

Физика атома, атомного ядра и элементарных частиц

19 (2). Квантовые состояния
многоэлектронных атомов.
Правило Хунда.

Рассмотрим более сложные примеры.

Пусть один из электронов перешел в состояние $l_1 = 1$, а второй может оказаться в состояниях $l_2 = 0, 1, 2$. Запишем возможные значения L в виде таблицы:

$l_2 \backslash L$	0	1	2	3
0		P		
1	S	P	D	
2		P	D	F

Рассмотрим случай $l_2 = 1$ (оба электрона в состоянии p). Тогда $L=0, 1, 2$.

Если $S = 0$, то $J = L$, и возможны состояния:

при $L = 0 \rightarrow {}^1S_0$,

при $L = 1 \rightarrow {}^1P_1$,

при $L = 2 \rightarrow {}^1D_2$.

Если $S = 1$, то количество термов будет больше, т.к. тогда $J = L+1, L, L-1$.

Если $L=0$, то $J = 1 \rightarrow {}^3S_1$.

Если $L = 1$, то возможно

$J = 0, 1, 2 \rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$

Если $L = 2$, то возможно

$J = 1, 2, 3 \rightarrow {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$

- Итак, двум p -электронам отвечает десять возможных состояний атома. Однако все они могут осуществиться только в том случае, если не нарушен принцип Паули. Если n_1 и n_2 (главные квантовые числа) различны, то могут осуществиться все десять возможных состояний. Если же $n_1 = n_2$, то некоторые из найденных термов оказываются запрещенными принципом Паули.

Действительно, при данных L и S возможные значения магнитных квантовых чисел M_L и M_S определяются условиями:

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L$$

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$$

Составим таблицу возможных значений M_L для двух эквивалентных р-электронов

$$(n_1 = n_2).$$

Т.к. электроны эквивалентны, то заштрихованные клетки не дают ничего нового, и их следует исключить из рассмотрения (неважно, $m_1=1, m_2=0$ или $m_1=0, m_2=1$, если электроны неразличимы).

$m_1 \backslash m_2$	1	0	-1
1	<u>2</u>	1	0
0	1	<u>0</u>	-1
-1	0	-1	<u>-2</u>

Оставшиеся значения M_L можно разбить на две группы:

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2 \rightarrow L = 2$$

$$M_L = 0 \rightarrow L = 0$$

Эти значения осуществляются, если $m_1 = m_2$, это возможно, если $m_{s1} \neq m_{s2}$, т.е. если $S=0$. Поэтому в системе синглетных состояний ($S = 0, k = 1$) остаются состояния 1S_0 и 1D_2 (исключено состояние 1P_1).

Если $m_{s1} = m_{s2}$, т.е. если $S=1$, то невозможны состояния с $m_1 = m_2$, поэтому значения M_L на главной диагонали (подчеркнуты) следует отбросить. Тогда остается только один ряд значений M_L :

$m_1 \backslash m_2$	1	0	-1
1	<u>2</u>	1	0
0	1	<u>0</u>	-1
-1	0	-1	<u>-2</u>

$$M_L = +1, 0, -1 \rightarrow L = 1$$

Поэтому в системе триплетных состояний остаются состояния ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$.

Итак, в случае двух эквивалентных p -электронов возможно существование только пяти состояний (вместо десяти для электронов с $n_1 \neq n_2$).

Аналогичные рассуждения можно провести для любого количества электронов, причем векторная модель очень точно предсказывает особенности спектров сложных атомов.

После того, как найдены возможные термы атомов, возникает вопрос, какой из этих термов основной. На этот вопрос дает ответ правило, эмпирически установленное в 1926г Фридрихом Хундом (Hund F.)

Правило Хунда

Среди термов, принадлежащих одной электронной конфигурации, самым глубоким является тот, который связан с наибольшим значением S , а среди термов с равным S – тот, который связан с наибольшим L . При этом для основного терма $J = |L - S|$, если оболочка заполнена менее, чем наполовину, и $J = L + S$ в остальных случаях. Другими словами, электроны в атоме стремятся (когда это не противоречит принципу Паули) оставаться не спаренными, т.е. иметь параллельные спины (при этом S будет наибольшим).

Правило Хунда является следствием взаимного отталкивания электронов. Действительно, энергия атома (с учетом взаимодействия между электронами) тем меньше, чем дальше друг от друга находятся электроны. Если электроны имеют одинаковые n , l и m_s (спины параллельны), то они должны иметь различные m , т.е. волновые функции с различными пространственными распределениями (“двигаться по разным орбитам”, говоря на языке теории Бора), поэтому такие электроны отстоят в атоме дальше друг от друга (в среднем), чем спаренные (с антипараллельными спинами); следовательно, в таком состоянии атом обладает меньшей энергией, т.е. терм находится ниже.

В качестве примера рассмотрим атом, который имеет два валентных p – электрона. Это может быть, например, атом углерода $1s^2 2s^2 2p^2$ или атом кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Такой атом, как мы только что установили, может находиться в состояниях: 1S_0 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Какое из них основное? Согласно правилу Хунда основным будет состояние, соответствующее $S = 1$, т.е. один из P -термов. Т.к. оболочка $2p^2$ заполнена менее, чем наполовину, то $J = |L - S| = 0$. Таким образом, основной терм атома углерода и кремния 3P_0 .