

В работе рассмотрены методы вычисления кратности вырождения основного электронного состояния для одноатомных и двухатомных молекул при различных значениях температуры. Для некоторых молекул приведены величины кратности вырождения, вычисленные по разным методикам.

К вопросу о вычислении кратности вырождения электронных уровней основного состояния.

Костюкевич Юрий Иродионович 542 группа 2008 г.

В работе рассмотрены методы вычисления кратности вырождения основного электронного состояния g_0 для атомов и двухатомных молекул. Рассмотрены и обсуждены мнения разных авторов.

Вопрос вычисления кратности вырождения основного электронного состояния возникает при вычислении электронной статсуммы. К сожалению, в литературе этот вопрос освещен крайне мало. В большинстве учебных пособий и монографий, посвященных статистической термодинамике, про вычисление g_0 либо вообще не упоминается, либо авторы ссылаются на некоторые «методы квантовой механики» [1]. Если вычисление g_0 все же обсуждается, то мнения различных авторов часто не совпадают. В работе сделана попытка прояснить этот вопрос.

Прежде чем непосредственно обсуждать вопрос вычисления g_0 , необходимо обратиться к описанию состояния атома.

Как известно, электрон в атоме обладает орбитальным моментом \mathbf{l} , и спиновым моментом \mathbf{s} . Опыт показывает, что в легких атомах реализуется LS-связь, когда орбитальные моменты отдельных электронов складываются в суммарный орбитальный момент:

$$L = \sum l_i,$$

а спиновые моменты электронов складываются в суммарный спиновый момент:

$$S = \sum s_i.$$

Как известно, для частицы в центрально-симметричном внешнем поле сохраняется L , где L обозначает максимальное значение проекции \mathbf{L} , а также четность состояния [2]. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться определенным значением момента L , и четностью. Также состояние атома характеризуется суммарным спиновым моментом S , где S так же означает максимальное значение проекции \mathbf{S} [3].

Известно, что энергетический уровень с заданными значениями L и S вырожден

возможными \mathbf{L} и \mathbf{S} направлениями в пространстве. Кратность вырождения по направлениям \mathbf{L} и \mathbf{S} соответственно равна $2L+1$ и $2S+1$. Следовательно, кратность вырождения уровня с заданными L и S равна [2]:

$$g_0 = (2L+1)(2S+1).$$

Некоторые авторы утверждают иное. По их мнению g_0 равно числу компонент тонкой структуры [4]. Для разрешения вопроса вспомним природу тонкой структуры.

В электромагнитное взаимодействие электронов вносят некоторые добавки релятивистские эффекты, зависящие от спинов электронов. Они приводят к тому, что энергия атома зависит не только от величины векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} , но и от их взаимного расположения. Строго говоря, орбитальный момент и спин не сохраняются каждые в отдельности. Остается закон сохранения полного момента атома \mathbf{J} [2]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Поэтому точные уровни энергии должны характеризоваться значениями J , где J обозначает максимальное значение проекции \mathbf{J} полного момента. Однако, если релятивистские эффекты малы, то их можно учесть в качестве возмущения под влиянием которого уровень с заданными L и S расщепляется на ряд близких друг к другу уровней, отличающихся значением полного момента J . Об этом расщеплении говорят как о *тонкой структуре* уровня. Как не сложно видеть \mathbf{J} имеет $2J + 1$ возможное значение своей проекции на какую-либо ось. Поясним, модуль проекции любого момента должен быть равен целому числу, умноженному на постоянную Планка, откуда, вспоминая определение J , получаем требуемое утверждение. Некоторые авторы интерпретируют значение $2J + 1$ с числом компонент тонкой структуры. Понятно, что J пробегает значения от $L + S$ до $|L - S|$. Поэтому уровень с данными L и S расщепляется на $2L + 1$ ($L < S$) или $2S + 1$ ($L > S$) различных уровней. Уровень с данным J вырожден по его направлению с кратностью $2J + 1$, тогда электронная статсумма будет равна [5]:

$$Z_{эл} = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{\epsilon_J}{k_B T}}$$

