

Министерство образования Республики Беларусь  
УО «Витебский государственный технологический университет»

# Тема 5. «Строение и свойства АТОМОВ.»

*Кафедра теоретической и  
прикладной математики.*

разработана доц. Е.Б.Дуниной

**5.1 Уровни энергии и квантовые числа электрона в атоме водорода. Вырождение. Вид волновых функций и распределение плотности вероятности.**

Запишем уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)$$

Перейдём от декартовых координат к сферическим. В случае сферических координат оператор Лапласа имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{\ell}^2$$

**Уравнение Шредингера примет вид**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{\ell}^2 \psi \right) + U(r) \psi = E \psi$$

**Вычислим коммутатор операторов**

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\ell}^2] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{\ell}^2 \right] + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \hat{\ell}^2, \hat{\ell}^2 \right] + [U(r), \hat{\ell}^2] = 0 \end{aligned}$$

Поскольку коммутатор равен нулю, то волновые функции для операторов

$\hat{H}$  и  $\hat{\ell}^2$  могут быть выбраны общими.

Пологая

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

и учитывая

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1)Y_{\ell m}$$

$$\hat{\ell}^2 \psi = R \hat{\ell}^2 Y_{\ell m} = R \ell(\ell + 1)Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1)\psi$$

для радиальной функции  $R$  получаем уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R - \frac{2m}{\hbar^2} UR + \frac{2mE}{\hbar^2} R = 0$$

**Радиальная функция имеет вид**

$$R_{nl}(r) = - \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!^3 (2n)!}} \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)$$

**и выражается через полиномы Лагерра**

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^x x^{-m} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} e^{-x} x^n$$

# Явный вид радиальных волновых функций:

$$a_0 = \frac{\hbar}{me^2} \quad \text{- борковский радиус}$$

$$n = 1, \ell = 0$$

$$R_{10} = \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2e^{-r/a_0}$$

$$R_{10}^2 = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \cdot 4e^{-2r/a_0}$$

$$n = 2, \ell = 1$$

$$R_{21} = \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-r/2a_0} \cdot \frac{r}{a_0}$$

$$R_{21}^2 = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{4 \cdot 6} e^{-2r/2a_0} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^2$$

$$n = 2, \ell = 0$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-r/2a_0} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0}\right)$$

$$R_{20}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 e^{-2r/2a_0} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0}\right)^2$$

Функции  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  - сферические функции Лежандра. Явный вид см. вопрос 4.1.

Они могут быть выражены через присоединенные полиномы Лежандра

$$P_\ell(\cos \theta) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{(d \cos \theta)^\ell} (\cos^2 \theta - 1)^\ell,$$

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - m)!}{2(\ell + m)!}} P_\ell^m(\cos \theta).$$

Решая уравнение Шредингера мы получим также собственное значение энергии

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

где число  $n$  определяет энергию электрона и называется **главным квантовым числом**.



Формула совпадает с соответствующей формулой для атома водорода, полученной Н. Бором в 1913 г.

**Вывод:**

волновые функции водородоподобного атома могут быть записаны в виде

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{ml}(\theta, \varphi)$$

Различные состояния водородоподобного атома, могут быть описаны при помощи трёх квантовых чисел

$$n, \ell, m$$

**$n$  – главное** квантовое число ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ).

**$\ell$  – орбитальное** квантовое число

$$(\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1)$$

**$m$  – магнитное** квантовое число

$$(m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell)$$

При заданном  $n$ , определяющем энергию атома,  
 $\ell$  может принимать  $n$  значений

$$(\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1),$$
 но каждому  $\ell$

соответствует ещё  $2\ell + 1$  различных значений  $m$ ,

следовательно каждый уровень энергии имеет следующую кратность вырождения

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + 7 + \dots + (2n - 1) = n^2$$

Состояния движения электрона с различными моментами импульса имеют специальные названия

<b>Орбитальное</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>число <math>\ell</math></b>						
<b>состояние</b>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Различные состояния принято обозначать символами, каждый из которых содержит численный коэффициент, равный главному квантовому числу, и буквенные обозначения числа  $\ell$ .

Например:

$n = 1, \ell = 0$  – то получается уровень 1s

$n = 2, \ell = 1$  – уровень 2p

$n = 3, \ell = 0$  – уровень 3s

$n = 3, \ell = 1$  – уровень 3p

$n = 3, \ell = 2$  – уровень 3d

**Плотность вероятности местоположения частицы даётся квадратом модуля волновой функции.**

**Элемент объёма в сферических координатах равен**

$$**dV = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi.**$$

**Следовательно, вероятность того, что координаты электрона заключены между  $(r, r+dr)$ ,  $(\theta, \theta+d\theta)$  и  $(\varphi, \varphi+d\varphi)$  равна**

$$\psi_{nlm}^* (r, \theta, \varphi) \cdot \psi_{nlm} (r, \theta, \varphi) \cdot r^2 \cdot \sin \theta d\theta d\varphi dr \quad (5.1)$$

**Плотность вероятности углового распределения электронов равна**

$$Y_{\ell m}^* \cdot Y_{\ell m} = |Y_{\ell m}|^2.$$

Поскольку  $|Y_{\ell m}|^2$  не зависит от угла  $\varphi$ ,

распределение плотности вероятности местоположения частицы является аксиально-симметричным.

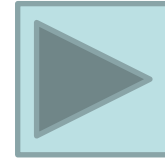
На языке программирования “MAPLE” можно легко построить графики плотности вероятности углового распределения в сферической системе координат для любого состояния.

Например, для состояния

$$\ell = 2, m = 0$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

```
> plot3d(5*(3*(cos(x))^2-1)^2/16*Pi, x=0..Pi, y=0..2*Pi,  
coords=spherical, style=patch);
```



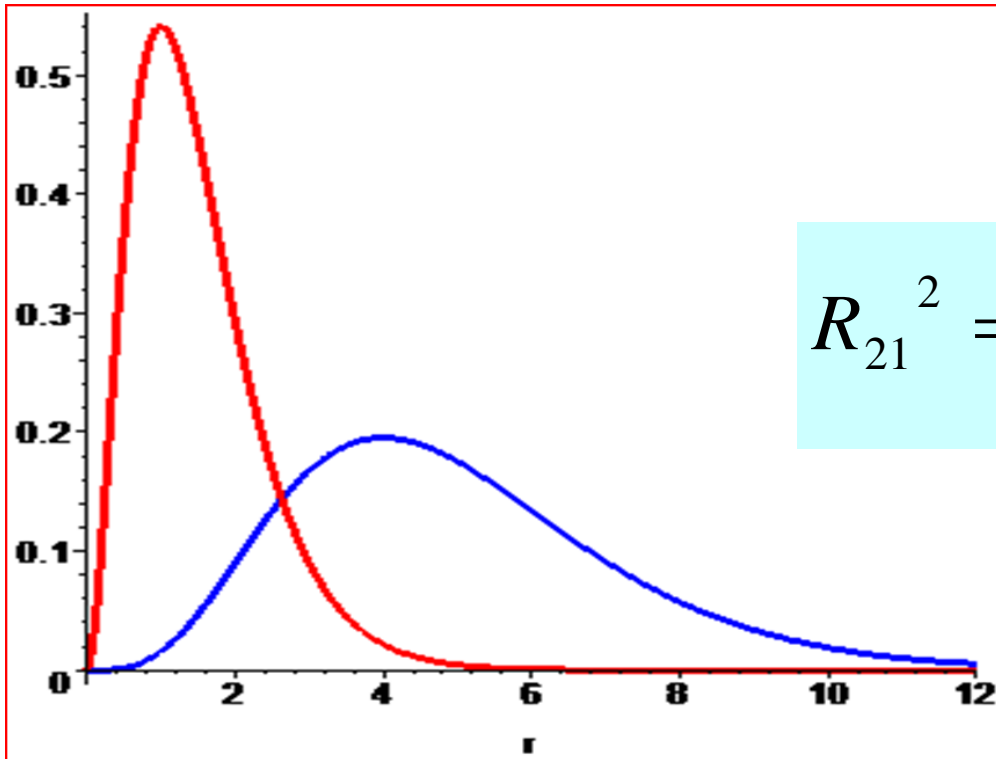
Проинтегрировав выражение (5.1) по угловым переменным, мы найдём вероятность того, что электрон окажется в тонком шаровом слое радиуса  $r$  и толщины  $dr$ .

$$dP_r = R_{nl}^2 r^2 dr \cdot \int Y_{lm}^* Y_{lm} d\Omega = R_{nl}^2 \cdot r^2 \cdot dr$$

Таким образом, выражение  $R_{nl}^2 r^2$

представляет собой плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра.

# В системе компьютерной алгебры “MAPLE” построение графиков плотности вероятности радиального распределения



$$R_{10}^2 = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \cdot 4e^{-2r/a_0}$$

$$R_{21}^2 = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{4 \cdot 6} e^{-2r/2a_0} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^2$$

выполняется,  
например,  
командой

```
> restart;  
> plot([4*r^2*exp(-2*r), exp(-r)*r^4/24], r=0..12,  
color=[red,blue], style=[line,line]);
```





Рассмотрим алгоритм определения наиболее вероятного расстояния электрона от ядра на примере состояния  $n = 2, \ell = 1$

Функция плотности вероятности для этого состояния имеет вид

$$R_{21}^2 = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \cdot \frac{1}{4 \cdot 6} e^{-2r/2a_0} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^2$$

Из условия экстремума

$$\omega_r = r^2 \cdot R_{21}^2 \approx r^4 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{d\omega_r}{dr} = 0$$

получаем уравнение

$$4r^3 \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{r^4}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} = 0$$

из которого следует

$$4r^3 - \frac{r^4}{a_0} = 0,$$

$$r^3 \left( 4 - \frac{r}{a_0} \right) = 0,$$

$$4 - \frac{r}{a_0} = 0$$

$$r_{н.в.} = 4a_0$$

**5.2 Многоэлектронные атомы.  
Симметричные и антисимметричные  
волновые функции.**

Рассмотрим систему, состоящую из двух электронов. В некоторый момент времени отметим положение обоих электронов, снабдив один из них номером 1, а другой номером 2. С классической точки зрения электрон движется по определенной траектории.

