

У каждого термина есть состояния, подобно тому, как у каждой конфигурации есть термины. Тут есть чёткая иерархическая структура: конфигурация расщепляется на термины, а термин на состояния.

конфигурации **термы** **состояния**

Как тут не вставить картинку

Феодальная лестница



- «Вассал моего вассала - не мой вассал»

Как определить состояния заданного терма? Надо подсчитать полный момент J атома.

Лучше всего это понять на примере, который дал Олеванов на СР:

Задача:

Дан атом с электронами p, p', d .
Найти его термы и состояния.

Решение.

Считаем возможные значения полного орбитального момента.

$$p \Rightarrow l=1; \quad p' \Rightarrow l=1; \quad d \Rightarrow l=2.$$

Складываем 1 и 1. Получаем от $1-1$ до $1+1$, т.е.

$$0, 1, 2.$$

Теперь к этому нужно добавить третий электрон $l=2$. Рассмотрим 3 случая.

Если в результате сложения двух p -электронов мы получили 0, то если мы к этому добавим еще 2, будет от $2-0$ до $2+0$, т.е. 2 и только 2.

Если в ... получили 1, то если ..., будет от $2-1$ до $2+1$, то есть 1, 2, 3.

Если в ... получили 2, то если ..., будет от $2-2$ до $2+2$, т.е. 0, 1, 2, 3, 4.

Ответ: возможные значения орбитального момента
атома (не электронов отдельных!) — 0, 1, 2, 3, 4
S P D F G

БОЛЬШИМИ буквами обозначается орбитальный момент
АТОМА, а маленькими — электрона.

Это мы нашли букву! Теперь цифру. У нас три электрона. Открываем нашу таблицу

Число электронов	Возможные значения полного спина S	Возможные значения мультиплетности $2S+1$
2	0 1	1 3
3	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	2 4
4	0 1 2	1 3 5
5	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	2 4 6
6	0 1 2 3	1 3 5 7
7	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	2 4 6 8

И понимаем, что S может быть $\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$, а мультиплетность 2 или 4.

Получаем возможные термы в количестве 10 штук:

$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G$

$^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G$.

Основным будет 4G .

Теперь состояния.

Чтобы их найти, нужно вычислить квантовое число J.

Вычислим состояние, например, 4G .

Для него $S = \frac{3}{2}$

Тогда J принимает значения от $|L-S|$ до $L+S$

$$L = 4, \quad S = \frac{3}{2}$$

Т.е. от $4 - \frac{3}{2}$ до $4 + \frac{3}{2}$

от $2\frac{1}{2}$ до $5\frac{1}{2}$

$$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$$

Возможные значения J.

Получаем для данного терма четыре возможных

состояния:

$$^4G_{5/2}, \quad ^4G_{7/2}, \quad ^4G_{9/2}, \quad ^4G_{11/2}$$

Правило подсчёта J выглядит вполне естественным, если вспомнить, что J – это полный момент электронной оболочки, равный сумме L и S.
А какое состояние будет основным (т.е. наиболее энергетически выгодным)? Как это определить?

У нас есть правило Хунда для выбора основного терма. А чтобы выбрать основное состояние, есть правило Ланде:

- 1) если ^{под} оболочка заполнена меньше, чем на половину, то основным будет состояние с $\min J$
- 2) если ^{под} оболочка заполнена больше, чем на половину, то основным будет состояние с $\max J$.

Напомним, что оболочка – это $n=1, n=2, n=3$ и т.д., а подоболочка – это $1s, 2s, 2p, 3s$ и т.д.

Очень интересной иллюстрацией к этому правилу является заполнение таблицы основных термов и состояний первых 10 элементов таблицы Менделеева.

