

# КВАНТОВАЯ И ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

РАЗДЕЛ

АТОМ.

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ.

СПИН – ОРБИТАЛЬНАЯ СВЯЗЬ


*Абрик Ибрагимович Валишев, к.ф. - м.н., профессор*

*? Марлен Еновкович Топчиян, д.ф. - м.н., профессор*

# ЛЕКЦИЯ 17.

## СПИН – ОРБИТАЛЬНАЯ СВЯЗЬ.

*А.И. Валишев*



# МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОЭЛЕКТРОННОМ АТОМЕ.

# Виды взаимодействий

## Виды взаимодействий в многоэлектронном атоме

Помимо кулоновского взаимодействия электронов с ядром имеется:

1. Кулоновское межэлектронное взаимодействие.
2. Магнитное взаимодействие электронных токов

Экспериментальные данные: определяющим является электростатическое взаимодействие.

Вырождение в кулоновском центральном поле  $1/r$  снимается учетом межэлектронного взаимодействия



# МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ.

# Метод самосогласованного поля. МССП

**Попарное взаимодействие электронов учитывается как эффективное взаимодействие единственного электрона с осредненным центральным кулоновским полем остальных  $Z-1$  электронов**

$$\hat{H}_{\text{ССП}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{r_{ik}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N V_{ik}$$

Энергия основного состояния:

из условия минимума вариации функционала

$$\delta \langle \psi^* | \hat{H}_{\text{ССП}} | \psi \rangle = 0$$

# Метод самосогласованного поля. МССП

**В отсутствии межэлектронного взаимодействия:**

**$\hat{h}$  – одноэлектронный потенциал  $i$  – го состояния.  
 $\psi$  - многоэлектронная ВФ (волновая функция Хартри)**

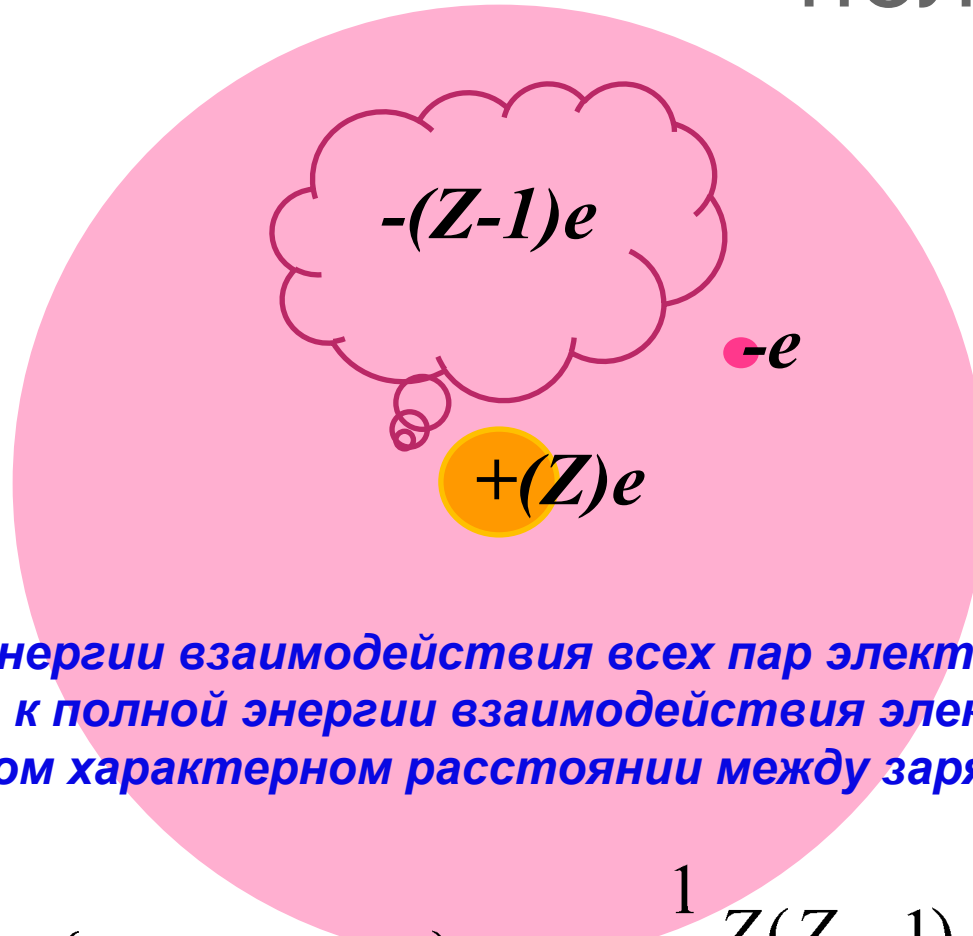
$$\hat{h}_i^0 = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$\psi = \psi_a = \sum_{\alpha} (-1)^{\alpha} \varphi_{k1}(r_1) \cdot \varphi_{k2}(r_2) \boxtimes \varphi_{kN}(r_N)$$

