($p_x\uparrow\downarrow$, $p_y\uparrow\downarrow$, $p_z\uparrow\downarrow$).

Емпірично встановлено, що стан N еквівалентних електронів коли $N>(2\ell+1)$, еквівалентний стану з електронами в кількості

$$N' = 2(2\ell + 1) - N \ . \qquad (11.14)$$

Наведемо приклад еквівалентних електронів. Конфігурація p^4 еквівалентна конфігурації p^2; конфігурація d^6 еквівалентна конфігурації d^4; конфігурація f^{10} еквівалентна конфігурації f^4 ,тощо.

По-третє, за допомогою квантового числа сумарного спіну S *встановлюється мультиплетність термів* за формулою 2S+1. Максимальне значення числа S знаходиться як сума спінових чисел окремих електронів $S_{max} = \sum_{i=1}^{Z} s_i$, де $s_i = 1/2$. Для парних $Z = 2N$ максимальне спінове число дорівнює $S_{max} = Z(1/2) = 2N(1/2) = N$ тому мультиплетність термів буде непарною, бо $2S_{max}+1 = 2N+1$, і навпаки - для непарних Z мультиплетність буде парною, бо $2S_{max}+1 = 2(2N+1)(1/2)+1=2(N+1)$. Таблиця 11.3 ілюструє цю властивість термів.

Таблиця 11.3. Мультиплетність термів атомів з різними Z (нормальні та збуджені конфігурації)

Z	1	2	3	4	5
елемент	**H**	**He**	**Li**	**Be**	**B**
S	↑ ½ -	↑↓ 0 ↑↑ 1	↑↓↑ 1/2 ↑↑↑ 3/2	↑↓↑↓ 0 ↑↓↑↑ 1	↑↓↑↓↑ 1/2 ↑↓↑↑↑ 3/2
2S+1	2 -	1 3	2 4	1 3	2 4
мультиплетність	**дублет** **-**	**синглет** **триплет**	**дублет** **квартет**	**синглет** **триплет**	**дублет** **квартет**

Вона дозволяє знаходити терми для парних та непарних S, P, D, F мультиплетних термів для кожної трійки квантових чисел *L, S, J*, як це наведено у таблиці 11.4.

Таблиця 11.4. Терми різних мультиплетностей

S=0 ↑↓ синглети						S=1/2 ↑ дублети				
L/J	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**L/J**	**1/2**	**3/2**	**5/2**	**7/2**	**9/2**
0	$^1S_0$						$^2S_{1/2}$				
1		$^1P_1$					$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$			
2			$^1D_2$					$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$		
3				$^1F_3$					$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	
4					$^1G_4$					$^2G_{7/2}$	$^2G_{9/2}$
S=1 ↑↑ триплети						**S=3/2 ↑↑↑ квартети**					
L/J	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**L/J**	**1/2**	**3/2**	**5/2**	**7/2**	**9/2**
0		$^3S_1$				**0**		$^4S_{3/2}$			
1	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$			**1**	$^4P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{5/2}$		
2		$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$		**2**	$^4D_{1/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{5/2}$	$^4D_{7/2}$	
3			$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$	**3**		$^4F_{3/2}$	$^4F_{5/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{9/2}$

11.7. Приклади застосування векторної моделі атома

Наведемо приклади застосування векторної моделі атома з нормальним (рассел-саундеровським) зв'язком.

(1) Атом водню H. *Атом водню* ми вже розглядали з використанням векторної моделі. Його сумарне спінове число S=1/2, тому *терми дублетні*. Лінії серії Лаймана також дублетні, а лінії серії Бальмера більш складні. Головна лінія складається із 5 ліній у видимій області спектра і однієї лінії в радіо діапазоні.

(2) Атом гелію He з $Z = 2$ має два електрона зі спіновими квантовими числами $s_1 = 1/2$ і $s_2 = 1/2$. Сумарне спінове число має значення $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2};\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 \geq 0$, тобто $S = 1, 0$.