Составим таблицу:

Атом	конфигурация	Для нового электрона				Для атома			
		n	l	m_l	m_s	M_l	M_s	основ-й терм	основ-е состояние

Атом водорода:

Атом	конфигурация	Для нового электрона				Для атома			
		n	l	m_l	m_s	M_l	M_s	основ-й терм	основ-е состояние
H	$1s^1$	1	0	0	$1/2$	0	$1/2$	2S	$^2S_{1/2}$

Пояснения: у атома водорода основное состояние без орбитального момента, поэтому l, m_l и M_l будут 0.

m_s может быть как $1/2$, так и $-1/2$. Дабы максимизировать M_s , выберем $1/2$.

Теперь гелий:

Атом	конфигурация	Для нового электрона				Для атома			
		n	l	m_l	m_s	M_l	M_s	основ-й терм	основ-е состояние
H	$1s^1$	1	0	0	$1/2$	0	$1/2$	2S	$^2S_{1/2}$
He	$1s^2$	1	0	0	$-1/2$	0	0	1S	1S_0

Пояснения: второму электрону уже приходится иметь $m_s - 1/2$, т.к. $1/2$ уже занято первым электроном. M_s тогда будет $1/2 - 1/2 = 0$.

Литий и бериллий:

Атом	конфигурация	Для нового электрона				Для атома			
------	--------------	----------------------	--	--	--	-----------	--	--	--

		n	l	m _l	m _s	M _l	M _s	основ-й терм	основ-е состояние
H	1s ¹	1	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
He	1s ²	1	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
Li	1s ¹ 2s ¹	2	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
Be	1s ² 2s ²	2	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀

Полностью аналогичны водороду и гелию.

С бором интереснее.

Атом	конфигурация	Для нового электрона				Для атома			
		n	l	m _l	m _s	M _l	M _s	основ-й терм	состояния
H	1s ¹	1	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
He	1s ²	1	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
Li	1s ¹ 2s ¹	2	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
Be	1s ² 2s ²	2	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
B	1s ² 2s ² 2p ¹	2	1	1	1/2	1	1/2	² P	² P _{1/2, 3/2}

Пояснение: в основной конфигурации появляется p-электрон с l=1. Чему же равно m_l, которое станет M_l? На выбор три числа: -1, 0, 1. По правилу Хунда мы должны это число максимизировать => выбираем 1.

Для основного терма появляется два возможных состояния - ²P_{1/2} и **²P_{3/2}**.

Какое состояние будет основным? Выбираем по правилу Ланде. Т.к. 2p-подоболочка только-только начала заполняться, нужно выбирать, где J поменьше. Т.е. ²P_{1/2}. Основное состояние я буду выделять в таблице жирным.

Теперь углерод:

атом	конфигурация	для нового электрона				для атома			
		n	l	m _l	m _s	M _l	M _s	основной терм	состояния
H	1s ¹	1	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
He	1s ²	1	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
Li	1s ¹ 2s ¹	2	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
Be	1s ² 2s ²	2	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
B	1s ² 2s ² 2p ¹	2	1	1	1/2	1	1/2	² P	² P _{1/2, 3/2}
C	1s ² 2s ² 2p ²	2	1	0	1/2	1	1	³ P	³ P _{0,1,2}

Новый электрон может иметь спин 1/2, что очень положительно повлияет на M_s (это будет аж 1/2+1/2=1), но тогда l=0, а не 1 (уже занято), и M_l будет 1+0=1. Есть и другая возможность: новый электрон имеет l=1, что очень положительно повлияет на M_l (будет 1+1=2), а вот спин тогда будет -1/2, и M_s придётся занулиться.

То есть M_l и M_s невозможно увеличить одновременно. Надо выбрать что-то одно, приоритетное.

Ещё одно правило от Олеванова: в приоритете должно быть увеличение M_s. Именно поэтому мы сперва, коль у нас появилась такая возможность, делаем ещё одному электрону m_s 1/2, и M_s будет аж 1/2+1/2=1, а вот для m_l будет две возможности: 0 и -1. -1 совсем плохо, там M_l будет 1-1=0, лучше m_l=0, так M_l будет хотя бы 1.