При больших температурах, когда $k_B T \gg \epsilon_J$ можно положить $e^{-\frac{\epsilon_J}{k_B T}}$ примерно равным единице. Тогда, вспоминая определение g_0 , можно написать:

$$g_0 = \sum_J (2J + 1).$$

Пусть, например, $L > S$, так как J пробегает значения от $L + S$ до $|L - S|$, то:

$$g_0 = \sum_{n=0}^{2S} (2(L - S + n) + 1),$$

$$g_0 = 2S + 1 + 2(2S + 1)(L - S) + 2S(2S + 1) = 2S + 4SL + 2L + 1$$

Как видно g_0 по прежнему выражается как

$$g_0 = (2L + 1)(2S + 1)$$

В другом предельном случае, когда $k_B T$ мало по сравнению с интервалами тонкой структуры, в выражении для электронной статсуммы можно пренебречь всеми членами кроме того, где $\varepsilon_J = 0$, тогда

$$g_0 = 2J + 1,$$

где J – полный момент атома в нормальном, то есть основном, состоянии.

В двухатомной молекуле электромагнитное поле обладает симметрией относительно оси проходящей через оба ядра, поэтому проекция орбитального момента на эту ось сохраняется, и допускается классификация термов по значению этой проекции. Абсолютная величина проекции орбитального момента на ось молекулы обозначается Λ . При $\Lambda = 0, 1, 2$ говорят соответственно о Σ, Π и Δ термах. Заметим, что симметрия двухатомной молекулы допускает отражение в любой плоскости, проходящей через ось молекулы, однако, несмотря на неизменность энергии, такие состояния не будут тождественны. Вектор Λ , будучи аксиальным (как и любой момент) изменит знак. Таким образом, все электронные термы с неравным нулю Λ двукратно вырождены [2].

Так же молекула характеризуется полным спином S всех электронов в молекуле, и при не равном нулю S имеется вырождение по направлениям полного спина кратности $2S + 1$. Если молекула состоит из одинаковых ядер, терм характеризуется так же и четностью: волновая функция четных состояний (g) не меняется при изменении координат электронов, волновая функция нечетных состояний (u) меняет знак. Индексы u, g , указывающие четность пишут внизу при символе терма, например Π_u . Если известны термы элементов из которых состоит молекула, то могут быть получены молекулярные термы. Пусть например заданы молекулы с орбитальными моментами L_1 и L_2 , и пусть, $L_1 > L_2$. Проекции моментов на ось, соединяющую ядра принимают значения $M_1 = -L_1, -L_1 + 1, \dots, L_1 - 1, L_1$ и $M_2 = -L_2, -L_2 + 1, \dots, L_2 - 1, L_2$, тогда значения $\Lambda = |M_1 + M_2|$ могут получиться следующие [2]:

$$\Lambda = L_1 + L_2 \quad 2 \text{ раза,}$$

$$\Lambda = L_1 + L_2 - 1 \quad 4 \text{ раза,}$$

.....

$$\Lambda = L_1 - L_2 \quad 2(2L_2 + 1)$$

Для пояснения рассмотрим $\Lambda = L_1 + L_2 - n$. Ясно, что одно и то же значение Λ получится

столько раз, сколько различных k можно указать в выражении $L_1 - (n - k) + L_2 - k$, причем, учитывая знак модуля, что число необходимо умножить на 2. Таких k может быть $n+1$, поэтому одно и то же значение Λ получится в $2(n+1)$.

.....

$$\Lambda = 1 \quad 2(2L_2 + 1)$$

$$\Lambda = 0 \quad 2L_2 + 1$$

Спины атомов S_1 и S_2 складываются в общий спин по общему правилу сложения моментов давая следующие значения S :

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

Комбинируя S и Λ можно получить все возможные термы, правда определить основной невозможно, так как никакого правила, наподобие правила Хунда для атомов, для молекул не существует.

Для некоторых молекул существенны релятивистские поправки, приводящие к расщеплению уровней. Характер молекулярных уровней существенно зависит от относительной роли, которую играют взаимодействие спина с орбитальным движением, и вращение молекулы. Чаще всего встречается случай, когда величина релятивистских поправок велика по сравнению с разностями вращательных уровней. Введем проекцию полного спина на ось молекулы. Обозначим её Σ . Величины Σ и Λ складываются в полный момент [2]:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma$$

Полный момент может принимать значения от $\Lambda + \Sigma$ до $|\Lambda - \Sigma|$, про это расщепление, как и для случая атомных термов, говорят как о тонкой структуре.