**Обнаружив электрон в какой то момент времени, можно сказать будет это электрон 1 или 2. Поменяв местами и скоростями оба электрона, мы получим новое состояние системы.**

**В квантовой механике состояние системы частиц описывается волновой функцией, которой дается вероятностное толкование. Обнаружив в какой-то момент времени один из электронов, принципиально невозможно решить, будет ли это электрон 1 или электрон 2.**

**Принцип тождественности одинаковых частиц:** в системе одинаковых частиц реализуются такие состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых частиц.

Рассмотрим систему двух одинаковых частиц

$$\psi(q_1, q_2).$$

Под  $q_1, q_2$  следует понимать совокупность трех пространственных координат первой и второй частицы. Если частица обладает спином, то к тройке пространственных координат следует добавить спиновые координаты.

В виду тождественности электронов, следует, что плотность вероятности найти первый электрон в точке  $q_1$ , а второй в точке  $q_2$ , равняется плотности вероятности найти второй электрон в точке  $q_1$ , а первый в точке  $q_2$ .

Поэтому можно написать

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2.$$

Отсюда следует, что должно выполняться одно из равенств

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

В первом случае волновая функция при перестановке частиц не изменяется. Она называется **симметричной**. Во втором случае **антисимметричной**.

Частицы, состояние которых описывается симметричными волновыми функциями называются **бозе-частицами**, а частицы описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются **фермионами**.

Пусть система состоит из двух одинаковых частиц, не взаимодействующих между собой. Декартовы координаты обозначим через

$$x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2.$$

Если  $\hat{H}$  - оператор энергии всей системы,

$\hat{H}_1, \hat{H}_2$  -каждой из частиц, то  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ .

Уравнение Шредингера для стационарных состояний будет

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi = E\psi. \quad (5.2)$$

Так как частицы не взаимодействуют между собой

$\hat{H}_1$  зависит только от координат первой частицы,

$\hat{H}_2$  - от координат второй частицы

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U(x_2, y_2, z_2).$$

Оба оператора совершенно одинаковы, так как одинаковы сами частицы. В связи с этим (5.2) разделится на два уравнения

$$\hat{H}_1 \psi = E_1 \psi,$$

$$\hat{H}_2 \psi = E_2 \psi.$$

$$E = E_1 + E_2.$$

Пусть  $\varphi_a(1)$  описывает состояние первой частицы с энергией  $E_1$ ,

$\varphi_b(2)$  состояние второй частицы с энергией  $E_2$ .

$$\hat{H}_1 \varphi_a(1) = E_1 \varphi_a(1),$$

$$\hat{H}_2 \varphi_b(2) = E_2 \varphi_b(2).$$



Тогда решение (5.1) имеет вид  $\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ .

В силу тождественности частиц

$\varphi_a(2)\varphi_b(1)$  является решением того же уравнения.

Однако ни одна из этих функций не удовлетворяет принципу симметрии или антисимметрии. Но из них можно составить линейные комбинации, которые также являются решением уравнения Шредингера.

Среди этих комбинаций есть симметричная функция

$$\psi_S = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1).$$

и антисимметричная

$$\psi_a = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1).$$

Состояние, описываемое функцией  $\psi_S$  может реализоваться в природе в случае системы двух одинаковых бозонов, а состояние описываемое функцией  $\psi_a$  в случае системы двух одинаковых фермионов.

**Принцип Паули:** в системе одинаковых фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии.

В первоначальной формулировке принцип Паули утверждал, что в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми четверками квантовых чисел.

### ***5.3 Состояния электронов в атоме. Понятие о методе самосогласованного поля. Физическое объяснение периодического закона.***

**Атом с более чем одним электроном представляет собой сложную систему взаимодействующих друг с другом электронов, движущихся в поле ядра.**

**Оказывается, в атоме с хорошей точностью можно ввести понятие о состояниях каждого электрона в отдельности, как о стационарных состояниях движения электрона в некотором эффективном центрально-симметричном поле, созданном ядром вместе со всеми остальными электронами.**

Для различных электронов в атоме эти поля различны. Такое поле называется **самосогласованным**.

О распределении электронов в атоме по состояниям с различным

$n$  и  $\ell$

**говорят как об электронной конфигурации.**

В состоянии  $n$  может находиться не более  **$2n^2$**  электронов

$n=1$  2 электрона,                       $n=2$  8 электронов,

$n=3$  18 электронов

Совокупность электронов, имеющих одинаковые значения квантового числа  $n$ , образуют **оболочку**.

Оболочки подразделяются на под оболочки, отличающиеся значением квантового числа  $l$ .

В соответствие с значением  $n$  оболочкам дают обозначения, заимствованные из спектроскопии рентгеновских лучей

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>обознач.</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>Q</b>
<b>оболочки</b>							

<b>оболочка</b>	<b>n</b>	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$	<b>подоболочка</b>	
<b>K</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	$\uparrow\downarrow$	<b>K(1S)</b>	
<b>L</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	$\uparrow\downarrow$	<b>L<sub>1</sub>(2S)</b>	
			<b>1</b>	<b>-1</b>		$\uparrow\downarrow$
				<b>0</b>		$\uparrow\downarrow$
<b>1</b>			$\uparrow\downarrow$	<b>L<sub>2</sub>(2p)</b>		

Для полностью заполненной подоболочки характерно равенство нулю суммарного орбитального и суммарного спинового моментов

$$L = 0, S = 0.$$

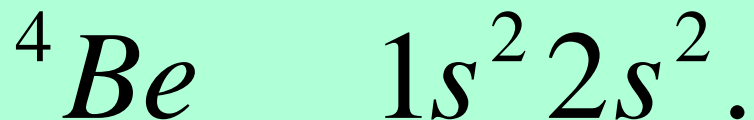
Таким образом, при определении  $L$  и  $S$  атома заполненные оболочки можно не принимать во внимание.

**Рассмотрим построение таблицы Менделеева.**

Атом **водорода** имеет один электрон  **$1s$** .  
Следующему элементу гелию **He** соответствует конфигурация  **$1s^2$** .

Третий элемент **Li** имеет основную конфигурацию  **$1s^2 2s$** .

Затем идет



Начиная с **B** до неона **Ne** заполняется **2p**, т.е. для **Ne**  **$1s^2 2s^2 2p^6$**

Начиная с  ${}^{11}\text{Na}$  до  ${}^{18}\text{Ar}$

заполняется состояние **3s**, а потом **3p**, например для



у  ${}^{11}\text{Na}$   **$1s^2 2s^2 2p^6 3s$** .

**Электрон 3s связан**

**с ядром слабее других и является валентным или оптическим электроном.**



**В связи с этим химические и оптические**

**$^{11}\text{Na}$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s$  подобны свойствам**

**$^3\text{Li}$   $1s^2 2s$ .**

**Энергия связи равна работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить эту систему на составляющие ее частицы и удалить их друг от друга на такое расстояние, на котором их взаимодействием можно пренебречь.**

**У атома водорода всего один электрон.**

**А у гелия два  $1s$  электрона.**

Энергия связи каждого из  $1s$  электронов в атоме гелия, значительно больше, чем энергия связи электрона в атоме водорода.

Это связано с различием между полем в котором находится электрон в атоме водорода и полем, в которое попадает электрон, иона  $He^+$ .

Поле вблизи ядра с зарядом  $Z=2$  иона  $He^+$  сильнее, чем поле ядра водорода с  $Z=1$ .

В атоме лития ( $Z=3$ ) третий электрон попадает в состояние  $2s$ .

При заданном  $Z$  уровень  $2s$  расположен выше уровня  $1s$ .

По мере увеличения заряда тот и другой понижаются.

Однако при переходе от  $Z=2$  к  $Z=3$  первый эффект значительно преобладает над вторым и поэтому энергия связи третьего электрона в атоме лития значительно меньше энергии связи электронов в атоме гелия.

Далее в атомах от  ${}^4\text{Be}$   $1s^2 2s^2$   $Z = 4$

до  $\text{Ne}$  ( $Z=10$ )  $1s^2 2s^2 2p^6$  добавляется сначала еще один  $2s$  электрон, а затем шесть  $2p$  электронов.

Энергия связи прибавляемых в этом ряду электронов, ввиду увеличения заряда ядра в общем растут.

Важно то, что энергия тем меньше, чем меньше сумма

$$n + l.$$

Атомом  $^{20}\text{Ca}$  кончается заполнение первых главных групп таблицы Менделеева.

**К главным группам** относятся элементы, не содержащие совсем d и f электронов или содержащие заполненные d и f-оболочки.

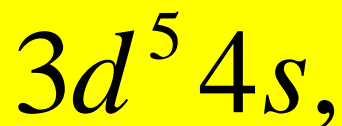
Заполнение первой промежуточной группы, так называемой группы железа:

от скандия до ванадия заполняется 3d оболочка



В следующем элементе  $^{24}\text{Cr}$

энергетически более выгодно заполнение



марганец



затем



и у никеля



Далее у меди заполнение опять нарушается



И медь содержит

полностью заполненную 3d оболочку.

После этого последовательно заполняются 4s, 4p и 5s состояния.

В элементах второй промежуточной группы- группы палладия- заполняется 4d оболочка



И также встречается нерегулярность между 4s и 5d состояниями.

Еще более нерегулярно заполняются f-оболочки.

Состояния 4f начинают заполняться в редкоземельных элементах позже, чем 5p и 6s.

