# Физика атома, атомного ядра и элементарных частиц

18 (2). Векторная модель многоэлектронного атома.

Векторная модель атома с двумя валентными (оптическими) электронами состоит из четырех векторов: двух орбитальных моментов $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$ и двух спиновых моментов $\boldsymbol{S}_1$ и $\boldsymbol{S}_2$. Все эти четыре вектора в сумме дают вектор полного момента импульса $\boldsymbol{J}$. Однако возникает вопрос: в каком порядке надо суммировать эти векторы? Складываются ли сначала векторы $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ для каждого электрона, и уже получающиеся векторы $\boldsymbol{J}_1$ и $\boldsymbol{J}_2$ складываются, давая вектор $\boldsymbol{J}$, или наоборот, раньше складываются векторы $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$, $\boldsymbol{S}_1$ и $\boldsymbol{S}_2$ для разных электронов, а затем полученные векторы $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ суммируются в вектор $\boldsymbol{J}$?

Вопрос о порядке суммирования – это вопрос о том, какая связь прочнее: связь спинов электронов между собой или связь спин – орбита для каждого электрона.

Эксперимент дает следующий ответ на этот вопрос.

В большинстве случаев прочнее связь спин – спин, а не спин – орбита. Поэтому этот тип связи называется нормальной связью и обозначается LS-связь. В некоторых случаях для тяжелых элементов осуществляется другой тип связи, он называется JJ-связью. Этот тип связи мы рассматривать не будем.

Итак, в случае нормальной LS-связи, порядок сложения моментов следующий:

Сначала складываются векторы $\boldsymbol{L_1}$, $\boldsymbol{L_2}$, $\boldsymbol{L_3}$, ...

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \,; \qquad \left|\vec{L}\right| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \qquad (18.1)$$

где квантовое число $L$ принимает значения, заключенные между максимальным и минимальным значениями алгебраической суммы

$$\left|\sum_i l_i\right|$$

и отличающиеся друг от друга на 1. Т.к. $l_i$ – целые числа, то $L$ – всегда целое число.

Например, для двух электронов:

$$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1, ..., \left| l_1 - l_2 \right| \qquad (18.2)$$

Пусть, например, это *f*- и *d*- электроны. Тогда $l_1 = 3$, $l_2 = 2$, и орбитальное квантовое число атома принимает значения:

$$L = 5, 4, 3, 2, 1,$$

так что

$$\left|\vec{L}\right| = \sqrt{30}\hbar, \sqrt{20}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{2}\hbar$$

Затем складываются векторы $\mathbf{S_1}$, $\mathbf{S_2}$, $\mathbf{S_3}$, ...:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i\ ; \quad \left|\vec{S}\right| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \qquad (18.3)$$

где квантовое число S принимает значения, заключенные между максимальным и минимальным значениями алгебраической суммы

$$\left|\sum_i S_i\right|$$

и отличающиеся друг от друга на 1.

Т.к. спины ориентируются только параллельно или антипараллельно друг другу, то квантовое число S будет целым (включая нуль), если число электронов четное и полуцелым, если число электронов нечетное.

Например, для двух электронов:

S=1 при параллельных спинах,

S=0 при антипараллельных спинах,

соответственно $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{2}$, либо 0.

Наконец, сложение векторов ***L*** и ***S*** дает полный момент импульса атома ***J*** по формулам, аналогичным (17.2) и (17.3), в которых вместо *j* нужно подставить *J*, т.к. речь идет обо всем атоме, а не об отдельном электроне:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \qquad \left|\vec{J}\right| = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \tag{18.4}$$

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots, \left|L - S\right|.$$

- Для четного числа электронов J – целое число, для нечетного – полуцелое. Если $L \geq S$, то число возможных значений J равно $2S+1$. Если же $L \leq S$, то J может принимать $2L+1$ значений.
- Для двухэлектронного атома число S, как уже было указано, принимает два значения: 0 и 1. Поэтому возможные значения J: либо $J = L$, либо (если $L \neq 0$)

$$J = L+1, \quad L, \quad L-1.$$

Пусть, например, оба электрона находятся в s-состоянии ($l_1 = l_2 = 0$), с одним и тем же главным квантовым числом (например, в атоме магния: $3s^2$). Тогда единственным возможным значением $S$ будет 0 (вследствие принципа Паули). Поэтому единственным возможным значением $J$ будет также 0. Таким образом, получается один простой (синглетный терм) $^1S_0$.

Возьмем другую комбинацию электронов для магния, например 3s3p (один из электронов переведен на возбужденный уровень). Тогда

$$l_1 = 0,\ l_2 = 1,$$

поэтому $L = 1$, а S = 0, 1.

Если S = 0, то J = 1. Соответствующий терм $^1P_1$

Если S = 1, то J = 2, 1, 0. Соответствующие термы $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$.