

# 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

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i$$

# 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  $pr\ n'p$

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

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  $pr^2$

$L + S$  - четно

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

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

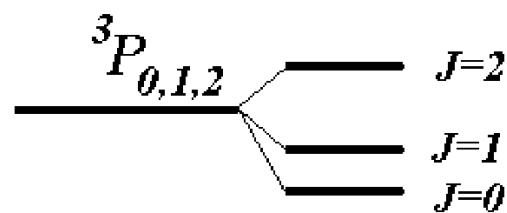
Всего 3 терма и  
5 состояний

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

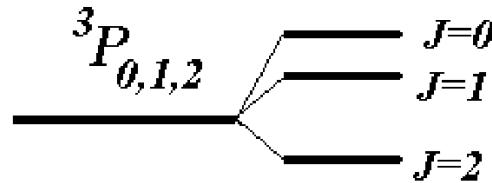
Важно: задав конфигурацию и терм в ней, мы задали волновую функцию системы с определенными свойствами пространственной симметрии

# Тонкая структура терма. Правило интервалов Ланде

Нормальный мультиплет



Обращенный мультиплет



Оператор спин-орбитального взаимодействия

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

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

# 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,

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

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

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

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

## Задача

Изотопы иода  $^{128}I$  и  $^{127}I$  (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  $^{128}I : I = \frac{7}{2}, J = \frac{3}{2} \rightarrow F = 2, 3, 4, 5$  (4 компоненты);  $I = \frac{7}{2}, J = \frac{1}{2} \rightarrow F = 3, 4$  (2 компоненты)

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

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

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