

# Атомная физика

Лекция 12

проф. Попов Александр Михайлович

# Многоэлектронные атомы

## Одночастичные состояния и атомные оболочки

Электронное состояние	$n, \ell, m_\ell, m_s$	Не может быть повторяющихся наборов квантовых чисел			
гл. кв. число	1	2	3	4	
оболочки	$K$	$L$	$M$	$N$	
подоболочки	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$	
число мест	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14	

*Атомная оболочка* (слой) - совокупность электронов с одинаковым значением главного квантового числа. Число мест  $2n^2$

*Атомная подоболочка* - совокупность электронов в атоме с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел. Число мест  $2(2\ell + 1)$

*Эквивалентные электроны* – электроны, находящиеся в одной и той же подоболочке

*Электронная конфигурация* – распределение по оболочкам и подоболочкам  $n\ell^k$

# Иерархия взаимодействий в многоэлектронном атоме

Взаимодействие с ядром – межэлектронное взаимодействие – спин-орбитальное взаимодействие  
конфигурация - терм - состояние

$$V_{LS} \ll V_{ee}$$

$LS$  - СВЯЗЬ

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Обозначение в приближении  $LS$  связи  $^{2S+1}L_J$ : например,  $1s3d$  ( $^1D_2, ^3D_{1,2,3}$ )

Число состояний в терме – число компонент тонкой структуры – число возможных значений квантового числа  $J$ . Это  $\min(2S + 1, 2L + 1)$

Взаимодействие с ядром – спин-орбитальное взаимодействие - межэлектронное взаимодействие  
конфигурация - терм - состояние

$$V_{\ell s} > V_{ee}$$

$jj$  - СВЯЗЬ

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i \quad \vec{J} = \sum \vec{j}_i$$

# Очередность заполнения атомных оболочек

## Правило Маделунга

- 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

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

Причина заполнения подоболочек по правилу  $n + \ell$

## Атомные оболочки и периодический закон Менделеева:

$Z = 3, 11, 19, 37, 55$  – щелочные металлы (*Li, Na, K, Rb, Cs*) (+1 электрон)

$Z = 2, 10, 18, 36, 54$  – инертные газы (полностью заполненные подоболочки)

$Z = 9, 17, 35, 53$  – галогены (*F, Cl, Br, I*) (-1 электрон)

Схожесть  
химических свойств

# Термы конфигурации двух (не)эквивалентных электронов

Случай неэквивалентных электронов  $np\ n'p$

$^1S, ^1P, ^1D,$   
 $^3S, ^3P, ^3D.$

состояния

$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2,$   
 $^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}.$

Всего 6 термов и  
10 состояний

Случай эквивалентных электронов  $np^2$

$L + S$  - четно  
 $^1S, \quad ^1D,$   
 $\quad \quad \quad ^3P$

$^1S_0, ^1D_2, ^3P_{0,1,2}.$

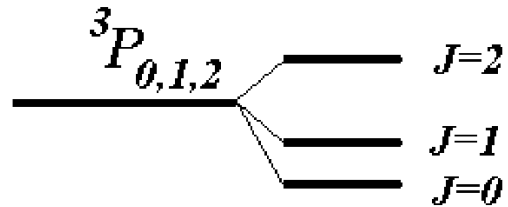
Всего 3 терма и  
5 состояний

Если  $L \geq S$ , мультиплетность  $2S + 1$  указывает число компонент терма

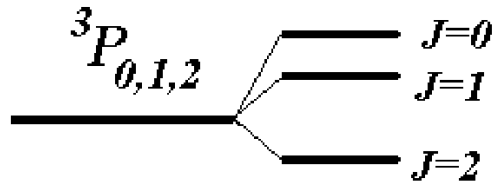
Важно: задав конфигурацию и терм в ней, мы задали волновую функцию системы с определенными свойствами пространственной симметрии

# Тонкая структура терма. Правило интервалов Ланде

Нормальный мультиплет



Обращенный мультиплет



Оператор спин-орбитального взаимодействия

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

Поправка к энергии  $E_J = \frac{A}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$