**По своим химическим свойствам редкоземельные элементы, как правило почти не отличаются друг от друга. Это связано с тем, что в состоянии  $4f$  электрон находится в среднем ближе к ядру чем  $5p$  и  $6s$  состояния.**

**Химические же свойства в основном определяются периферийными электронами, в данном случае  $5p$  и  $6s$  заполненных оболочек.**

## 5.4 Методы определения термов многоэлектронных конфигураций. Правило Хунда.

По правилу сложения моментов модуль полного момента атома  $J$ , задается

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

В приближении центрального поля энергия атома полностью определяется заданием электронной конфигурации, т.е. заданием значений  $n, \ell$  для всех электронов.



Каждой электронной конфигурации

$$n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, n_3 \ell_3$$

соответствует

$$2(2\ell_1 + 1)2(2\ell_2 + 1)2(2\ell_3 + 1)$$

состояний отличающихся значениями  
квантовых чисел  $m_s, m_\ell$ .

Отнесение всех состояний к одному и тому же уровню атома возможно до тех пор пока мы не учитываем нецентральную часть кулоновского взаимодействия и спин-орбитальное взаимодействие.

Учет нецентральной части кулоновского взаимодействия приводит к расщеплению уровня на целый ряд уровней,

характеризуемых различными значениями полного орбитального момента электронов  $L$  и полного спина  $S$ .

Уровни энергии соответствующие определенным значениям  $L$  и  $S$  называются **спектральными термами**.

*Термы обозначают*

$$2S+1 L,$$

причем

<b>L</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>D</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>

Число стоящее сверху  $2S+1$  называют мультиплетностью термина.

Например,  $S=3, L=1$ , то говорят о  ${}^7P$  терме.

Два электрона называются *эквивалентными* если они имеют одинаковые квантовое главное квантовое число  $n$  и орбитальное квантовое число

$l$ .

Для конфигурации состоящей из неэквивалентных электронов, все возможные термы можно получить на основании общего квантовомеханического правила сложения моментов.

**Пример.** Найти термы электронной конфигурации



**Решение.** Так как

$\ell$	0	1	2	3	4	5
	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

то

$$\ell_1 = 1, \ell_2 = 1$$

и

$$L = 1 + 1, \dots, |1 - 1|$$

$$L = 2, 1, 0$$

**Аналогично**

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$$

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \dots, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right|$$

$$S = 1,0$$

Поэтому, используя обозначение

$$2S+1 L$$

возможны термы

$${}^1S, {}^1P, {}^1D, \\ {}^3S, {}^3P, {}^3D.$$

Если более двух электронов, то решается задача для двух электронов, а затем добавляется третий, четвертый и т. д.

**Пример.** Найти термы электронной конфигурации

$$npn'pn''p.$$

Решение.

Будем исходить из термов конфигурации

$npn'p.$

Комбинируя терм  ${}^1S, \text{т.е. } S = 0, L = 0$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$  получим терм  ${}^2P.$

Комбинируя терм  ${}^1P, \text{т.е. } S = 0, L = 1$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$  получим термы  ${}^2S, {}^2P, {}^2D.$

Комбинируя терм  ${}^1D$ , т.е.  $S = 0, L = 2$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$ , получим термы  ${}^2P, {}^2D, {}^2F$ .

Комбинируя терм  ${}^3S$ , т.е.  $S = 1, L = 0$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$ , получим термы  ${}^2P, {}^4P$ .

Комбинируя терм  ${}^3P$ , т.е.  $S = 1, L = 1$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$ , получим термы

${}^2S, {}^4S, {}^2P, {}^4P, {}^2D, {}^4D$ .

Комбинируя терм  ${}^3D, m.e. S = 1, L = 2$

с  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$  получим термы

${}^2P, {}^4P, {}^2D, {}^4D, {}^2F, {}^4F.$

К терму  $LS$  относятся  $(2L+1)(2S+1)$  состояний.

Если  $2S+1=1$  терм называется синглетным,  
если  $2S+1=2$  дублетным,  
 $2S+1=3$  триплетным,  
 $2S+1=4$  квартетным.



Спинорбитальное взаимодействие приводит к расщеплению термина  $LS$  на ряд компонент, соответствующих различным значениям полного момента атома  $J$ .

Это расщепление называется **ТОНКИМ ИЛИ МУЛЬТИПЛЕТНЫМ**.

Мультиплеты обозначают

$$2S+1 L_J.$$

Каждый из этих уровней остается вырожденным, по направлениям

$$\vec{J}.$$

**Кратность вырождения  $2J+1$ .** Причем

$$\sum_J 2J+1 = (2L+1)(2S+1).$$

Для конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, найти возможные термы не так просто.

Среди значений  $L$  и  $S$ , полученных по общему правилу сложения моментов, могут оказаться такие, которые соответствуют состояниям, запрещенным принципом Паули.

Согласно принципу Паули разрешены такие термы, для которых значения хотя бы одного из квантовых чисел  $m_\ell, m_s$  эквивалентных электронов (т.е. электронов с одинаковыми

$n, \ell$ ) не совпадают.

Чтобы установить разрешенные принципом Паули термы эквивалентных электронов, используют следующий прием.

**Пример.** Найти термы и мультиплеты электронной конфигурации эквивалентных электронов  $np^2$ . **Решение.**

Т.к. мы имеем дело с двумя  $p$  электронами, то для одного электрона

$$\ell = 1, s = \frac{1}{2}, m_\ell = \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{matrix}, m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Т.е. возможны шесть состояний с парами чисел

$$m_\ell \text{ И } m_s$$

$$m_\ell, m_s$$

$$a) 1, \frac{1}{2} \quad b) 0, \frac{1}{2} \quad c) -1, \frac{1}{2}$$

$$a') 1, -\frac{1}{2} \quad b') 0, -\frac{1}{2} \quad c') -1, -\frac{1}{2}$$

Для второго электрона можно написать такие же шесть состояний. **Два электрона** могут принимать следующие состояния

$$a + b)1,1$$

$$a + c)0,1$$

$$a + a')2,0$$

$$a + b')1,0$$

$$a + c')0,0$$

$$b + c) - 1,1$$

$$b + a')1,0$$

$$b + b')0,0$$

$$b + c') - 1,0$$

$$c + a')0,0$$

$$c + b') - 1,0$$

$$c + c') - 2,0$$

$$a' + b')1,-1$$

$$a' + c')0,-1$$

$$b' + c') - 1,-1$$

**Из всех возможных состояний для двух электронов выбираем вначале состояние с самым наибольшим значением  $m_\ell$  и соответствующим ему наибольшим значением  $m_s$**

Тогда  $L = \max(m_\ell)$  и  $S = \max(m_S)$ .

**$L=2, S=0$ . Вычеркиваем все состояния, соответствующие этим  $L$  и  $S$ .**

$m_\ell = 2, 1, 0, -1, -2$  и  $m_S = 0$ , т.е. пять состояний

$a + b)1,1$	$b + c) - 1,1$	$c + a')0,0$	$a' + b')1,-1$
$a + c)0,1$	<del><math>b + a')1,0</math></del>	<del><math>c + b') - 1,0</math></del>	$a' + c')0,-1$
<del><math>a + a')2,0</math></del>	<del><math>b + b')0,0</math></del>	<del><math>c + c') - 2,0</math></del>	
$a + b')1,0$	$b + c') - 1,0$		$b' + c') - 1,-1$
$a + c')0,0$			

Мы получили терм  ${}^1D$ . Для него

$J = L + S, \dots, |L - S| = 2$ . Т.е. имеем мультиплет  ${}^1D_2$ .

С оставшимися состояниями процедуру повторяем.

$L=1, S=1$ . И получили терм  ${}^3P$ ,

мультиплеты

${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ .

$a + b)1,1$	$b + c) -1,1$	$c + a')0,0$	$a' + b')1,-1$
$a + c)0,1$	$b + a')1,0$	$c + b') -1,0$	$a' + c')0,-1$
<del><math>a + a')2,0</math></del>	<del><math>b + b')0,0</math></del>	<del><math>c + c') -2,0</math></del>	$b' + c') -1,-1$
$a + b')1,0$	$b + c') -1,0$		
$a + c')0,0$			

Осталось еще одно состояние  
 $L=0, S=0$ .

Поэтому получаем терм  $^1S.$

Мультиплет  $^1S_0.$

Возникает вопрос, какой из мультиплетов соответствует основному состоянию, т.е. состоянию с наименьшей энергией?

### Правила Хунда:

1) Из термов, принадлежащих данной электронной конфигурации, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным значением  $S$  и с наибольшим возможным при таком  $S$  значении  $L$ .



2) Мультиплеты, образованные эквивалентными электронами, являются **правильными** (это значит, что с увеличением  $J$  возрастает энергия состояния), если заполнено не более половины подоболочки, и **обращенными** (с увеличением  $J$  энергия убывает), если заполнено более половины подоболочки.

Из второго правила Хунда следует, что в случае, когда заполнено не более половины подоболочки, наименьшей энергией обладает компонента мультиплета с

$$J = |L - S|,$$

в противном случае –  
компонента с

$$J = L + S$$

**Согласно первого правила Хунда следует, что для конфигурации  $np^2$  наименьшей энергией должен обладать P-терм (у него наибольшее S).**

При конфигурации  $np^2$  подболочка p заполнена только на 1/3, т.е. меньше чем на половину.

Согласно второго правила Хунда наименьшей энергией обладает мультиплет с наименьшим значением J, т.е. мультиплет

$${}^3P_0.$$

**Этот мультиплет является основным для конфигурации  $np^2$ .**

## 5.5 Уровни энергии и спектры атомов щелочных металлов.

Электронные оболочки атомов щелочных металлов

*Li, Na, K, Rb(рубидий), Cs(цезий), Fr(франций)*

имеют одинаковое строение – **вне заполненных оболочек находится один электрон в состоянии *ns*.**

*Основным термом является терм*

$${}^2S_{1/2} \left( ns, \ell = 0, s = \frac{1}{2} \right).$$

**Заполненные оболочки очень прочны, так как их строение такое же, как и у атомов благородных газов.**

**По этой причине спектры атомов щелочных металлов определяются переходами внешнего, наиболее слабо связанного электрона.**

**На больших расстояниях эффективное поле совпадает с кулоновским полем заряда  $e$ , т.к. электроны замкнутых оболочек экранируют поле ядра.**

**На малых расстояниях (вблизи ядра) экранировка не имеет места**

$$U(r) \rightarrow -\frac{e^2}{r}, r \rightarrow \infty;$$

$$U(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{r}, r \rightarrow 0.$$

Чем дальше от заполненных оболочек находится электрон, тем более водородноподобно поле, и при больших  $n, \ell$  можно ожидать, что система уровней близка к водородной.