**Результат.**

- 1. Потенциал самосогласованного поля сферически симметричный потенциал  $V(r)$**
- 2.  $V(r < a) \sim -Ze^2/r$ , на малых расстояниях  
 $V(r \gg a) \sim -e^2/r$  – на больших**

# Метод самосогласованного поля. МССП



*Отношение энергии взаимодействия всех пар электронов (всего пар  $Z(Z-1)/2$  штук) к полной энергии взаимодействия электронов с ядром при одинаковом характерном расстоянии между зарядами:*

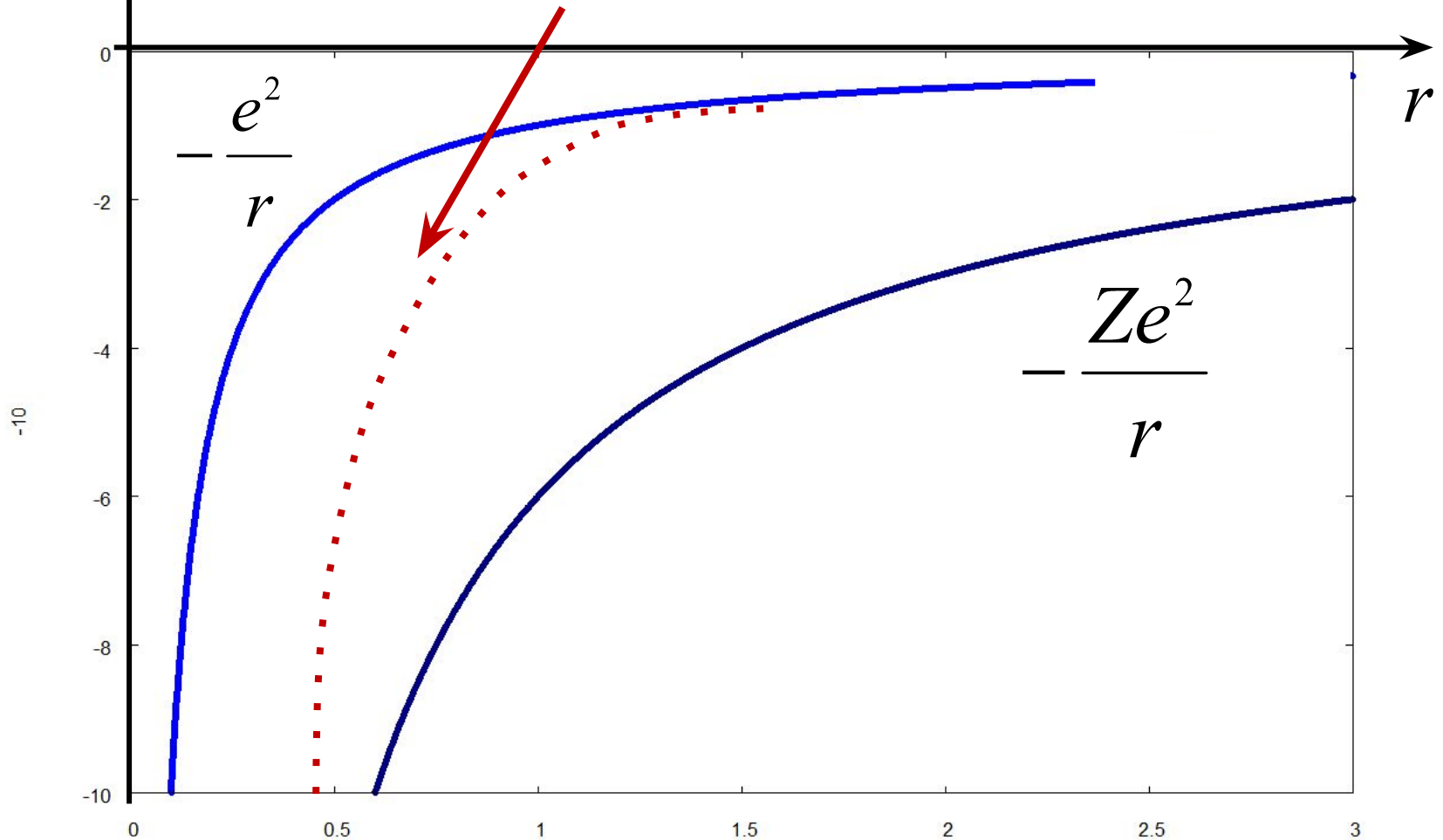
$$\frac{\sum W_{i,j}}{\sum W_N} = \frac{\{Z \cdot (Z-1)/2\} e^2 / r}{Z \cdot Z e^2 / r} = \frac{1}{2} \frac{Z(Z-1)}{Z^2} \geq \frac{1}{4}, \leq \frac{1}{2}$$



