

Электрон имеет квантовые числа $n: E_n, l: L, m: L_z, s = \pm \frac{1}{2}: L_s$. Электроны подчиняются принципу запрета Паули и правилу заполнения уровней.

Энергетическое состояние атома описывается с помощью суммарного орбитального момента L_L и суммарным собственным моментом L_S и обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. В результате формируется результирующий момент $\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S$. $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ – полное квантовое число (существует только для атомов). Суммарное орбитальное число определяется суммой возможных неповторяющихся значений l – состояний частиц системы. Например: $L = 1; S = \frac{1}{2}; J = \frac{3}{2}; \frac{1}{2}$.

Пример: определить число возможных квантовых состояний системы, состоящей из двух электронов:

1) p – состояние, $s = \frac{1}{2}, l = 1$.

2) d – состояние, $s = \frac{1}{2}, l = 2$.

Считаем величину $L = 1 + 2 = 3 \rightarrow L = 1, 2, 3$, так как электроны находятся в разных состояниях. Электронов два, значит $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \rightarrow S = 0, 1$. Получаем следующие возможные значения: ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1P_1, {}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1, {}^1D_2, {}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2, {}^1F_3$, итого 12 состояний.

Квантовые состояния имеют собственную систему обозначений $N^{2s+1}L_J$, где s – суммарное спиновое число, $2s + 1$ – мультиплетность, J – полное квантовое число, N – номер уровня, вместо L указывается буквенное обозначение суммарного момента импульса.

Пример: написать терм основного состояния элемента, имеющего 13 электронов. Терм основного состояния определяется по последней оболочке. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Последний уровень это $3p^1$ уровень. $L = 1$, так как электроны в одном состоянии. $S = \frac{1}{2}$, так как электрон всего один. $J = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$. Получаем два терма ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$. Термом основного состояния будет тот терм, у которого меньше энергия. Если последняя оболочка заполнена менее, чем на половину, то наименьшей энергией обладает терм, у которого $J = |L - S|$, в противном случае с $J = L + S$. В нашем случае это ${}^2P_{1/2}$. И для любого состояния np^1 основным термом будет этот терм.

Пример: для определения суммарного спинового числа следует помнить, что учитывается только спин несвязанных валентных электронов, электроны сначала заполняют уровень стрелочкой вверх, потом стрелочкой вниз. Для атома Cl в состоянии np^5 будет только 1 валентный электрон, в состоянии np^4 – два валентных электрона.

Максимальное число электронов в слое $2n^2$. Максимальное число электронов на оболочке $2(2l + 1)$.

Мультиплетное расщепление

Мультиплетность определяет, на сколько линий расщепится спектральная линия в результате спин-орбитального взаимодействия (без внешнего воздействия). Для желтой линии натрия это переход ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, соответствующий линии 5890А и ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, соответствующий линии 5896А. Если мультиплетность

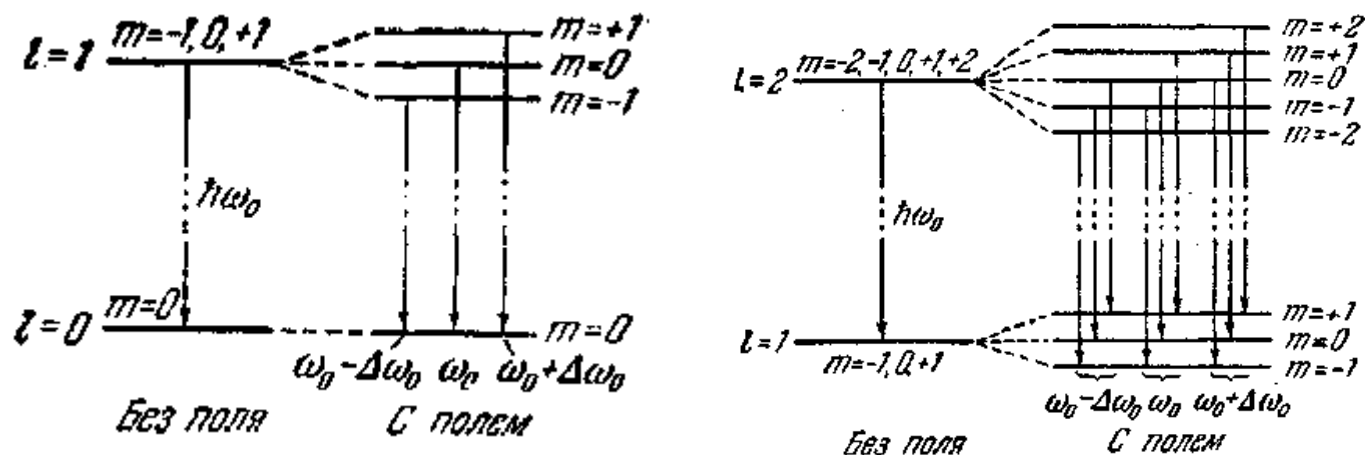
L	S	J
1	1	2
		1
		0
2	1	3
		2
		1
3	1	4
		3
		2
0	0	3
		2
		1

равна 1, то синглет, 2 – дуплет, 3 – триплет, и т.д. В отсутствие внешнего магнитного поля расщепление идет из-за мультиплетности, а во внешнем поле 4.

Модель LS связи

У легких элементов хорошо работает модель *LS* связи, т.е. взаимодействие суммарных орбитальных и спиновых моментов. Правило отбора для квантовых чисел: $\Delta J = 0; \pm 1; \Delta L = \pm 1$. Т.е. разрешены только такие переходы.

Расщепление спектральных линий во внешнем поле



$$m_J = -J, -J + 1, \dots, 0, \dots, J - 1, J.$$

Пример: ${}^3F_{3/2}$ расщепится на 4 подуровня $m_J = -\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$.

Гармонический осциллятор

Это частица, которая совершает колебания около положения равновесия, ион в узлах кристаллической решетки. Потенциальная энергия такой частицы $U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$. Он имеет минимальное значение энергии $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$. Собственные значения энергии $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$. Правило отбора $\Delta n = \pm 1$.

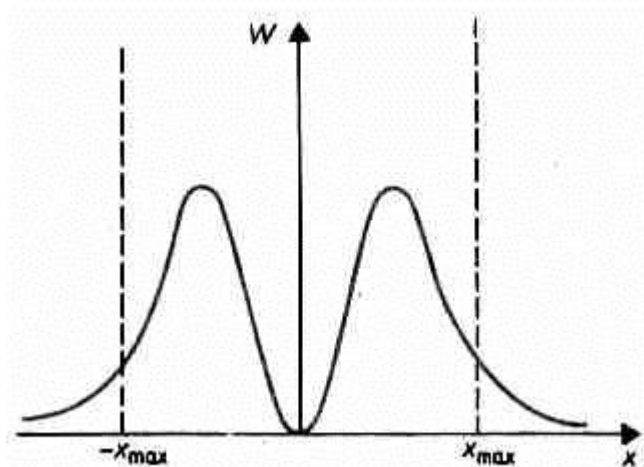


Рис. 301