Таким чином, *гелій має дві системи термів*: для $S = 0$; $2S + 1 = 1$ - ***синглети***, а для $S = 1$; $2S + 1 = 3$ - ***триплети***. Частина атомів He з антипаралельними спінами, що мають ***синглетні терми***, отримала назву ***парагелію***, а друга їх частина з ***паралельними спінами***, що мають триплетні терми, називається ***ортогелієм***.

Розглянемо електронну конфігурацію і терми атому He (таблиця 11.5), коли його один електрон завжди залишається в стані $1s^1$, а другий знаходиться у різних станах окремо для синглетної та триплетної систем термів. Врахуємо також, що за принципом Паулі в стані 1s

можуть знаходитись два електрони лише з антипаралельними спінами, тому в синглетному стані не може бути конфігурації $1s^2$. У той же час може існувати конфігурація $1s^2$ з антипаралельними спінами. Всі ці терми також наведемо у таблиці 11.5 та рис.11.2 як для парагелію, так і для ортогелію.

Таблиця 11.5. Терми пара- і ортогелію

парагелій					**Ортогелій**				
S=0 ↑↓ синглети					**S=1 ↑↑ триплети**				
терм			**конфігурація**		**терм**			**конфігурація**	
	L	**J**	**1-й**	**2-й**		**L**	**J**	**1-й**	**2-й**
$^1S_0$	**0**	**0**	$1s^1$	$1s^1$		**-**	**-**	$1s^1$	**-**
$^1S_0$	**0**	**0**		$2s^2$	$^3S_1$	**0**	**1**		$1s^1$
$^1P_1$	**1**	**1**		$2p^1$	$^3P_{2,1,0}$	**1**	**2,1,0**		$2p^1$
$^1S_0$	**0**			$3s^1$	$^3S_1$	**0**	**1**		$3s^1$
$^1P_1$	**1**			$3p^1$	$^3P_{2,1,0}$	**1**	**2,1,0**		$3p^1$
$^1D_2$	**2**			$3d^1$	$^3D_{3,2,1}$	**2**	**3,2,1**		$3d^1$
$^1S_0$	**0**			$4s^1$	$^3S_1$	**0**	**1**		$4s^1$
$^1F_3$	**3**			$4f^1$	$^3F_{4,3,2}$	**3**	**4,3,2**		$4f^1$

Правила відбору для дипольних переходів (**$\Delta L = \pm 1$; $\Delta J = 0; \pm 1$; $\Delta S = 0$**) дозволяють знайти спектральні серії атома Не, які наведні на рис.11.2 і в таблиці 11.6. Він має *дві системи спектральних серій*: *синглетну для паргелію і триплетну для ортогелію,* хоча мультиплетність ліній спектральних серій, як це видно із подальшого, може бути більшою за мультиплетність термів.