# Метод самосогласованного поля. МССП

$V(r)$

**Вид «самосогласованного» потенциала:**



# Метод самосогласованного поля. МССП

**Результат.**

**3. Кулоновское вырождение по орбитальному моменту и проекции момента снимается.**

**В силу сферической симметрии потенциала остается вырождение только по проекции орбитального момента  $l_z$**

**Энергия уровня в атоме становится зависимой от главного квантового числа  $n$  и значения орбитального момента  $l$**

$$E = E_{n,l}$$

СПИН – ОРБИТАЛЬНОЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

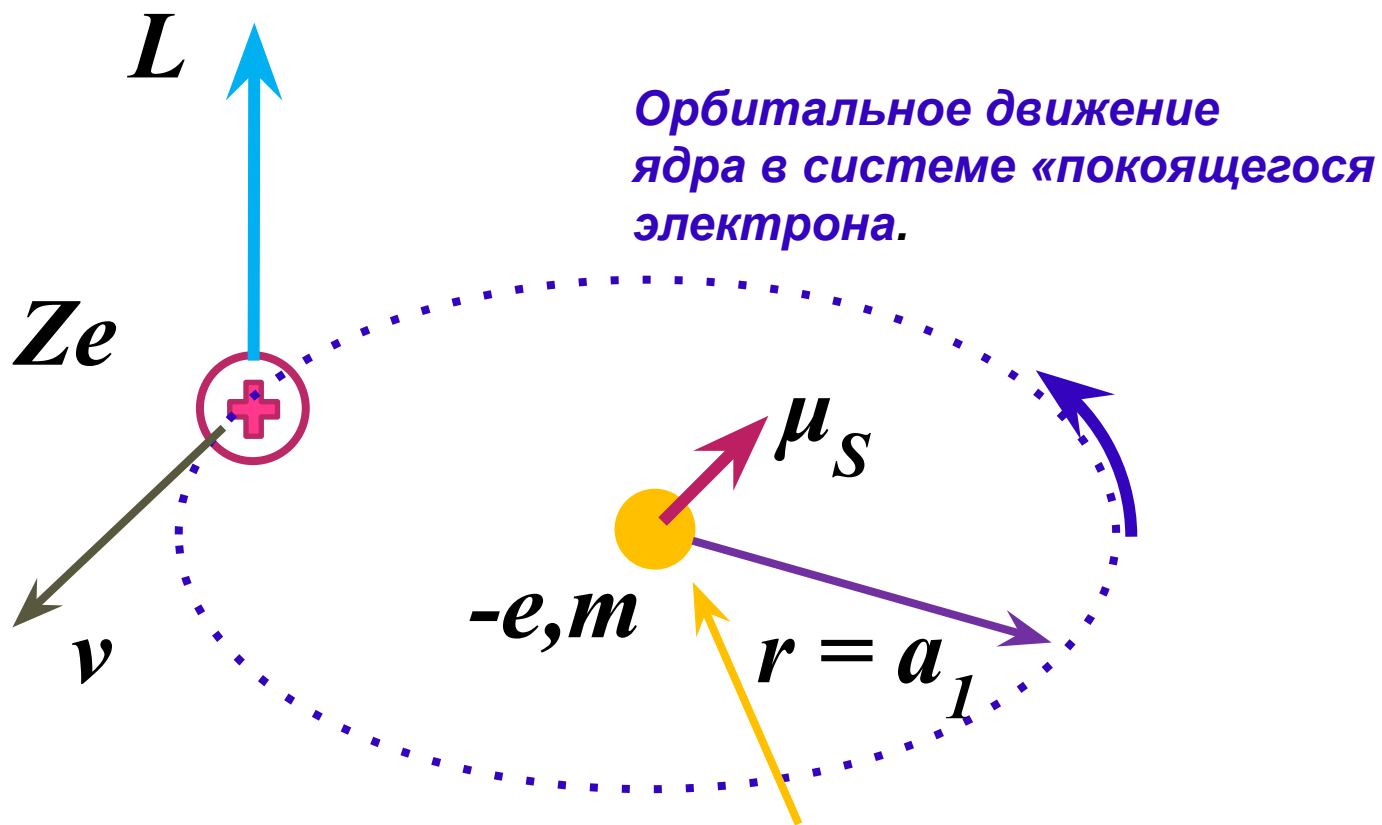
# Приближение LS связи

**Спин – орбитальное взаимодействие** приближенно моделируется взаимодействием полного орбитального магнитного момента атома (магнитный момент помещен в центре атома) и полного спинового магнитного момента (находящегося на расстоянии Боровского радиуса) – аналог электрического диполь-дипольного взаимодействия

**Классическая модель:**

Рассмотрение орбитального движения ядра в системе отсчета электрона. «Ядерным» орбитальным электрическим током создается магнитное поле  $B$ , взаимодействующее со спиновым магнитным моментом электрона  $S$

# Приближение LS связи



«Покоящийся электрон со спиновым магнитным моментом  $\mu_s$ »

# Приближение LS связи

$$\vec{E}_p = \frac{q = Ze}{r^3} \vec{r}, \quad \text{Эл. поле протона в системе CGSE}$$

"Орбитальное" движение  $Z$  протонов

создает индукцию магнитного поля  $B$ :

$$B = -\frac{[\vec{v} \times \vec{E}]}{c} = \frac{q}{m_e c \cdot r^3} \cdot m_e [\vec{v} \times \vec{r}] = \frac{(q = Ze)}{m_e c \cdot r^3} \cdot L, \quad \vec{\mu}_S = \frac{e}{m_e c} S,$$

Поправка к энергии:

$$V_{S,L} = -\langle (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \rangle = \frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2 \cdot r^3} (LS) = \frac{1}{2} \frac{m_e Z^2 e^4}{\hbar^2} \cdot \left( \frac{\hbar^6}{Z^3 m_e^3 e^6} \right) \left( \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2 c^2} \right) \frac{1}{r^3} \frac{(L \cdot S)}{\hbar^2}$$