атом	конфигурация	для нового электрона				для атома			
		n	l	m _l	m _s	M _l	M _s	основной терм	состояния
H	1s ¹	1	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
He	1s ²	1	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
Li	1s ¹ 2s ¹	2	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
Be	1s ² 2s ²	2	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
B	1s ² 2s ² 2p ¹	2	1	1	1/2	1	1/2	² P	² P _{1/2, 3/2}
C	1s ² 2s ² 2p ²	2	1	0	1/2	1	1	³ P	³ P _{0,1,2}
N	1s ² 2s ² 2p ³	2	1	-1	1/2	0	3/2	⁴ S	⁴ S _{3/2}

M_l приходится совсем грустно, потому что третий электрон на подболочке со спином 1/2 вовсе зануляет орбитальный момент атома. Зато M_s аж 3/2, а это главное.

Кстати, у нас одно состояние. Вы заметили, что правило Ланде ничего не говорит про случай, когда подболочка заполнена ровно на половину? В этом случае у основного терма одно состояние и ничего выбирать не надо.

Оставшиеся три атома:

атом	конфигурация	для нового электрона				для атома			
		N	l	m _l	m _s	M _l	M _s	основной терм	состояния
H	1s ¹	1	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
He	1s ²	1	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
Li	1s ¹ 2s ¹	2	0	0	1/2	0	1/2	² S	² S _{1/2}
Be	1s ² 2s ²	2	0	0	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀
B	1s ² 2s ² 2p ¹	2	1	1	1/2	1	1/2	² P	² P _{1/2, 3/2}
C	1s ² 2s ² 2p ²	2	1	0	1/2	1	1	³ P	³ P _{0,1,2}
N	1s ² 2s ² 2p ³	2	1	-1	1/2	0	3/2	⁴ S	⁴ S _{3/2}
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	2	1	1	-1/2	1	1	³ P	³ P _{0,1,2}
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	2	1	0	-1/2	1	1/2	² P	² P _{1/2, 3/2}
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	2	1	-1	-1/2	0	0	¹ S	¹ S ₀

Там приходится всем новым электронам ставить m_s равным -1/2, из-за чего M_s постепенно снижается до нуля.

Теперь поговорим про правило интервалов Ланде.

Ланде вообще шарил за состояния. Помимо того, что с помощью его правила можно для каждого терма выбрать основное состояние, он ещё мог сказать, чёткампоэнергии.

Энергия состояния с полным моментом импульса J рассчитывается как энергия терма + дельта E, которая для каждого J рассчитывается по формуле

$$\Delta E_J = \frac{A}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Константа A для каждой конфигурации своя.

Воронина рассматривает терм $2p^2$

Для неё $L = 1, S = 1$

И т.к. $J = |L - S| \dots L + S$, то $J = 0, 1, 2$.

Подставляем всё это в формулу

$$\Delta E_J = \frac{A}{2} (J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1))$$

три раза – по числу

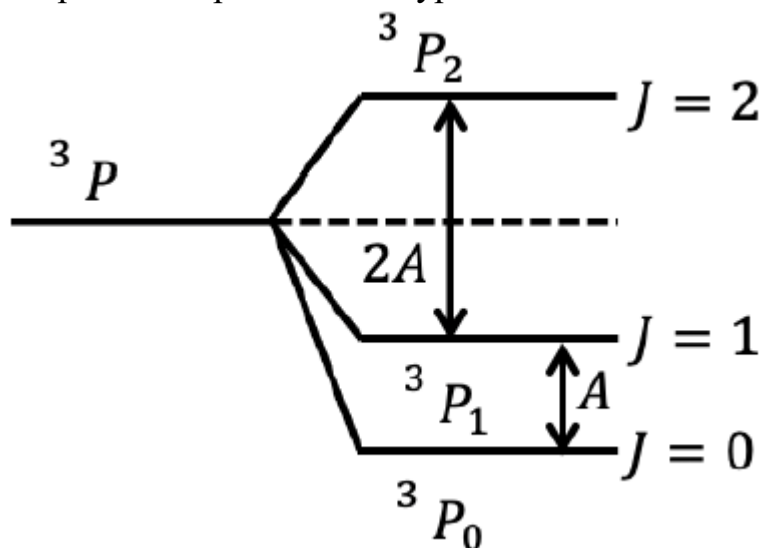
возможных значений J.