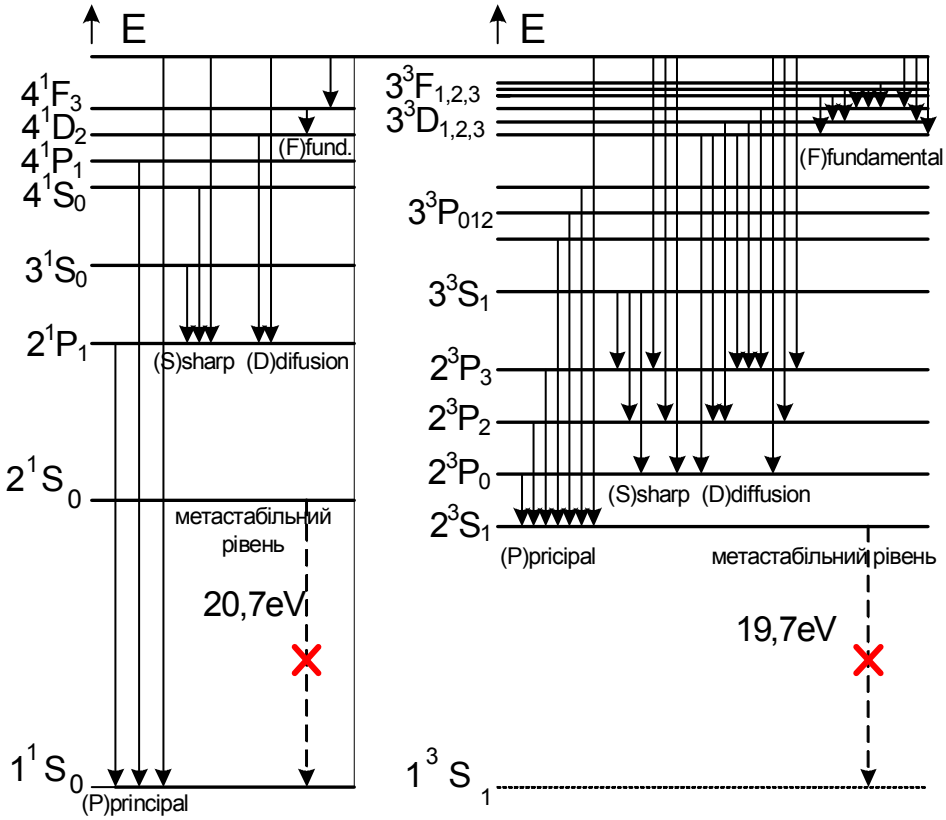


Рис.11.2. Схема термів атома гелію.

Таблиця 11.6. Квантові переходи та серії атома гелію

Парагелій	Ортогелій
$\upsilon^* = 1^1S_0 - n^1P_1$	Головна серія (**principal**) $\upsilon^*_1 = 2^3S_1 - n^3P_0$ $\upsilon^*_2 = 2^3S_1 - n^3P_1 \quad \Delta\upsilon^* \sim n^{-3}$ $\upsilon^*_3 = 2^3S_1 - n^3P_2$ *триплети*
$\upsilon^* = 2^1P_1 - n^1S_0$	Різка (**sharp)** друга побічна серія $\upsilon^*_1 = 2^3P_0 - n^3S_1$ $\upsilon^*_2 = 2^3P_1 - n^3S_1 \quad \Delta\upsilon^* \neq f(n)$ $\upsilon^*_3 = 2^3P_1 - n^3S_1$ *триплети*
$\upsilon^* = 2^1P_1 - n^1D_2$	Дифузна(**diffusion**)перша побічна серія $\upsilon^*_1 = 2^3P_0 - n^3D_1 \quad \Delta\upsilon^*_{12} \neq f(n)$ $\upsilon^*_2 = 2^3P_1 - n^3D_1 \quad \Delta\upsilon^*_{23} \neq f(n)$ $\upsilon^*_3 = 2^3P_1 - n^3D_2$ $\upsilon^*_4 = 2^3P_2 - n^3D_1$ *секстети* $\upsilon^*_5 = 2^3P_2 - n^3D_2$ $\upsilon^*_6 = 2^3P_2 - n^3D_3$
$\upsilon^* = 3^1D_2 - n^1F_3$	Фундаментальна (**fundamental**) серія $\upsilon^*_1 = 3^3D_1 - n^3F_2 \quad \Delta\upsilon^*_{12} \neq f(n)$ $\upsilon^*_2 = 3^3D_2 - n^3F_2 \quad \Delta\upsilon^*_{23} \sim n^{-3}$ $\upsilon^*_3 = 3^3D_2 - n^3F_3 \quad \Delta\upsilon^*_{34} \sim n^{-3}$ $\upsilon^*_4 = 3^3D_3 - n^3F_2 \quad \Delta\upsilon^*_{45} \sim n^{-3}$ $\upsilon^*_5 = 3^3D_3 - n^3F_3$ $\upsilon^*_6 = 3^3D_3 - n^3F_4$ секстети