Введены:  $a_1 = \frac{\hbar^2}{Z m_e e^2}, \quad E_1 = \frac{Z^2 m_e e^4}{2 \hbar^2}$

Оператор спин – орбитального взаимодействия  $\hat{V}_{S,L} = (Z\alpha)^2 E_1 \cdot \left( \frac{a_1}{r} \right)^3 \frac{(L \cdot S)}{\hbar^2}$

# Приближение LS связи

**Состояние всего набора электронов в атоме приближенно зависит от квантовых чисел**

- **полного орбитального момента  $L$**
- **полного спинового момента атома  $S$**

$$\overset{\boxtimes}{L}_z = \overset{\boxtimes}{L} = \sum_i \overset{\boxtimes}{l}_i$$

$q_L = 2L + 1$ , *штук проекций (кратность вырождения по  $L$ )*

$$L_z / \hbar = -L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$$

$$\overset{\boxtimes}{S} = \sum_i \overset{\boxtimes}{s}_i, \quad S_z / \hbar = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$$

$q_S = 2S + 1$  *штук проекций (кратность вырождения по  $S$ )*

**В силу сферической симметрии**

# Приближение LS связи

**Интегралы движения –  $J = L + S$**

- **Квадрат полного орбитального момента  $L^2$**
- **Квадрат полного спинового момента  $S^2$**

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, 0, 1, \dots, J - 1, J, \quad \text{всего } 2J + 1$$

$$|L|^2 = L(L + 1), \quad L_z / \hbar = -L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$$

$$|S|^2 = S(S + 1), \quad \text{всего } 2S + 1 \text{ штук}$$

Полная кратность вырождения без учета

LS взаимодействия  $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$



# Приближение LS связи

|| Полный орбитальный момент  $L$   
не является интегралом движения –  
не сохраняется –  
т.к. не коммутирует с Гамильтонианом  
Полный спиновый момент атома  $S$  также  
не является интегралом движения –  
не сохраняется –  
т.к. не коммутирует с Гамильтонианом.

■ При учете спин орбитальной связи  $L$  и  $S$  по отдельности не являются интегралами движения .

Уровни энергии в атоме становятся зависимыми от полного момента импульса  $J = L + S$   
Интегралы движения  $J, L^2, S^2$  .

# Приближение LS связи

$$\overset{\vee}{J} = \overset{\vee}{L} + \overset{\vee}{S}, \quad |J|^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J_z = \hbar \cdot M_J$$

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|, \quad L > S, \quad \text{всего } 2S + 1$$

$$|S - L| \leq J \leq |L + S|, \quad L < S, \quad \text{всего } 2L + 1$$

При фиксированном  $J$  проекция  $-J \leq M_J \leq J$ ,  
всего  $2J + 1$

**Полное число компонент на которое расщепляется уровень энергии с заданными  $L, S$  -**

$$g_{L,S} = \sum_{|L-S|}^{|L+S|} 2J + 1 = (2S + 1) \cdot (2L + 1)$$

**Поправка к уровню энергии при заданных  $L, S$  -**

$$\Delta E_{L,S} = \langle \psi | \hat{V}_{L,S} | \psi \rangle$$



# РАСЧЕТ ПОПРАВКИ LS СВЯЗИ.

# Поправка LS связи

**Оператор  $LS$  взаимодействия в оболочках ВФ с квантовыми числами  $J, M_J$**

$$\hat{V}_{S,L} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{m_e^2 c^2 \cdot r^3} \left( \overset{\boxtimes}{L} \cdot \overset{\boxtimes}{S} \right) \cdot (Z)$$

*Первая поправка по теории возмущений в базисе собственных ВФ полного момента  $J$*

$$\Delta W_{SL} = \left\langle \psi_{nJM_J}^* \left| \hat{V}_{S,L} \right| \psi_{nJM_J} \right\rangle = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \left\langle \psi_{nJM_J}^* \left| \frac{1}{r^3} \cdot \left( \overset{\boxtimes}{L} \cdot \overset{\boxtimes}{S} \right) \right| \psi_{nJM_J} \right\rangle$$