Термы атомов щелочных металлов по аналогии с водородом принято описывать формулой

$$E_{nl} = -\frac{R_y}{n_*^2}, \quad R_y = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2},$$

где  $R_y$  - ридберовская единица энергии,

$n_*$  - эффективное квантовое число, которое подбирается так, что бы удовлетворять экспериментальным данным.

Сравнение с экспериментом показывает, что с хорошей точностью можно записать

$$n_* = n - \sigma_l,$$

где  $\sigma_l$  - поправка Ридберга, или квантовый дефект, не зависящий от  $n$ .

Наименьшее из значений  $n_*$  всегда больше единицы.

Например, для  $Na$ ,  $n_{*_{\min}} = 1,627$ .

Эффективные главные квантовые числа  $n_*$  для **Na**

<b>n</b>	$\ell$	$n_*$	$\sigma_\ell$
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>1,627</b>	<b>1,373</b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2,117</b>	<b>0,883</b>
<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2,989</b>	<b>0,011</b>
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>2,642</b>	<b>1,358</b>
<b>4</b>	<b>1</b>	<b>3,133</b>	<b>0,867</b>
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>3,987</b>	<b>0,013</b>

Решение уравнения Шредингера показывает, что энергетические уровни зависят не только от главного квантового числа  $n$ , но и зависят от орбитального квантового числа  $l$

$$E = E_{nl}.$$

При рассмотрении спектров щелочных элементов на первый взгляд трудно обнаружить спектральные закономерности.

**Трудности связаны с тем, что в видимой области спектра ряд серий накладываются друг на друга.**

Излучение происходит в результате перехода оптического электрона с одного энергетического уровня на другой.



Однако возможны только те переходы, которые разрешены правилами отбора:

$$\Delta n - \text{любое число,}$$
$$\Delta \ell = \pm 1.$$

Главное квантовое число может изменяться на любое значение, а орбитальное-лишь на единицу.

Это означает, что возможны переходы только между соседними по  $\ell$  уровнями:

между s и p- состояниями, между p и d- состояниями и т.д.

Основными являются следующие четыре серии:

# 1. Главная серия.

Ее частоты условно обозначают

$$\omega = 2s - mp \quad (m = 2, 3, 4, 5, \dots)$$

*Т.е. частота излучается в результате переходов электрона из состояний **mp** в состояние **2s**.*

Наибольшее число атомов, в соответствии с распределением Больцмана, находится в наинизшим энергетическом состоянии.  
У атома лития оптический электрон при этом занимает 2s состояние.

Ближайшее возбужденное состояние –  $2p$  состояние, в котором по распределению Больцмана находится большинство возбужденных атомов.

Поэтому следует ожидать, что линия излучения при переходе из  $2p$  состояния в  $2s$  состояние является наиболее интенсивной. Обычно линия излучения при переходе между первым возбужденным состоянием атома и основным является самой интенсивной. Поэтому она называется резонансной.

Главная серия названа так потому, что она наблюдается и при поглощении.

## **2. Первая побочная или диффузная.**

Частоты  
этой серии

$$\omega = 2p - md \quad (m = 3, 4, 5, \dots)$$

Серия называется диффузной потому, что ее линии несколько размыты.

## **3. Вторая побочная или резкая серия.**

Частоты  
этой серии

$$\omega = 2p - ms \quad (m = 3, 4, 5, \dots)$$

## **4. Фундаментальная.**

Частоты  
этой серии

$$\omega = 3d - mf \quad (m = 4, 5, \dots)$$

Она лежит в инфракрасной части спектра.  
Была названа за свое сходство с серией водорода.

Рассуждения велись для лития. Спектр остальных щелочных металлов имеет аналогичную структуру.

**Необходимо лишь определить какое состояние является основным.**

Например, для натрия основное состояние **3s**. Поэтому формула частот главной серии

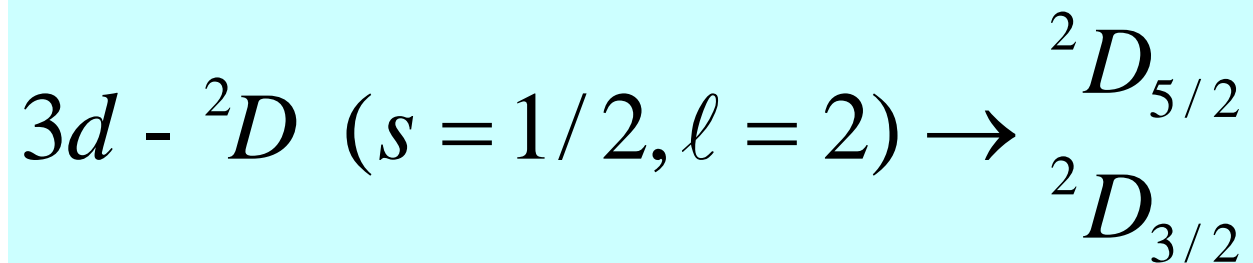
$$\omega = 3s - mp \quad (m = 3, 4, 5, \dots)$$

При анализе спектров щелочных металлов с помощью спектральных приборов высокой разрешающей силы обнаруживается, что каждая из линий излучения в действительности расщеплена на две линии, т.е. является **дублетом**.

## Расщепление имеет следующие закономерности:

1. у линии головной серии расщепление не является постоянным, а меняется от линии к линии,
2. у линии диффузной серии расщепление одинаково у всех линий.
3. у линий резкой серии расщепление также одинаково.

В данном случае мы рассматриваем межконфигурационные переходы:



$$3p - {}^2P \quad (s = 1/2, \ell = 1) \rightarrow \begin{matrix} {}^2P_{3/2} \\ {}^2P_{1/2} \end{matrix}$$

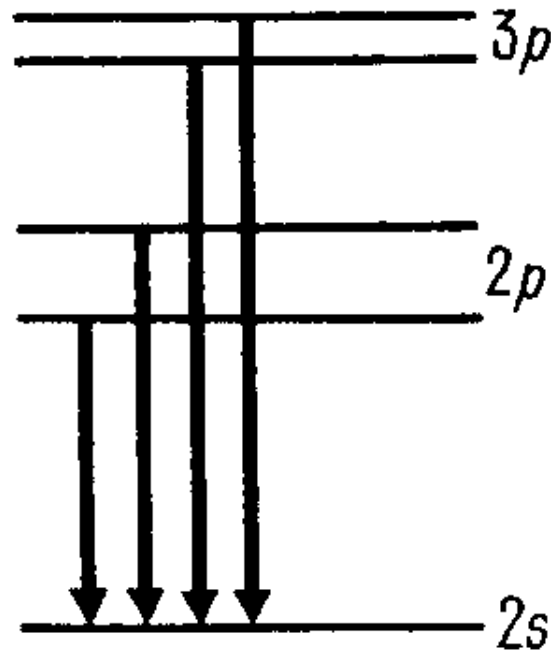
$$3s - {}^2S \quad (s = 1/2, \ell = 0) \rightarrow {}^2S_{1/2}$$

$$2p - {}^2P \quad (s = 1/2, \ell = 1) \rightarrow \begin{matrix} {}^2P_{3/2} \\ {}^2P_{1/2} \end{matrix}$$

$$2s - {}^2S \quad (s = 1/2, \ell = 0) \rightarrow {}^2S_{1/2}$$

Исследуем прежде всего **главную линию**.

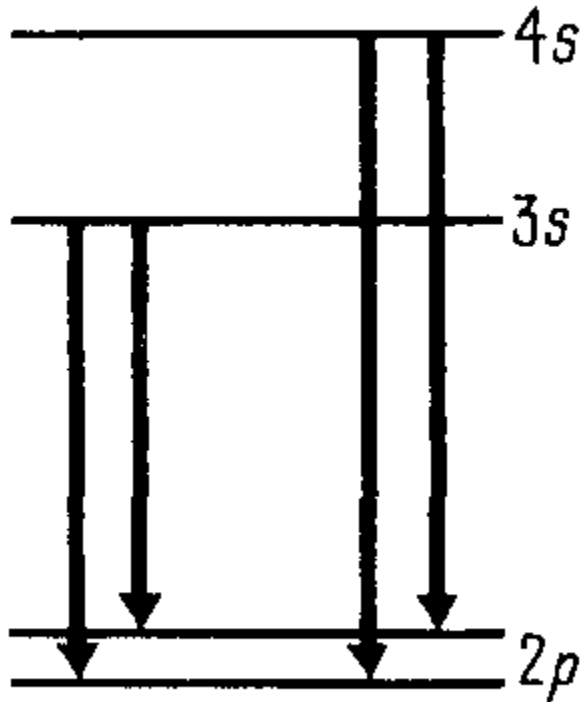
Очевидно, что переходы с близко расположенных друг к другу уровней  $p$  на один и тот же уровень  $s$



дают две близко расположенные линии излучения, т.е. **дублет**.

