# Кислицын А.А.
# Физика атома, атомного ядра и элементарных частиц

20 (2). Векторная модель многоэлектронного атома.

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

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 как $LS$-связь (другое название: связь Рассела-Саундерса). 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 $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3, \ldots$

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i\,; \qquad \left|\mathbf{L}\right| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \qquad (20.1)$$

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:

$$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1, \ldots, \left| l_1 - l_2 \right| \qquad (20.2)$$

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

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

Затем складываются векторы $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, ...:

$$S = \sum_i S_i\ ; \quad |\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)} \qquad (20.3)$$

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

Наконец, сложение векторов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ дает полный момент импульса атома $\mathbf{J}$ по формулам, аналогичным (19.2) и (19.3), в которых вместо $j$ нужно подставить $J$, т.к. речь идет обо всем атоме, а не об отдельном электроне:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \qquad |\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)},$$

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ |L - S|. \tag{20.4}$$

- 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 $L \neq 0$)

$$J = L+1, \quad L, \quad L\text{-}1.$$

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 $^3P_2,\ ^3P_1,\ ^3P_0$.