Таким чином, ми отримали різні серії для двох станів атомів Не парагелію та ортогелію. Звертаємо увагу також на те, що у ортогелію терми триплетні, а спектральні лінії, можуть мати і більшу мультиплетність, наприклад, коли переходи відбуваються між P термами. Парагелій не має в не збудженому стані магнітного моменту ($\mu_{S=0}=0$) а ортогелій має ($\mu_{S=1}\neq 0$), тому ***атом парагелій*** - ***діамагнітний*, а *ортогелій* - *парамагнітний.***

Атом гелію має також ***метастабільні рівні 2^1S_0*** *та* ***2^3S_1***, переходи з яких на більш низькі рівні заборонені правилами відбору ($\Delta L=\pm 1$). *Ортогелій це збудженим на метастабільний рівень 2^3S_1 атомом Не.* Перехід із цього рівня ортогелію на рівень $1^1\mathbf{S}_0$ парагелію заборонений правилом відбору $\Delta S = \pm 1$. Експериментально встановлено, що метастабільні стани Не мають досить великі енергії:

$$E(2^1\mathbf{S}_0) = 20{,}7eB$$
$$E(2^3\mathbf{S}_1) = 19{,}7eB.$$

Наприклад, якщо електрони розсіюються на збуджених до метастабільного стану атомах гелію He*, то вони передають свою енергію збудження електрону, що розсіюється. Розсіяний електрон збільшує кінетичну енергію, що може бути зареєстровано. Зіткнення, при яких потенціальна енергія збудження перетворюється в кінетичну, називаються ***зіткненнями другого роду***.

$$\mathrm{He}^*\left\{\frac{20,7\mathrm{eB}}{19,7\mathrm{eB}}\right\}+e\left\{E_{Kin}=\frac{mv^2}{2}\right\}\rightarrow \mathrm{He}+e\left\{E_{Kin}+\frac{20,7\mathrm{eB}}{19,7\mathrm{eB}}\right\}. \qquad (11.15)$$

На практиці для зменшення напруги запалювання електричного розряду в газах як корисну домішку до робочого "тіла" гелій- неонового лазера використовують атоми He*,збуджених на метастабільний рівень

(3) Пара- і орто- позитроній. Позитроній може мати сумарне спінове число S = 0 при антипаралельних спінах електрона і позитрона і S = 1 при паралельних спінах електрона і позитрона. Тому позитроній має два стани пар- і орто- з S = 0 або з S = 1. *Парапозитроній має синглетні терми* і синглетні лінії. Він не має магнітного моменту в не збудженому стані і тому він діамагнітний. *Ортопозитроній має триплетні терми* і магнітний момент, що не дорівнює *нулю.*

(4) Літій Li (Z=3) має електронну конфігурацію $1s^2 2s^1$. Сумарне спінове число S=1/2. Його терми *дублетні*: $2s^1\ 2^2\mathbf{S}_{1/2}$; $2p^1\ 2^2\mathbf{P}_{1/2}$; $2p^1\ 2^2\mathbf{P}_{3/2}$; $3d^1\ 3^2\mathbf{D}_{3/2}$; $3d^1\ 3^2\mathbf{D}_{5/2,}$ тощо. Схема подібних термів на прикладі атомів натрію вже розглядалась раніше (глава 9).

(5) Берилій Be (Z = 4) має дві електронні конфігурації: $1s^2\uparrow\downarrow 2s^2\uparrow\downarrow$ та $1s^2\uparrow\downarrow 2s^1\uparrow 2p^1\uparrow$. У першому випадку всі чотири спіни антипаралельні і S=0 , і такий берилій має *синглетні терми*: $2s^2\ {}^1\mathbf{S}_0$; $2s^1 2p^1\ {}^1\mathbf{P}_1$; $2s^1 3d^1\ {}^1\mathbf{D}_2$ тощо, для яких електронні конфігурації мають вигляд:

${}^1\mathbf{S}_0\ 1s^2\ 2s^2$; ${}^1\mathbf{P}_1\ \ 1s^2\ 2s^1 2p^1$; ${}^1\mathbf{D}_2\ \ 1s^2\ 2s^1\ 2p^0\ 3s^0\ 3p^0\ 3d^1$.
$\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow$ $\qquad$ $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \downarrow$ $\qquad$ $\uparrow\downarrow\uparrow$ $\qquad$ $\downarrow$

У другому випадку ($1s^2\uparrow\downarrow 2s^1\uparrow 2p^1\uparrow$) маємо (таблиця 11.7) збуджений атом берилію з сумарним спіновим числом S = 1, який має *триплетні терми:*

$1s^2\ 2s^1 2p^0 3s^1\ {}^3\mathbf{S}_1$; $1s^2\ 2s^1\ 2p^1\ {}^3\mathbf{P}_{2,1,0}$; $1s^2\ 2s^1\ 2p^0\ 3s^0\ 3p^0\ 3d^1\ {}^3\mathbf{D}_{3,2,1}$ $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow$ $\qquad$ $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow$ $\qquad$ $\uparrow\downarrow\ \uparrow$ $\qquad$ $\uparrow$

Таблиця 11.7. Енергетичні стани берилію		
Електронна конфігурація	**Синглетні S=0**	**Триплетні S=1**
$1s^2 2s^2\ (2p^0)$ ↑↓ ↑↓	$^1S_0$	
$1s^2 2s^1 2p^1$ ↑↓ ↑ ↓	$^1P_1$	
↑↓ ↑ ↑		$^3P_0\,^3P_1\,^3P_2$
$1s^2 2s^1 (2p^0) 3s^1$ ↑↓ ↑ ↓	$^1S_0$	$^3S_1$
$1s^2 2s^1 (2p^0 3s^0) 3p^1$ ↑↓ ↑ ↓	$^1P_1$	
↑↓ ↑ ↑		$^3P_0\,^3P_1\,^3P_2$
$1s^2 2s^1 (\ldots 3s^0 3p^0) 3d^1$ ↑↓ ↑ ↓	$^1D_2$	
↑↓ ↑ ↑		$^3D_1\,^3D_2\,^3D_3$
$1s^2 2s^1\ (\ldots\ 3d^0) 3f^1$ ↑↓ ↑ ↓	$^1F_3$	
↑↓ ↑ ↑		$^3F_2\,^3F_3\,^3F_4$

(б) <u>Вуглець С</u> (Z = 6) має електронну конфігурацію в не збудженому стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Значення квантового числа сумарного орбітального моменту кількості руху L = 2, 1, 0, бо L_{max} = 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 1 = 2 і L_{min} = 1 - 1 = 0. У залежності від електронної конфігурації С може мати стани з різними сумарними спіновими числами, як наведено в таблиці 11.8.

Таблиця 11.8. Енергетичні стани вуглецю		
Електронна конфігурація	**Триплетні терми S=1**	**Синглетні терми S=0**
$1s^2 2s^2 2p^2$ ↑↓ ↑↓ ↑↑	$^3P_0;\ ^3P_1;\ ^3P_2$	
↑↓ ↑↓ ↑↓		$^1S_0;\ ^1D_2$
$1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	$^3P_0;\ ^3P_1;\ ^3P_2$	
↑↓ ↑↓ ↑ ↓		$^1P_1$
$1s^2 2s^2 (2p^1 3s^0) 3p^1$ ↑↓ ↑ ↑	$^3P_0;\ ^3P_1;\ ^3P_2;^3S_1;$ $^3D_1;\ ^3D_2;^3D_3$	
↑↓ ↑ ↓		$^1S_0;\ ^1P_1;\ ^1D_2$
$1s^2 2s^2\ (2p 3p^0) 3d^1$ ↑↓ ↑ ↑	$^3P_0;\ ^3P_1;\ ^3P_2;$ $^3D_1;^3D_2;^3D_3;\ ^3F_2;^3F_3;^3F_4$	
↑↓ ↑ ↓		$^1P_1;\ ^1D_2\ ;^1F_3$

(7) Фтор F. Z = 10. Електронна конфігурація F у не збудженому стані $1s^2 2s^2 2p^5$. Видно, що необхідно перейти до розгляду еквівалентного електрона в стані $2p^1$. У цьому разі $S = 1/2$ і $2S + 1 = 2$. Отже терми фтору *дублетні*: $^2\mathbf{S}_0$; $^2\mathbf{P}_{1/2}$; $^2\mathbf{P}_{3/2}$; $^2\mathbf{D}_{3/2}$; $^2\mathbf{D}_{5/2}$.