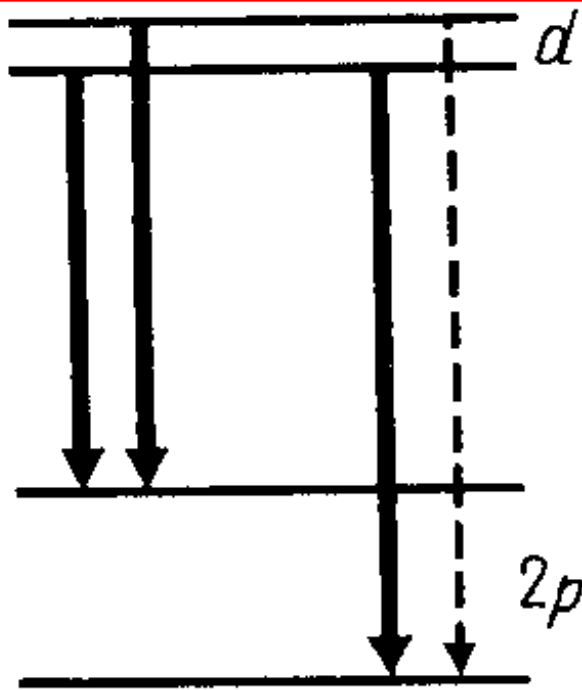
Расщепление различных уровней  $p$  различно, следовательно, **расщепление различных дублетов главной серии щелочных металлов различно**.





Рассмотрим резкую серию, которая получается в результате переходов с **3s** уровней на **2p** уровень.

В этом случае расщепление у линий серии одно и то же, поскольку у всех линий оно обуславливается расщеплением одного и того же уровня **2p**.



Диффузная серия  
получается в  
результате  
переходов с  $d$   
уровней на  $2p$   
уровень.

Расщепление уровней  $d$  много меньше, чем расщепление уровня  $2p$ .

Фактически при переходах с уровня  $d$  на уровень  $2p$  излучаются три линии, поскольку изображенный штриховой линией переход запрещен правилами отбора

Правило отбора по  $J$  разрешает переходы

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$3d - {}^2D \ (s = 1/2, \ell = 2) \rightarrow \begin{matrix} {}^2D_{5/2} \\ {}^2D_{3/2} \end{matrix}$$

$$2p - {}^2P \ (s = 1/2, \ell = 1) \rightarrow \begin{matrix} {}^2P_{3/2} \\ {}^2P_{1/2} \end{matrix}$$

Две линии, получающиеся при переходе с двух расщепленных уровней  $d$  на один и тот же уровень  $p$ , расположены близко друг к другу и практически сливаются.

Благодаря этому они воспринимаются как одна размытая линия.

**Расщепление же между парой линий и одиночной линией значительно. Поэтому все три линии воспринимаются как дублет из размытых линий, а вся серия названа диффузной.**

## **5.6 Рентгеновские спектры.**

**Рентгеновское излучение возникает при бомбардировке анода (ранее называвшийся также антикатодом) быстрыми электронами, ускоренными большой разностью потенциалов. Раскаленная металлическая нить испускает электроны, которые пройдя через сетку, попадают в ускоряющее поле между катодом и анодом.**

Из анода в результате удара в него электронов испускается рентгеновское излучение.

Обычно используются разности потенциалов порядка *100 кэВ*.

Рентгеновское излучение является электромагнитным длина волн которого заключена примерно между *10 и 0,001 нм*.

Имеется два вида рентгеновского излучения – *тормозное и характеристическое*.

*Тормозное излучение* обусловлено торможением электронов.

*Характеристическое излучение* вызвано возбуждением внутренних электронных оболочек атомов антикатода.

При не слишком больших энергиях бомбардирующих электронов наблюдается лишь **тормозное излучение**, обладающее сплошным спектром и не зависящее от материала антикатада.

Когда энергия бомбардирующих электронов становится достаточной для вырывания электронов из внутренних оболочек атома, на фоне тормозного излучения появляются резкие линии характеристического излучения.

**Частоты этих линий зависят от природы вещества, из которого изготовлен антикатод** (по этой причине излучение и называют характеристическим).

## **Различия между рентгеновскими спектрами и оптическими линейчатыми спектрами:**

- 1. Частота рентгеновского излучения в тысячи раз больше, чем частота оптического излучения. Поэтому энергия рентгеновского кванта в тысячи раз больше энергии оптического кванта.**
- 2. Рентгеновские спектры различных элементов имеют одинаковую структуру, структура оптических спектров различных элементов существенно различается.**
- 3. Рентгеновские спектры поглощения не похожи на рентгеновские спектры испускания.**

**Оптические спектры поглощения состоят из отдельных линий, совпадающих с линиями излучения главной серии соответствующего элемента.**

**Особенности рентгеновских спектров объясняются механизмом их испускания. Электрон, попадающий на материал анода, сталкиваясь с атомами анода, может выбивать электроны с одной из внутренних оболочек атома.**

**Следовательно, электроны более внешних оболочек могут переходить на освободившееся место. В результате этого испускается квант, который и является **квантом рентгеновского излучения.****



**Энергия электрона в кулоновском поле ядра с зарядом  $Ze$**

$$E_n = -\frac{R\hbar}{n^2} Z^2.$$

**Энергию электрона на одной из внутренних оболочек атома можно представить в виде**

$$E_n = -\frac{R\hbar}{n^2} (Z - a_n)^2,$$

**где  $a_n$  учитывает**

**экранировку поля внутренними электронами и возмущения со стороны других электронов.**

**При переходе электрона на освободившееся место на внутренней оболочке с внешней оболочки излучается квант, частота которого**

$$\omega = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{\hbar} = \frac{R}{n_1^2} \left( Z - a_{n_1} \right)^2 - \frac{R}{n_2^2} \left( Z - a_{n_2} \right)^2.$$

Поскольку внутренние оболочки атомов имеют одинаковое строение, поправки  $a_n$  в формуле для данного  $n$ , т.е. для данной оболочки должны быть одинаковыми.

Поэтому все тяжелые атомы должны иметь одинаково построенные рентгеновские спектры, лишь у более тяжелых атомов спектр смещается в сторону больших частот.

Общий вид рентгеновского терма может быть представлен в виде

$$T(n) = \frac{R(Z - a)^2}{n^2}$$

Тогда

$$\sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{1}{n}(Z - a).$$

**закон Мозли:**

**корни квадратные из рентгеновских термов зависят линейно от зарядового числа  $Z$  элементов.**

Если выбит электрон из К-оболочки ( $n=1$ ), то при переходе электронов на освободившееся место с других оболочек излучается рентгеновская К-серия.

Если освободится место в L-оболочке ( $n=2$ ) излучается L-серия.

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>обознач.</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>Q</b>
<b>оболочки</b>							

Следует заметить, что у замкнутой оболочки **полный орбитальный момент  $L_L$ ,**  
**полный спиновый момент  $L_S$  и полный**  
**механический момент  $L_J$  равны нулю.**

Если из этой оболочки удален электрон с орбитальным моментом  $L_\ell$ , спиновым моментом  $L_s$  и полным механическим моментом  $L_j$ ,

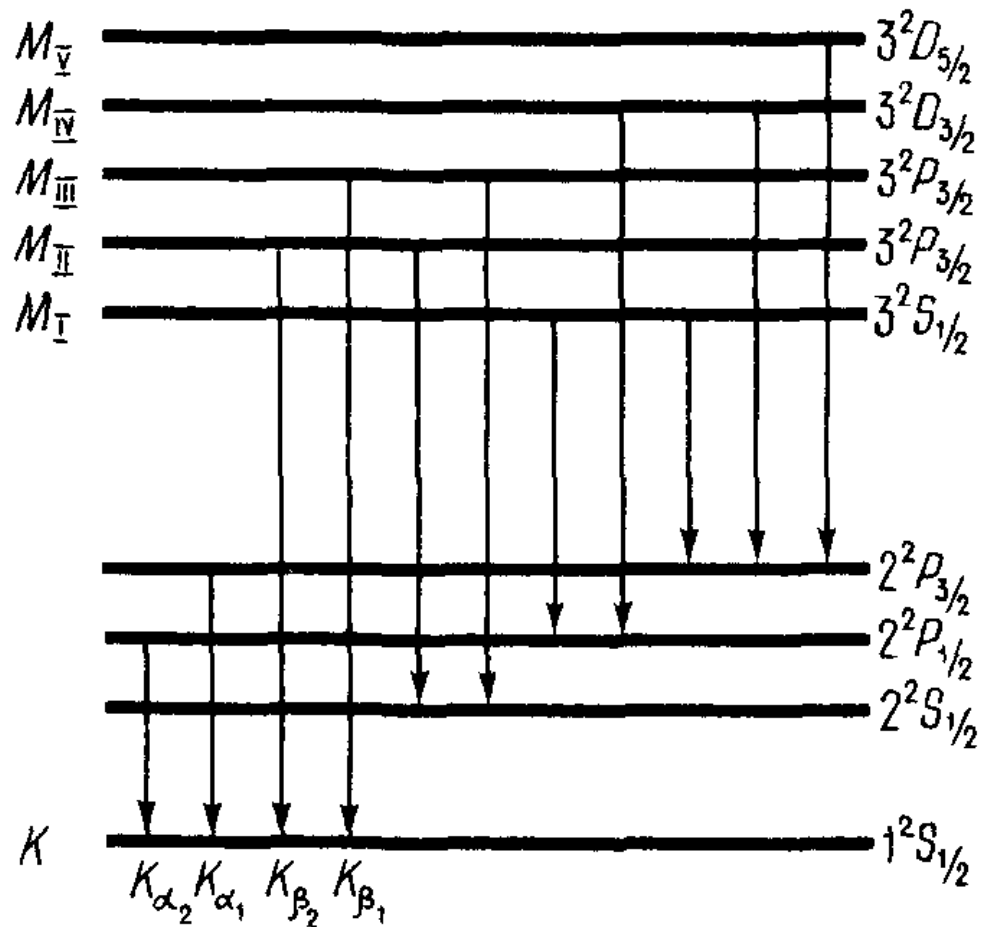
то оставшаяся конфигурация будет обладать полным орбитальным, спиновым и механическим моментами, численно равными соответствующим моментам удаленного электрона.