Правило интервалов Ланде  $\delta E_J = E_J - E_{J-1} = AJ$

Нормальный мультиплет ( $A > 0$ ), обращенный мультиплет ( $A < 0$ )

$$(E_2 - E_1)/(E_1 - E_0) = 2/1$$

# Основные термы атомов. Правила Хунда

## 0) Принцип Паули

### Правила Хунда

- 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.
- 3) *Правило Ланде* (его иногда включают в правила Хунда): если атомная подоболочка заполнена менее чем наполовину, то 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)

# Основные термы и основные состояния атомов

Атом	основной терм	состояние
<i>Атом гелия <math>1s^2</math></i>	$^1S$	$^1S_0$
<i>Атом лития, конфигурация <math>1s^2 2s</math></i>	$^2S$	$^2S_{1/2}$ $2s_{1/2}$
<i>Атом бериллия <math>1s^2 2s^2</math></i>	$^1S$	$^1S_0$
<i>Атом бора, конфигурация <math>1s^2 2s^2 2p</math></i>	$^2P$	$^2P_{1/2}$
<i>Атом углерода, конфигурация <math>1s^2 2s^2 2p^2</math></i>	$^3P$	$^3P_0$
<i>Атом азота, конфигурация <math>1s^2 2s^2 2p^3</math></i>	$^4S$	$^4S_{3/2}$
<i>Атом кислорода, конфигурация <math>1s^2 2s^2 2p^4</math></i>	$^3P$	$^3P_2$
<i>Атом фтора, конфигурация <math>1s^2 2s^2 2p^5</math></i>	$^2P$	$^2P_{3/2}$
<i>Атом неона <math>1s^2 2s^2 2p^6</math></i>	$^1S$	$^1S_0$



# Сверхтонкая структура спектра многоэлектронных атомов

$$\delta E \sim \frac{\mu_B \mu_N}{a_0^3} \sim \frac{m}{m_p} \alpha^2 Ry \sim 10^{-6} \text{ эВ}$$

оператор взаимодействия, приводящего к возникновению сверхтонкого расщепления,

$$\hat{V}_H = B(\hat{J}\hat{I})$$

Оператор полного момента атома  $\hat{F} = \hat{J} + \hat{I}$

$$\hat{V}_H = \frac{B}{2}(\hat{F}^2 - \hat{J}^2 - \hat{I}^2)$$

Поправка к энергии  $E_F = \frac{B}{2}(F(F+1) - J(J+1) - I(I+1))$

Правило интервалов Ланде для сверхтонкой структуры  $\delta E_F = E_F - E_{F-1} = BF \quad B > 0$

Еще одна причина смещения уровней – квадрупольный момент ядра

**Сверхтонкая структура – причина изотопического сдвига**

## Задача

Изотопы иода  $^{128}\text{I}$  и  $^{127}\text{I}$  (стабилен) имеют спины ядра  $7/2$  и  $1$  соответственно. Как устроена тонкая и сверхтонкая структура основного терма этих атомов?

# Задача

Изотопы иода  $^{128}\text{I}$  и  $^{127}\text{I}$  (стабилен) имеют спины ядра  $7/2$  и  $1$  соответственно. Как устроена тонкая и сверхтонкая структура основного терма этих атомов?

Иод галоген (конфигурация  $5p^5$ ) – основной терм  $^2P$  - дублет состояний  $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$ . Это и есть тонкая структура основного терма.

Изотоп  $^{128}\text{I} : I = \frac{7}{2}, J = \frac{3}{2} \rightarrow F = 2, 3, 4, 5$  (4 компоненты);  $I = \frac{7}{2}, J = \frac{1}{2} \rightarrow F = 3, 4$  (2 компоненты)

Изотоп  $^{127}\text{I} : I = 1, J = \frac{3}{2} \rightarrow F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  (3 компоненты);  $I = 1, J = \frac{1}{2} \rightarrow F = 1/2, 3/2$  (2 компоненты)

$$E_J = \frac{A}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad E_{J=3/2} = -\frac{|A|}{2}\left(\frac{3*5}{4} - 1*2 - \frac{1*3}{4}\right) = -|A|/2, \quad E_{J=1/2} = -\frac{|A|}{2}\left(\frac{1*3}{4} - 1*2 - \frac{1*3}{4}\right) = |A|$$

$$E_F = \frac{B}{2}(F(F+1) - J(J+1) - I(I+1))$$