11.8. J-J зв'язок

J-J зв'язок менш поширений ніж L-S (нормальний) зв'язок. Він застосовується для класифікації термів важких атомів (з великими Z). Енергія взаємодії орбітальних і спінових моментів у випадку j - j зв'язку менша за енергію спін-орбітальної взаємодії

$$|\boldsymbol{E}_{\ell\text{-}\ell}| \; ma \; |\boldsymbol{E}_{s\text{-}s}| < |\boldsymbol{E}_{\ell\text{-}s}| \; . \qquad (11.16)$$

Тому в цій моделі спочатку знаходять сумарний вектор спінового та орбітального моментів кількості руху для кожного електрона атома

$$\vec{L}_{jk} = \vec{L}_{\ell k} + \vec{L}_{sk} \; , \qquad (11.17)$$

а потім знаходять сумарний вектор повного моменту кількості руху всіх електронів.

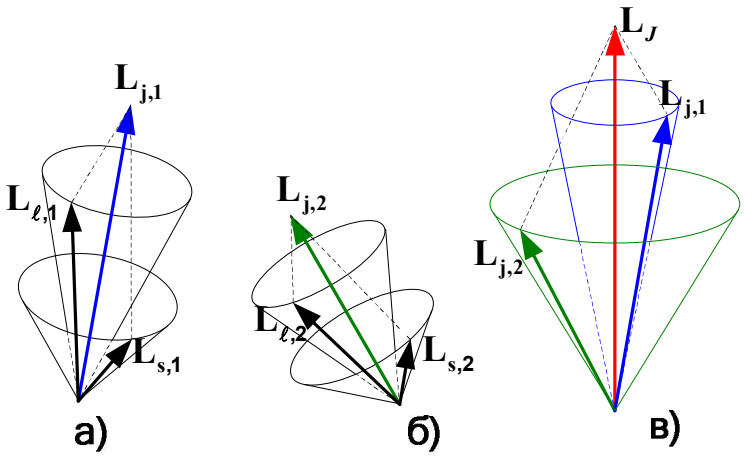


Рис. 11.3. j-j зв'язок: а) - $\vec{L}_{j,1} = \vec{L}_{\ell,i} + \vec{L}_{s,i}$**,**
б) - $\vec{L}_{j,2} = \vec{L}_{\ell,2} + \vec{L}_{s,2}$**, в) -** $\vec{L}_J = \sum_i \vec{L}_{j,i}$ **.**

$$\vec{L}_J = \sum_{k=1}^{Z} \vec{L}_{jk} \; , \qquad (11.18)$$

де ***J*** - нове квантове число, яке визначає абсолютну величину сумарного моменту кількості руху. Воно може бути знайдене за допомогою співвідношення

$$J = \sum_{k=1}^{Z} j_k ; \sum j_k - 1; \sum j_k - 2; \sum j_k - 3; ...; (\sum_{k=1}^{Z} j_k - N) \geq 0 , \qquad (11.19)$$

де останній член суми повинен бути найменшим значенням по модулю при комбінації чисел j_k. Символічний запис терма при *J-J* зв'язку $[j_1, j_2]_J$.

*Кількість можливих значень квантового числа **J** не залежить від типу зв'язку.* Це твердження виникає внаслідок, так званого, принципу адіабатичної інваріантності. У випадку L - S та $j-j$ зв'язків можна пересвідчитись, що максимальні значення числа J_{max} для них збігаються.

