

Значение  $1/2t$  максимального спина системы  $t$  валентных электронов с одинаковыми квантовыми числами  $nl$  требует модификации при заполнении оболочки более чем наполовину. В оболочке может находиться не более  $2(2l+1)$  электронов, но лишь половина из них будет иметь значение  $m_s = +1/2$ . Поэтому значение  $S = +1/2t$  может быть достигнуто лишь при заполнении первой половины оболочки  $t \leq 2l+1$ . При дальнейшем заполнении максимальное значение  $S$  убывает с ростом  $t$ , причем термы для  $[2(2l+1)-t]$  электронов фактически оказываются теми же, что и для  $t$  электронов.

Упорядочение термов с одинаковыми значениями  $t$  и  $S$  проанализировать несколько труднее, но и здесь имеется простое общее правило. Экспериментальные данные показывают, что в основных состояниях величина  $L$  имеет максимальное из возможных значений. Это можно качественно объяснить тем, что вероятность нахождения двух частиц вблизи друг от друга уменьшается в состояниях с высоким орбитальным угловым моментом. Учитывая форму кулоновского потенциала, отсюда можно сделать вывод о меньшем значении энергии отталкивания в состояниях с высоким  $L$ .

То положение, что атомные основные состояния соответствуют максимальному значению  $S$  и максимальному значению  $L$ , совместимому с данным значением  $S$ , было эмпирически установлено Хундом в 1927 г. и носит название правила Хунда. Некоторые детальные вычисления упорядочения уровней энергии можно найти в т. 2, приложение 5, § 1.

## ЛИТЕРАТУРА

Рекомендуем классический учебник

Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, London, 1935. [Имеется перевод: Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. — М.: ИЛ, 1949.], хотя многие из изложенных в нем методов были благодаря работам Рака заменены изложенными в нашей книге.

Из более новых учебников рекомендуем

Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New York, 1960.

Подробнее о применении теории симметрии в атомных структурах см. в книге

Judd B. R., Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1963.

Дополнительная литература <sup>1)</sup>:

Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия.— М.: Мир, 1970.

Джадд Б., Вайнборн Б. Д. Теория сложных атомных спектров.— М.: Мир, 1973.

Слэтер Дж. Электронная структура молекул.— М.: Мир, 1965.

## ЗАДАЧИ

- 8.1. Состояние с  $j=4$  распадается и переходит в состояние с  $j'=2$ . Каковы возможные значения мультипольности перехода?
- 8.2. Пользуясь формулой (8.3), найдите минимальное значение углового момента  $j$  для состояния, в котором квадрупольный момент ( $k=2$ ) отличен от нуля.
- 8.3. Вычислите коэффициенты Клебша — Гордана, как в задаче 7.8, или возьмите их из работы Ротенберга и др. (см. литературу к гл. 7) и напишите волновую функцию (8.24) для случая, когда  $l=2$ ,  $s=1/2$ ,  $j=3/2$ ,  $m=3/2$ .
- 8.4. Пользуясь соотношениями (7.26), докажите перестановочное соотношение

$$[J_q, (\mathbf{i} \cdot \mathbf{s})] = 0, \text{ где } J_q = L_q + S_q.$$

- 8.5. Методом, основанным на формуле (8.32), выведите представленные в § 5 выражения для амплитуд  $A_j$  земановского расщепления.
- 8.6. Покажите, что электронная конфигурация атома азота ( $Z=7$ ) такова:  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$ .
- 8.7. Исходя из ответа задачи 7.7, докажите, что состояние с  $S=0$  двух частиц со спином  $s=1/2$  антисимметрично по отношению к перестановкам этих частиц.
- 8.8. Докажите соотношение (8.42), вычислив матричные элементы обеих его частей в четырехмерном пространстве спиновых состояний двух частиц со спином  $1/2$ . (Используйте связанный базис с индексами  $SM_S$ .)
- 8.9. Найдите возможные комбинации значений  $L$  и  $S$  для трех  $d$ -электронов.

<sup>1)</sup> Добавлено при переводе.— Прим. ред.