**Необходимо:**

**1. определить собственные числа оператора  $(L \cdot S)$**

**2. выполнить осреднение  $1/r^3$**

# Поправка LS связи

## Собственные числа оператора $(L \cdot S)$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2(L \cdot S)$$

$$(L \cdot S) = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

$$(L \cdot S)|\psi_{nlJM_J}\rangle = \frac{1}{2}\left(J^2|\psi_{nlJM_J}\rangle - L^2|\psi_{nlJM_J}\rangle - S^2|\psi_{nlJM_J}\rangle\right) =$$

$$\frac{\hbar^2}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))|\psi_{nlJM_J}\rangle$$

# Поправка LS связи

## Осреднение $1/r^3$ в оболочках радиальных ВФ

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^{\infty} R_{n,l}^* \left( \frac{1}{r^3} \right) R_{n,l} \cdot r^2 dr = \int_0^{\infty} R_{n,l}^* \left( \frac{1}{r} \right) R_{n,l} \cdot dr$$

$$R_{n,l} = \frac{2(Z^{3/2})}{n^2} \cdot \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \cdot \exp\left(\frac{Zr}{n}\right) \cdot \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right)$$

$$Z = 1$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \left(\frac{2}{n^2}\right) \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3} \int_0^{\infty} \frac{1}{r} dr \cdot e^{-2r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^{2l} \left(L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)\right)^2 = \\ &= \frac{1}{l(l+1/2) \cdot (l+1) \cdot n^3 a^3} \end{aligned}$$

# Поправка LS связи

**Пример. Осреднение  $1/r^3$  для  $2p$  состояния ( $n=2, l=1$ )**

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^{\infty} R_{n,l}^* \frac{1}{r^3} R_{n,l} r^2 dr = \int_0^{\infty} R_{n,l}^* \frac{1}{r} R_{n,l} \cdot dr$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{24}} \cdot Z^{5/2} r \cdot \exp(-Zr/2), \quad Z = 1$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{24} \int_0^{\infty} \frac{d\rho}{\rho} \cdot \rho^2 e^{-\rho} = \frac{1}{24} \int_0^{\infty} d\rho \cdot \rho \cdot e^{-\rho} =$$

$$= \frac{1}{24} \left[ -\rho e^{-\rho} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\rho} d\rho \right] = \frac{1}{24}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{24a^3}$$

# Поправка LS связи

**Окончательно: поправка  $\Delta W_{LS}$**

$$\Delta W_{L,S} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{L*(L+1/2) \cdot (L+1) \cdot n^3 a^3} =$$

$$= \alpha^2 \cdot \frac{Ry}{n^3} \cdot \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{L*(L+1/2) \cdot (L+1) \cdot n^3 a_1^3}$$

$$Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}, \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$



# Поправка LS связи

||| **Расщепление уровня с заданными  $L, S$  -  $\Delta W_{LS}$**

$$\Delta W_{L,S} = A \cdot \left\langle \overset{\boxtimes}{L} \cdot \overset{\boxtimes}{S} \right\rangle = A \cdot \frac{1}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)),$$

$\delta E$  между  $J, J-1 \Rightarrow$

$$\delta E = \frac{A}{2} \cdot (J(J+1) - (J-1)J) = A \cdot J$$

**$\delta E = A/2 \cdot J$  – правило интервалов Ланде.**

**Энергия уровня зависит от  $L, S$  сильно, от  $J$  (при заданных  $L, S$ ) слабо.**

**Слабая зависимость от  $J$  выражается в тонкой структуре атомарных спектров.**



**ОБОЛОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ.**

# Оболочечная модель

## **Оболочки и подоболочки.**

**Квантовые состояния атома в одноэлектронном приближении группируются вблизи энергий, соответствующих данному главному квантовому числу. Уровни энергии с находящимися на них электронами называются **оболочками****