Дійсно, $J_{\text{max,j-j}} = \sum_{i}^{Z} j_i$ для j – j зв'язку, а для L – S зв'язку

$$J_{\text{max,L-S}} = \sum_{i}^{Z} \ell_i + \sum_{i}^{Z} s_i = \sum_{i}^{Z} (\ell_i + s_i) = \sum_{i}^{Z} j_i .$$

*Розглянемо приклад **sp- стану***, коли $\ell_1 = 0$, $s_1 = 1/2$, $\ell_2 = 1$, $s_2 = 1/2$.

(**а**) Спочатку знайдемо квантові числа j_k для 1-го і 2-го електронів:

1) - для першого електрону $j_1 = 1/2$, тому що $\ell_1 = 0$ і $s_1 = 1/2$,

2) для другого електрону $j_2' = 3/2$ і $j_2'' = 1/2$, тому що $j_2' = \ell_2 \pm 1/2 = 3/2$ і ½.

(**б**) Потім знайдемо значення квантових чисел ***J***, які визначаються нерівністю

$$| j_1 - j_2 | \leq \boldsymbol{J} \leq j_1 + j_2$$

для двох станів: одного при $j_1 = 1/2$ і $j_2' = 1/2$ і другого при $j_1 = 1/2$ і $j_2'' = 3/2$.

Для першого стану (при $j_1 = 1/2$ і $j_2' = 1/2$) знаходимо, що $1/2 - 1/2 | \leq J \leq 1/2 + 1/2 = 1$, тобто $\boldsymbol{J} = 1 , 0$.

Для другого стану ($j_1=1/2$ і $j_2''=3/2$) $-|1/2 - 3/2| \leq J \leq 1/2 + 3/2 = 2$, тобто $\boldsymbol{J} = 2, 1$.

Таким чином, утворилося 4 окремих стани з різними квантовими числами: $\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_0 ; \left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_1 ; \left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_1 ; \left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_2$. Їх кількість така, як і у випадку нормального (L-S) зв'язку, для якого в **sp** стані сумарне спі-

нове число S має два значення - 0 і 1, а орбітальне L=1, тобто утворюється 4-ри терми для нормального типу зв'язку (L-S).

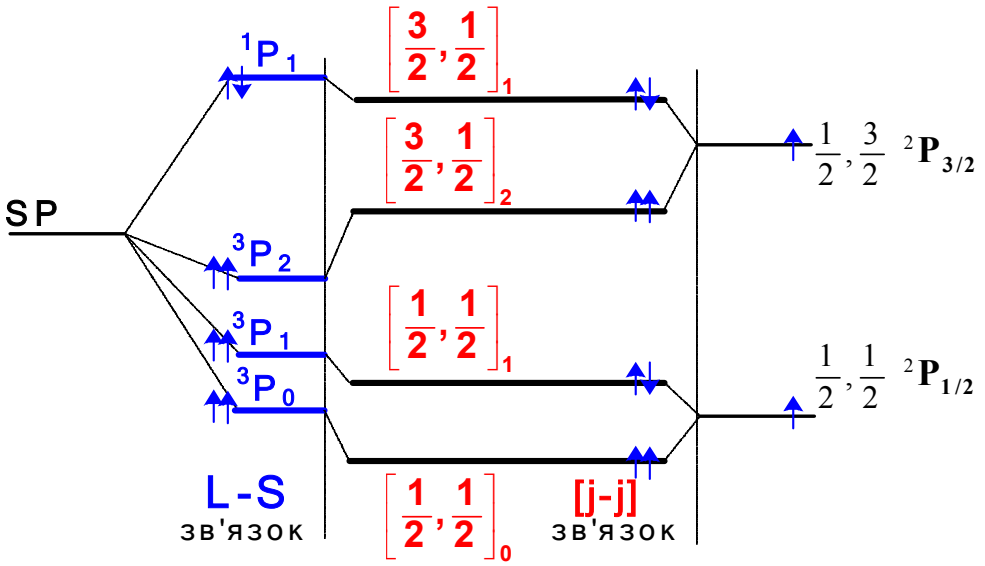


Рис.11.4 Схема термів SP стану для *L-S* і j-j зв'язків, з якої видно, що кількість станів не залежить від типу зв'язку.