Поэтому энергетические состояния замкнутой оболочки без одного электрона имеют такую же мультиплетность, как и энергетические состояния одного электрона.

Термы одного электрона **дублетны**. Поэтому и рентгеновские термы **дублетны**. Рентгеновские спектры подчиняются обычным правилам отбора:

$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$



## ***5.7 Атомы и молекулы во внешних полях. Эффект Зеемана.***

Когда атом помещен в магнитное поле, его полная энергия складывается из двух частей: **из внутренней энергии атома и из энергии взаимодействия магнитного момента атома с магнитным полем.**

**Энергия взаимодействия определяется индукцией магнитного поля и модулем магнитного момента.**

**Если магнитное поле не очень велико, то спин-орбитальное взаимодействие сильнее, чем взаимодействие орбитального магнитного момента и спинового магнитного момента в отдельности с внешним магнитным полем.**

**В этом случае с магнитным полем взаимодействует полный магнитный момент как целое.**

**Полный магнитный момент атома в этом случае прецессирует вокруг направления индукции магнитного поля.**



**Если же индукция магнитного поля очень велика, то связь между спиновым и орбитальным моментами разрывается.**

**Это явление называется эффектом Пашена-Бака.**

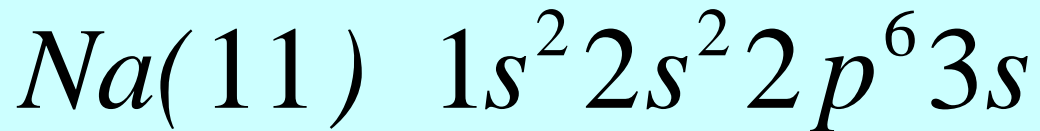
**Рассмотрим случай не очень сильных магнитных полей.**

**Если квантовое число полного момента атома  $J$ , то число возможных ориентаций магнитного момента относительно магнитного поля  $2J+1$ . Каждой ориентации соответствует своя энергия взаимодействия.**

Следовательно, энергетический уровень атома в состоянии с полным моментом  $J$  при помещении атома в магнитное поле расщепляется на  $2J+1$  подуровень. В слабом магнитном поле энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем меньше энергии спин-орбитального взаимодействия, поэтому расщепления энергетического уровня на  $2J+1$  подуровень имеет меньшую величину, чем естественное мультиплетное расщепление уровней, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием.

## Пример.

Рассмотрим расщепление уровней атома  $Na$ , переходы между которыми приводят к излучению **главной серии**



$$\omega = 3s - mp \quad (m = 3, 4, 5, \dots)$$

Множитель Ланде (гиромагнитное отношение для полного магнитного и механического моментов атома)

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$3s - ^2S - \text{терм } (s = 1/2, \ell = 0) \rightarrow ^2S_{1/2}$

$$g_{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 0(0 + 1)}{2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} =$$

$$= 1 + \frac{\frac{3}{4} + \frac{3}{4}}{\frac{3}{2}} = 1 + 1 = 2$$

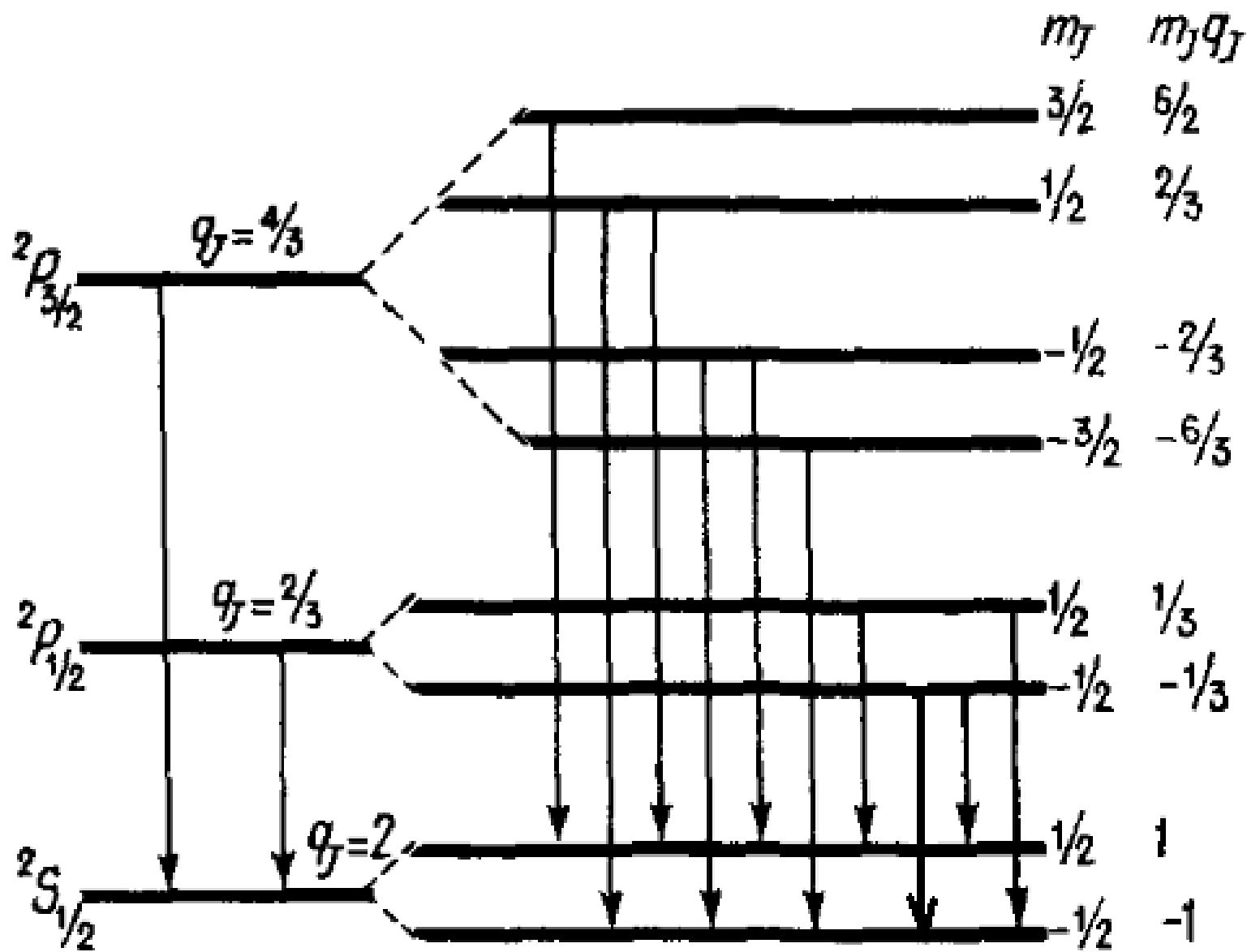
$3p - {}^2P - \text{терм } (s = 1/2, \ell = 1) \rightarrow {}^2P_{3/2}$   
 ${}^2P_{1/2}$

$$g_{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1)}{2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} =$$

$$= 1 + \frac{\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - 2}{\frac{3}{2}} = 1 + \frac{-\frac{2}{4}}{\frac{3}{2}} = 1 - \frac{4}{12} = \frac{8}{12} = \frac{2}{3}$$

$$g_{\frac{3}{2}} = 1 + \frac{\frac{3}{2} \binom{\frac{3}{2} + 1}{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2} \binom{\frac{1}{2} + 1}{\frac{1}{2}} - 1(1+1)}{2 \frac{3}{2} \binom{\frac{3}{2} + 1}{\frac{3}{2}}} =$$

$$= 1 + \frac{\frac{15}{4} + \frac{3}{4} - 2}{\frac{15}{2}} = 1 + \frac{\frac{10}{4}}{\frac{15}{2}} = 1 + \frac{20}{60} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$$



В магнитном поле уровень  ${}^2P_{3/2}$   
расщепляется на четыре подуровня

$$(m_J = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2),$$

энергетические уровни  ${}^2P_{1/2}$  и  ${}^2S_{1/2}$

расщепляются на два подуровня каждый

$$(m_J = 1/2, -1/2)$$

В связи с этим усложняется и спектр излучения атома.

Для переходов должны выполняться следующие правила отбора



$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

( $J = 0$  не комбинирует с  $J = 0$ ),

$$\Delta m_J = 0, \pm 1,$$

( комбинация  $m_J = 0$  и  $m_J = 0$

*запрещена для  $\Delta J = 0$ ),*

$$\Delta S = 0.$$

Всего возможно 10 различных переходов.

Каждый из них приводит к излучению отдельной линии в спектре излучения.

Таким образом, при помещении атома натрия в магнитное поле каждый дублет главной линии натрия расщепится на 10 линий.

*Явление расщепления линий спектра излучения при помещении атома в слабое магнитное поле называется **аномальным** или **сложным эффектом Зеемана**.*

Полная энергия атома во внешнем магнитном поле

$$E = E^{(0)} - \vec{\mu}_J \vec{B} = E^{(0)} - \mu_{J_z} B,$$

где  $E^{(0)}$  - внутренняя энергия атома,

$$-\vec{\mu}_J \vec{B}$$

-энергия взаимодействия полного магнитного момента атома с магнитным полем.

При переходе атома из одного энергетического состояния в другое излучается квант с энергией

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{12} &= E_2 - E_1 = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} - (\mu_{J_{2Z}} - \mu_{J_{1Z}})B = \\ &= \hbar\omega - (\mu_{J_{2Z}} - \mu_{J_{1Z}})B, \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\hbar\omega = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$$

энергия кванта излученного при

соответствующем переходе в отсутствие внешнего магнитного поля.