<i><b>n</b></i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Обозначение оболочки</i>	<i><b>K</b></i>	<i><b>L</b></i>	<i><b>M</b></i>	<i><b>N</b></i>	<i><b>O</b></i>

# Оболочечная модель

## Подоболочка.

Внутри оболочки располагаются уровни энергии, зависящие от орбитального квантового числа  $l$

В свободном атоме число состояний с квантовым числом  $l$  равно числу возможных проекций, всего  $2(2l+1)$  штук (2-число проекций  $s$ )

Уровни энергии с заданным значением  $l$  в пределах определенной оболочки образуют

**подоболочку**

$l$	0	1	2	3	4
Обозначение подоболочки	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$

# Оболочечная модель

**Максимальное число электронов.**

**Максимальное число электронов в подоболочке -  $2(2l+1)$**

**Квантовое число  $l$  меняется в диапазоне от  $l = 0$  до  $l = n - 1$**

**Максимальное число электронов в оболочке**

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$$

**Множитель 2 – число проекций спина**

# Оболочечная модель

**Число электронов в оболочке и подоболочке в зависимости от  $n, l$ .**

	$n$	Максимальное число электронов в подоболочке					Всего электронов
Оболочка		$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	
$K$	$1$	$2$					$2$
$L$	$2$	$2$	$6$				$8$
$M$	$3$	$2$	$6$	$10$			$18$
$N$	$4$	$2$	$6$	$10$	$14$		$32$
$O$	$5$	$2$	$6$	$10$	$14$	$18$	$50$


# Оболочечная модель

***Df.* Полностью заполненные оболочки называются замкнутыми.**

***Электронны замкнутых оболочек слабо взаимодействуют с электронами других атомов. Атомы с замкнутыми оболочками химически инертны.***

***Df.* Электроны незаполненных оболочек называются валентными.**

***Взаимодействие валентных электронов с электронами других атомов приводит к образованию устойчивых химических соединений.***



# ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ.



||| ***Df.*** Состояния отдельных электронов в атоме обозначаются символами  $n l^y$ .  $n$  – главное квантовое число,  $l$  орбитальное квантовое число.  $y$  - число электронов в атоме с данными  $n, l$

***Примеры. 1.*** Электронная конфигурация основного состояния атома  $Na$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

***2.*** Основное состояние атома  $N$ :  $1s^2 2s^2 2p^3$

***Df.*** Все электроны определенной подоболочки называются эквивалентными.

***Пример.***  $ns^2$ ,  $nd^5$ ,  $nf^{12}$



ТЕРМ.  
МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ ТЕРМА.

Уровни из набора  $(2L+1)(2S+1)$  штук, принадлежащие определенной электронной конфигурации с заданными  $L, S$  называются термами.

Обозначения термов

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

Символьные обозначения термов

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \dots$$

Число  $2S+1$  называется мультиплетностью терма

**Число уровней:**

$$\text{При } L > S \Rightarrow \sum M_J = 2S + 1$$

$$\text{При } L < S \Rightarrow \sum M_J = 2L + 1$$

$2L + 1 < 2S + 1$  *меньше мультиплетности*

**Синглетный терм**  $S = 0$

**Дублет**  $S = 1$

**Триплет**  $S = 2$

**Заполненная (замкнутая) оболочка имеет  $L = 0$  и  $S = 0$ . Тогда проекции  $L_z$  и  $S_z$  симметрично имеют все положительные и отрицательные значения.**

**Основное состояние атома с заполненными оболочками соответствует терму  $^1S_0$**

**Вклад в  $L$  и  $S$  атома происходит от электронов на незаполненных оболочках**

**Наиболее просто определяются термы электронов на незаполненных оболочках с различными  $n, l$  – в этом случае нет ограничений по принципу Паули.**