Вони наведені на рис.11.4 ліворуч: один синглетний рівень – $^1\mathbf{P}_1$ і три триплетних ($^3\mathbf{P}_0$, $^3\mathbf{P}_1$, $^3\mathbf{P}_2$). Більш глибокими будуть триплетні стани з паралельними спінами. Праворуч на рис.11.4 наведено випадок, коли електрон в $^2S_{1/2}$ стані локалізований на значній відстані від електрона у р стані.

У середній частині рис.11.4 наведено 4-ри терми, що попарно групуються $\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_0;\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_1$ і $\left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_1;\left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_2$. Із них терми $\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_1$; $\left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_1$ - синглетні, бо число J =1 можна отримати, коли спіни антипаралельні (S=0). Дійсно $J=L\pm S=1\pm 0=1$, коли S=0, а терми $\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]_0$; $\left[\frac{1}{2},\frac{3}{2}\right]_2$ - триплетні, бо коли S=1, можна отримати J=0 і 2 $\left(J=L\pm S=1\pm 1=0,\ 2\right)$. Дозволені переходи між окремими термами визначаються правилами відбору для квантових чисел:

$$\Delta L=\pm 1;\qquad \Delta J=0;\ \pm 1.$$

Кількість термів, як вже вказувалося, не залежить від вибору моделі, тому спочатку у нульовому наближенні використовують для

систематики термів нормальний зв'язок, а потім при розгляді важких елементів переходять до використання j-j зв'язку. Вибір моделі змінює правило інтервалів, інтенсивності ліній та їх поведінку у зовнішніх полях. У випадку LS зв'язку рівні з меншими J розташовані глибше рівнів з більшими J, тоді як у випадку j-j зв'язку це правило порушується, як це видно на рис.11.4.

11.9. Висновки

1. ***Векторна модель використовується для систематизації (класифікації) термів і спектральних ліній багатоелектронних атомів – аналізу їх мультиплетності та ієрархії. Вона заснована на використанні правил векторного складання моментів окремих електронів для одержання сумарного кутового моменту електронів атома.***
2. ***Оскільки оператори квадрата кутового моменту*** $\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi}$ ***і його проекції*** $\widehat{L}_z = -\hbar\,\partial/\partial\varphi$ ***не залежать від потенціалу атома U(r), то це спрощує аналіз багатоелектронних атомів, зводячи його до алгебраїчної комбінаторики квантових чисел, яка визначає всі комбінації спінових та орбітальних внесків у повний кутовий момент атома.***
3. ***Енергія електронів у атомі визначається його електронною конфігурацією, яка знаходиться за допомогою принципу виключення Паулі (глави 14 і 15).***
4. ***Векторна модель обмежується розглядом електронів, що знаходяться на зовнішніх, не заповнених оболонках атома, бо на повністю заповнених оболонках вони мають нульові кутові моменти.***
5. ***Коли валентна оболонка заповнена більш, ніж на половину, то для визначення сумарного кутового моменту використовують еквівалентні електрони, кількість яких (*** $\upsilon_{ек}$***) менша реальної кількості електронів (*** υ***), бо*** $\left(\upsilon_{ек} = 2\left(2\ell+1\right) - \upsilon\right)$,
6. ***Квантові числа сумарних кутових моментів використовуються для позначення термів атомів (електронна конфігурація +*** $^{(2S+1)}\mathbf{L}_\mathbf{J}$ ***).***
7. ***Послідовність складання окремих кутових моментів впливає на сумарний кутовий момент. На практиці використовують два граничних випадки зв'язків між моментами: L-S (нормального або зв'язку Рассел-Саундерса) і j-j зв'язку. На-***