$$\Delta E_0 = \frac{A}{2} (0 - 1 * 2 - 1 * 2) = -2A$$

$$\Delta E_1 = \frac{A}{2} (1 * 2 - 4) = -A$$

$$\Delta E_2 = \frac{A}{2} (2 * 3 - 4) = A$$

Изобразим энергетические уровни:



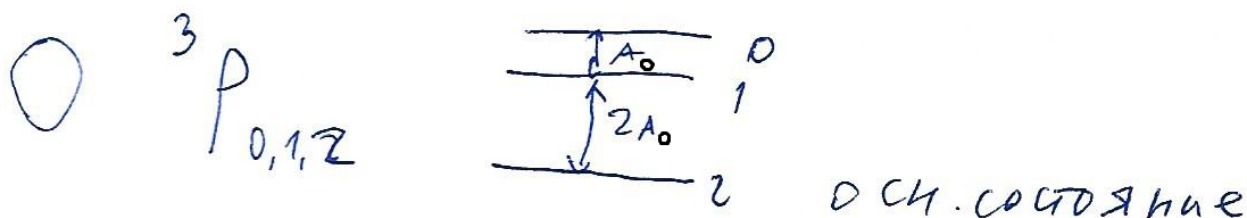
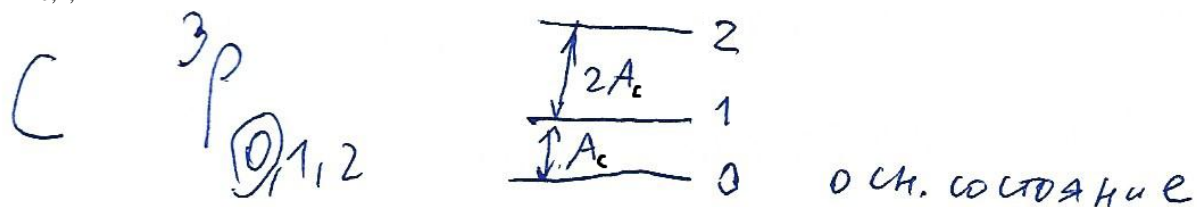
Мы видим, что уровень с J=1 расположен на A выше нулевого, а с J=2 – на 2A выше первого. Оказывается, так будет всегда: справедливо т.н. правило

интервалов Ланде $\delta E_{J,J-1} = AJ$, указывающее на интервалы между этими энергетическими уровнями: расстояния между J=0 и J=1, между J=1 и J=2 и т.д. (при наличии) относятся как 1:2:... и т.д. (при наличии).

Заметим ещё, что основным всегда будет состояние с минимальным или максимальным J. *Если оболочка заполнена менее, чем на половину, то основным будет состояние с минимальным J, если более, чем на половину – то с максимальным J.*

Например, рассмотрим очень похожие атомы углерода и кислорода.

Основной терм у них одинаковый - 3P , и есть три состояния у этого терма - $^3P_{0,1,2}$



Но вот для углерода оболочка $2p$ заполнена менее, чем на половину, а для кислорода – более. Поэтому они расположены по-разному, как на рисунке: для углерода основным (нижним) будет состояние с $J=0$, а для кислорода – с $J=2$.

А правило интервалов Ланде указывает на интервалы между этими энергетическими уровнями: расстояния между $J=0$ и $J=1$, между $J=1$ и $J=2$ и т.д. (при наличии) относятся как $1:2:\dots$ и т.д. (при наличии).