**Пример. Термы 2-х н.э. электронов 1)  $np + 2) nf$  электронов.**

$$1) \quad m_l = m = -1, 0, 1; \quad 2) \quad m_l = m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

$$1) \quad m_s = -1/2, 1/2; \quad 2) \quad m_s = -1/2, 1/2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |S| = |s_1 - s_2|, \dots, |s_1 + s_2| = 0, 1;$$

$$\Rightarrow |L| = |l_2 - l_1|, \dots, |l_2 + l_1| = |3 - 1| \dots |3 + 1| = 2, 3, 4$$

$$\Rightarrow |J| = |L - S|, \dots, |L + S| = |2 - 1|, \dots, |4 + 1| = 1, 2, \dots, 4, 5$$

$${}^{2S+1=1}G(L=4)_{J=4}, \quad {}^{2S+1=3}G(L=4)_{J=5,4,3},$$

$${}^{2S+1=1}F(L=3)_{J=3}, \quad {}^{2S+1=3}F(L=3)_{J=4,3,2},$$

$${}^{2S+1=1}D(L=2)_{J=3}, \quad {}^{2S+1=3}D(L=2)_{J=3,2,1}$$



ПРАВИЛА ХУНДА.

# Правила Хунда

|| Терм при данной конфигурации, соответствующий наименьшей энергии.

*Df. 1.* Из всех термов данной конфигурации наименьшей энергией  $E_{min}$  обладает терм с наибольшим значением полного спина  $S_{max}$ . При данном  $S$  наименьшую энергию имеет терм с наибольшим значением квантового числа орбитального момента  $L$

*Df. 2.* Полный момент  $J$  термина с наименьшей энергией равен: а)  $J = |L - S|$ , если оболочка заполнена менее чем наполовину;  
б)  $J = |L + S|$ , если оболочка заполнена более чем наполовину



# Правила Хунда

**Примеры. 1.** Конфигурация  $2p^2$  - 2 эквивалентных электрона из 6 возможных. Заполнение менее чем наполовину. Терм с минимальной энергией  ${}^3P_0$

**2.** 3 эквивалентных электрона  $p^3$   $l_i = 1$

$m_l$	$m_s$	$m_s$	$m_s$	$m_s$	$m_s$	$m_s$	$m_s$
<b>+1</b>	↑	↑	↑	↓	↑↓	↑↓	↑
<b>0</b>	↑	↑	↓	↑	↑		↑↓
<b>-1</b>	↑	↓	↑	↑		↑	
$M_s$	<b>3/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>
$M_L$	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

# Правила Хунда

## 2. 3 эквивалентных электрона $p^3$

$$\left. \begin{array}{l} M_L = 2, \quad M_S = 1/2 \\ M_L = 1, \quad M_S = 1/2 \\ M_L = 0, \quad M_S = 1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow L = 2, \quad S = 1/2$$

$$\left. \begin{array}{l} M_L = 1, \quad M_S = 1/2 \\ M_L = 0, \quad M_S = 1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow L = 1, \quad S = 1/2$$

$$\left. \begin{array}{l} M_L = 0, \quad M_S = 3/2 \\ M_L = 0, \quad M_S = 1/2 \end{array} \right\} \Rightarrow L = 0, \quad S = 3/2$$

**3 терма:**  ${}^4S$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2D$

# Правила Хунда

- **Результаты справедливы при слабой  $L, S$  связи. Расстояние между подуровнями тонкой структуры в спектре малы по сравнению с разницей между уровнями энергий при различных  $L$  и  $S$ . Векторы полного орбитального момента и полного спинового момента приближенно сохраняются. Спин орбитальная связь приводит к слабому расщеплению уровней. Противоположный предельный случай – спин орбитальное взаимодействие велико по сравнению с взаимодействием электронов между собой. Приближенно складываются моменты отдельных образуя полный момент электрона  $j=l+s$ . В следующем приближении моменты электронов суммируются в полный момент атома.  $J=\Sigma j$  Связь типа  $J-J$  связь.**



# Интернет ресурс

***<http://:edu.ci.nsu.ru>***

***Курс лекций***

***Задачник***





**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

**ЖЕЛАЮ УСПЕХОВ!**