Учитывая, что

$$\vec{\mu}_L = \mu_B \vec{L}; \quad \vec{\mu}_S = 2\mu_B \vec{S};$$

$$\vec{\mu}_J = g\mu_B \vec{J},$$

получим

$$\vec{\mu}_J \vec{B} = \mu_{J_z} B = g\mu_B J_z B.$$

Введем обозначения

$$J_z = m_J,$$

учитывая, что

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad \omega_L = \frac{eB}{2m} - \text{ларморова частота}$$

запишем

$$\mu_{J_z} B = g\mu_B m_J B = g\omega_L \hbar m_J.$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

-множитель  
Ланде

Выражение (5.3) примет вид

$$\omega_{12} = \omega - \omega_L (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1}), \quad (5.4)$$

где  $m_{J_2} - m_{J_1} = 0, \pm 1$  (в соответствии с правилами отбора).

Тогда разность между частотой линий, излученной в отсутствие магнитного поля, и частотой, соответствующей линии при наличии магнитного поля

$$\Delta\omega = \omega_{12} - \omega = \omega_L (g_1 m_{J_1} - g_2 m_{J_2}), \quad (5.5)$$



причем  $g_1 m_{J_1} - g_2 m_{J_2}$  рациональная дробь.

Для дублета главной серии натрия, справа на рис. указано значение  $g_J m_J$

для каждого уровня натрия в магнитном поле.

Вычислив разности этих величин для разрешенных переходов, получаем

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_L} = \frac{5}{3}, \frac{4}{3}, \frac{3}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{3}{3}, -\frac{4}{3}, -\frac{5}{3}.$$

Характерным для сложного эффекта Зеемана является расщепление линий в магнитном на большое число компонент.

Сложный эффект Зеемана наблюдается в не очень сильном магнитном поле.

## 5.8 Простой эффект Зеемана.

Предположим, что полный спиновый момент атома равен нулю:  $S = 0$ .

В этом случае  $J = L, g_J = g_L = 1$ .

И формула (5.5), с учетом  $m_{J_2} - m_{J_1} = 0, \pm 1$

примет вид

$$\Delta\omega = \omega_L (g_1 m_{J_1} - g_2 m_{J_2}) = \omega_L \begin{pmatrix} +1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{cases} +\omega_L \\ 0 \\ -\omega_L \end{cases} .$$

Т.е. каждая линия излучения расщепляется на три.

Такого рода расщепление линий называется **нормальным или простым эффектом Зеемана**.

Он наблюдается у атомов, полный спин которых равен нулю.



## **5.9 Эффект Пашена-Бака.**

**Если индукция магнитного поля достаточно велика, то энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем становится больше спин-орбитального взаимодействия, благодаря чему связь между орбитальным и спиновым моментами разрывается.**

**Спиновый магнитный момент и орбитальный магнитный момент атома начинают самостоятельно взаимодействовать с магнитным полем.**

**Явление разрыва спин-орбитальной связи в сильном магнитном поле называется эффектом Пашена-Бака.**

**Энергия взаимодействия атома с магнитным полем равна сумме энергий взаимодействия орбитального и спинового магнитных моментов с магнитным полем**

$$E = E^{(0)} - \vec{\mu}_L \vec{B} - \vec{\mu}_S \vec{B}.$$

**Расщепление энергетических уровней в результате взаимодействия с магнитным полем в данном случае больше естественного мультиплетного расщепления.**

**Рассмотрим расщепление в сильном магнитном поле уровней *S* и *P* атома натрия.**

**Из-за разрыва спин-орбитальной связи нельзя говорить о полном моменте атома.**

Орбитальный момент атома при  $L=1$  может тремя способами ( $m_L=-1,0,1$ ) ориентироваться относительно индукции магнитного поля.

Это дает три энергии взаимодействия с магнитным полем и приводит к расщеплению уровня P на три подуровня.

При каждой ориентировке орбитального магнитного момента спиновый магнитный момент может независимо ориентироваться двумя способами.

Поэтому каждый из трех орбитальных подуровней расщепляется на два спиновых подуровня.

Уровень  $^2P$  в сильном магнитном поле расщепляется на шесть подуровней.

Уровень  ${}^2S$  ( $L=0$ ) расщепляется лишь вследствие ориентировки спинового магнитного момента на два подуровня.

Пользуясь правилами отбора

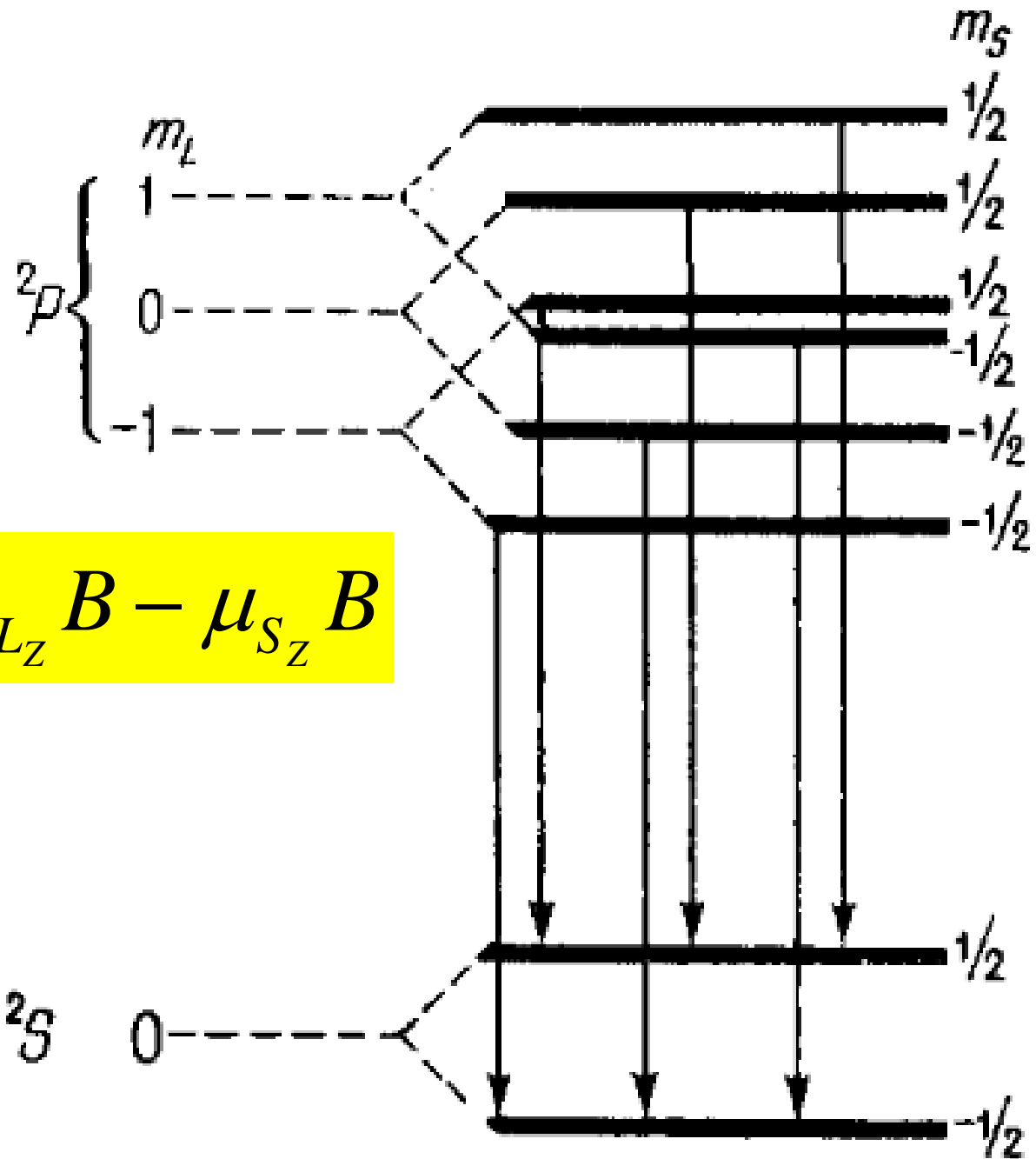
$$\Delta L = \pm 1,$$

$$\Delta S = 0$$

можно найти разрешенные переходы.

**Всего излучается шесть линий.**

Поскольку расщепление, обусловленное ориентировкой спина во внешнем магнитном поле, в P-состоянии и в S-состоянии одно и то же, эти шесть линий попарно сливаются **в три** и в спектре излучения наблюдается **триплет.**



$$E = E^{(0)} - \mu_{Lz} B - \mu_{S_z} B$$

$$\hbar\omega_{12} = \hbar\omega - (\mu_{L_{2Z}} - \mu_{L_{1Z}})B - (\mu_{S_{2Z}} - \mu_{S_{1Z}})B.$$

**Учитывая, что**

$$\mu_{L_Z} B = \hbar\omega_L m_L$$

**и**

$$\mu_{S_Z} B = 2\hbar\omega_L m_S$$

**и принимая во внимание правила отбора**

$$\Delta m_L = 0, \pm 1, \Delta m_S = 0$$

**получим**

$$\Delta\omega = \omega_{12} - \omega = \omega_L \begin{pmatrix} +1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{cases} +\omega_L \\ 0 \\ -\omega_L \end{cases} \quad (5.6)$$

т.е. расщепление линий равно нормальному зеемановскому расщеплению.

Эффект Пашена-Бака есть превращение сложного эффекта Зеемана в простой в сильных магнитных полях.

## **5.9 Эффект Штарка**

Если поместить атом во внешнее однородное электрическое поле, то уровни энергии будут расщепляться.

Это явление называется **эффектом Штарка**.  
В качестве примера выберем атом водорода.

Для атома водорода известны уровни энергии

$$E_n^0 = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad Z = 1.$$

Основной уровень с главным квантовым числом  $n=1$  имеет степень вырождения два, обусловленную разными проекциями спина и в электрическом поле не расщепляется, т.к. **электрическое поле не воздействует на спиновые переменные.**

В связи с этим будем рассматривать уровень с  $n=2$ .