Если учитывать движение ядер, то необходимо ввести \mathbf{J}^* – полный момент молекулы, включающий орбитальный и спиновый моменты электронов, а так же момент вращения ядер \mathbf{K} .

Однако, может случиться так, что эффект вращения преобладает над расщеплением, обусловленным релятивистскими поправками. В таких случаях у молекулы сохраняется не только \mathbf{J}^* , но и сумма орбитального момента электронов и момента вращения ядер \mathbf{K} . Тогда терм с фиксированным значением Λ расщепится на термы отличающиеся значением полного момента Ω , который пробегает значения от $K - S$ до $|K + S|$.

Таким образом можно сформулировать следующие правила вычисления g_0 :

1) Для атома при больших температурах (понятие «больших» и «малых»

температур определяется для каждого случая отдельно) $g_0 = (2L+1)(2S+1)$.

2) Если температура достаточно мала, то $g_0 = 2J + 1$.

3) В случае двухатомной молекулы необходимо использовать экспериментально определенный терм основного состояния, также необходимо знать расстояния между уровнями тонкой структуры, так что из одних теоретических соображений в общем случае g_0 вычислить невозможно.

Однако для некоторых частных случаев, можно говорить о вырождении $2S + 1$ при $L = 0$ и 2 при $S = 0$. [5]

Теперь можно показать на примере конкретных веществ вычисление g_0 . В качестве источника справочных данных лучше всего обратиться к литературе по атомной и молекулярной спектроскопии, например [6] и [7]. Также некоторые данные содержатся в [8].

Рассмотрим атомарный кислород O^{16} . Его электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^4$. Первая электронная оболочка полностью заполнена и её электроны не дают вклада в значения L и S . Аналогично и s -электроны второй оболочки. Рассмотрим p -электроны второй оболочки. $L = \sum l_i = 1+0+(-1)+1=1$. Кислород имеет два неспаренных электрона, каждый из которых имеет спин равный $1/2$, поэтому $S=1$. Напомним правило Хунда определения наиболее устойчивого терма атома:

Правило Хунда: Наименьшая энергия соответствует состоянию с максимальным значением S . При этом $J = |L - S|$ если заполнено не более половины оболочки, и $J = L + S$ в других случаях. [3]

Тогда видно, что наиболее устойчивый терм 3P_2 (напомним, что для атома при $L = 0, 1, 2, \dots$ говорят о S, P, D, \dots термах). Число компонент тонкой структуры, как ранее обсуждалось, равно трем. Из справочных данных известно, что $\varepsilon_1 / k_B = 230K$, $\varepsilon_2 / k_B = 320K$ [5]. Тогда ясно, что при $T \gg 320K$, $g_0 = (2L+1)(2S+1) = 9$. При низких температурах $T \ll 230K$ $g_0 = 2J + 1 = 5$. Если следовать автору [4], то g_0 получилось бы 3. Как видно, разброс значений g_0 достаточно велик.

Рассмотрим атом хлора Cl^{35} . Рассуждая так же как и в случае атома кислорода, получим, что $L = 1$, $S = 1/2$, тогда по правилу Хунда, основной терм $^2P_{3/2}$. Число компонент тонкой структуры равно двум. Из справочных данных $\varepsilon_1 / k_B = 1300K$ [5]. Тогда при $T \gg 1300K$ $g_0 = 6$, при $T \ll 1300K$ $g_0 = 4$. По автору [4], $g_0 = 2$.

В качестве примера двухатомной молекулы рассмотрим молекулу кислорода O_2 . Из

справочных данных основной терм $^3\Sigma$ [5], $S = 1$ $\Lambda = 0$, тогда $g_0 = 2S + 1 = 3$, отметим, что этот же результат приведен в книге [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия. М. Высшая школа 2003 г.
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. «Наука» 1989 г.
3. Ю.М. Ципенюк. Квантовая микро- и макрофизика. М. Физматкнига. 2006 г.
4. Н.В. Карякин. Основы химической термодинамики: учебное пособие для вузов. М. Издательский центр «Академия», 2003 г.
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика часть 1. М. Физматлит 1995 г.
6. С.Э. Фриш. Оптические спектры атомов. М. Государственное издание физико-математической литературы. 1963 г.
7. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М. Издательство иностранной литературы. 1949 г.
8. Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П. Химическая термодинамика, (задачи • примеры • задания). Учебное пособие / под ред. Простова В. Н.; МФТИ. М., 2000 г.