Первое возбужденное состояние атома водорода  $n=2$  четырехкратно вырождено



$$\begin{aligned}\psi_1 &= R_{20}Y_{00}; & \psi_2 &= R_{21}Y_{1-1}; \\ \psi_3 &= R_{21}Y_{10}; & \psi_4 &= R_{21}Y_{11}\end{aligned}$$

Чтобы найти действие электрического поля на этот уровень энергии надо решить уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.7)$$

Пусть напряженность э.п.  $\mathcal{E}$ .

Ось Z направим по напряженности э.п. и введем сферическую систему координат

$(r, \theta, \varphi)$  с началом в центре атома.

# Потенциальная энергия электрона во внешнем э.п.

$$U = -\vec{p} \vec{\varepsilon} = -q \varepsilon z = e_0 \varepsilon r \cos \theta.$$

Тогда  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V},$

где  $\hat{H}_0$  гамильтониан атома водорода без внешнего поля,

$\hat{V}$  - оператор возмущения, т.е. это дополнительная энергия атома водорода во внешнем поле

$$\hat{V} = e_0 \varepsilon r \cos \theta.$$

Далее надо решить уравнение

$$(\hat{H}^0 + \hat{V})\psi = E\psi$$

т.е. найти собственную функцию и собственное значение уравнения,

которые при  $\hat{V} = 0$  переходят в

собственную функцию и собственные значения невозмущенного уравнения

$$\hat{H}^0 \psi_i = E_i^0 \psi_i$$

Разложим искомую волновую функцию по собственным функциям невозмущенного уравнения

$$\psi = \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i$$

Чтобы найти коэффициенты разложения подставим  $\psi$  в уравнение Шредингера

$$\hat{H}^0 \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i + \hat{V} \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i = E \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i$$

Учитывая, что  
получим

$$\sum_{i=1}^4 c_i \hat{H}^0 \psi_i = \sum_{i=1}^4 c_i E_2^0 \psi_i$$

$$\sum_{i=1}^4 c_i E_2^0 \psi_i + \hat{V} \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i = E \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i$$

$$\sum_{i=1}^4 c_i (E_2^0 - E) \psi_i + \sum_{i=1}^4 c_i \hat{V} \psi_i = 0$$

**Введем обозначения**

$$E_2^0 - E = -E' \quad \text{или} \quad E = E_2^0 + E'$$

$$-\sum_{i=1}^4 c_i E' \psi_i + \sum_{i=1}^4 c_i \hat{V} \psi_i = 0$$

**Умножим слева на функцию  $\psi_j^*$   
из этого набора и вычислим интеграл по  
всему пространству**

$$-\sum_{i=1}^4 c_i E' \int \psi_j^* \psi_i dV + \sum_{i=1}^4 c_i \int \psi_j^* \hat{V} \psi_i dV = 0$$

**Т.к. функции  
ортонормированы**

$$\int \psi_j^* \psi_i dV = \delta_{ji}$$

$$\int \psi_j^* \hat{V} \psi_i dV = V_{ji}$$

**матричные  
элементы**

**оператора возмущения, вычисленные с  
помощью невозмущенных функций**

$$-\sum_{i=1}^4 c_i E' \delta_{ji} + \sum_{i=1}^4 c_i V_{ji} = 0$$

$$\sum_{i=1}^4 c_i (V_{ji} - E' \delta_{ji}) = 0 \quad j = 1, 2, 3, 4$$

$$\begin{cases} c_1(V_{11} - E') + c_2V_{12} + c_3V_{13} + c_4V_{14} = 0 \\ c_1V_{21} + c_2(V_{22} - E') + c_3V_{23} + c_4V_{24} = 0 \\ c_1V_{31} + c_2V_{32} + c_3(V_{33} - E') + c_4V_{34} = 0 \\ c_1V_{41} + c_2V_{42} + c_3V_{43} + c_4(V_{44} - E') = 0 \end{cases}$$

**Система имеет не нулевое решение, если определитель равен нулю**

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E' & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{21} & V_{22} - E' & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} - E' & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & V_{44} - E' \end{vmatrix} = 0$$

Далее рассчитывают матричные элементы

$$V_{11} = \int \psi_1^* \hat{V} \psi_1 dV = 0 \quad (\text{т.к. } \hat{V} = e_0 \varepsilon z$$

**z-функция не четная,  $|\psi|^2$  -четная).**



Таким образом

$$V_{22}, V_{33}, V_{44} = 0$$

$$\begin{aligned} V_{12} &= \int \psi_1^* \hat{V} \psi_2 dV = \\ &= \int \psi_1^* (e_0 \varepsilon r \cos \theta) \psi_2 dV = 0 \end{aligned}$$

Действительно

$$\psi_1 = R_{10} Y_{00}, \quad \psi_2 = R_{21} Y_{1-1}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$V_{12} = e_0 \varepsilon \int_0^{\infty} R_{10}^* R_{10} r^3 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{00}^* Y_{1-1} \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi &= \int_0^{2\pi} (\cos \varphi - i \sin \varphi) d\varphi = \\ &= \sin \varphi \Big|_0^{2\pi} + i \cos \varphi \Big|_0^{2\pi} = 0 \end{aligned}$$

$$V_{13} = \int \psi_1^* \hat{V} \psi_3 dV = \int_V R_{20}^* Y_{00}^* \hat{V} R_{21} Y_{10} dV = -3e \varepsilon a_0$$

$a_0$  – радиус Бора

$$V_{13} = V_{31}, V_{14} = V_{41} = 0$$

С учетом значений для оператора возмущения получим

$$V = \begin{vmatrix} -E' & 0 & -3e\epsilon a_0 & 0 \\ 0 & -E' & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & 0 & -E' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E' \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} -E' & 0 & -3e\epsilon a_0 \\ -E' & 0 & -E' \\ -3e\epsilon a_0 & 0 & -E' \end{vmatrix} = 0$$

$$E'^2 \begin{vmatrix} -E' & -3e\epsilon a_0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E' \end{vmatrix} = 0$$

$$E'^2 (E'^2 - 9e^2 \epsilon^2 a_0^2) = 0$$

$$E'_{12} = 0; E'_3 = 3e_0 \epsilon a_0; E'_4 = -3e_0 \epsilon a_0$$

Учитывая

$$E_2^0 - E = -E' \quad \text{или} \quad E = E_2^0 + E'$$

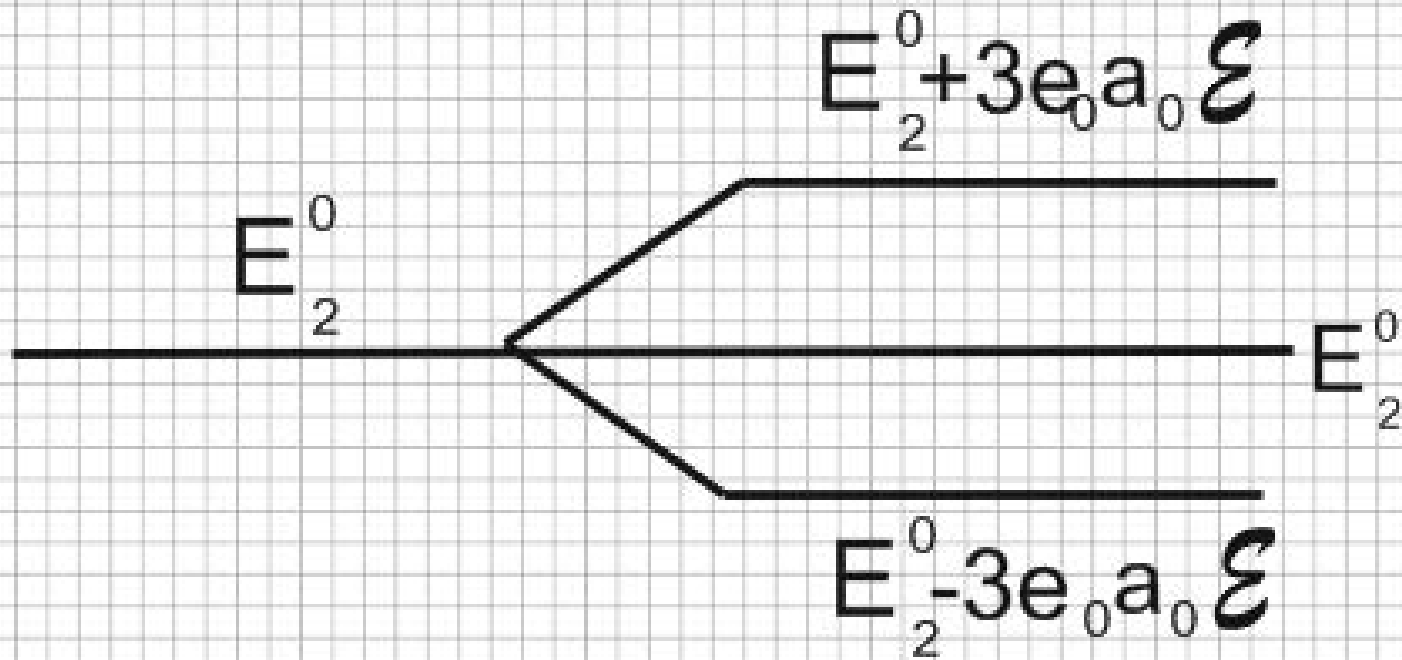
получим

$$E_{2(1,2)} = E_2^0,$$

$$E_{2(3)} = E_2^0 + 3e_0 a_0 \varepsilon,$$

$$E_{2(4)} = E_2^0 - 3e_0 a_0 \varepsilon$$

Таким образом,  
уровень  $n=2$  в  
атоме водорода  
расщепляется на  
три.



$$\mathcal{E} = 0$$

$$\mathcal{E} \neq 0$$

Поэтому при переходе атома на уровень  $n=1$  в спектре излучения **вместо одной линии должны наблюдаться три, расположенные очень близко друг от друга.**

**Но вырождение снято не полностью, не все корни получились различными.**