

## XV Oddziaływanie spin-orbita; sprzężenie L-S, j-j

Funkcja falowa opisująca stan poszczególnych elektronów atomu wieloelektronowego jest scharakteryzowana czterema liczbami kwantowymi:  $n, l, m_l, m_s$ . Dodanie poszczególnych wektorów momentu pędu umożliwia opisanie danego stanu atomu przez odpowiednie wartości wypadkowego krętu (momentu pędu) i jego składowej.

Wystarczy umieć znaleźć wartość wypadkowego krętu i jego rzutu dla dwóch składowych, gdyż proces ten można będzie powtarzać dowolną ilość razy. Bezwzględne wartości obu wektorów krętu orbitalnego wynoszą:  $|\vec{l}_1| = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$ ,  $|\vec{l}_2| = \sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar$ , a ich składowe  $l_{1z} = m_{l1}\hbar$ ,  $l_{2z} = m_{l2}\hbar$ . Istnieje zatem  $(2l_1+1)$  dozwolonych składowych wektora  $\vec{l}_1$  i  $(2l_2+1)$  dozwolonych składowych wektora  $\vec{l}_2$ , które określają liczbę możliwych stanów ze względu na kręty orbitalne obu elektronów. Wprowadzimy wypadkową obu wektorów momentu pędu:  $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ . Przez  $L$  i  $M_L$  oznaczać będziemy liczby kwantowe charakteryzujące wartości własne operatorów  $\hat{L}^2$  i  $\hat{L}_z$ . Zgodnie z ogólnymi zasadami mechaniki kwantowej długość wypadkowego wektora momentu pędu  $|\vec{L}|$  i jego rzut  $L_z$  muszą spełniać związki:  $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ ,  $L_z = M_L\hbar$ , gdzie  $M_L$  może przyjmować  $2L+1$  wartości:  $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ .

Liczba możliwych postaci każdej z funkcji uwarunkowana różnymi kombinacjami charakterystycznych dla niej liczb kwantowych musi być taka sama. Z zakresów zmienności  $m_{l_1}$  i  $m_{l_2}$  wynika, że liczba możliwych wzajemnych kombinacji  $(m_{l_1}, m_{l_2})$  wynosi  $(2l_1+1)(2l_2+1)$ . Tyle samo musi być więc kombinacji  $(L, M_L)$ . By tak było, liczba  $L$  musi przyjmować jedną z wartości:  $L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|$ .

**Reasumując: jeżeli wartości własne kwadratów orbitalnych momentów pędów dwóch elektronów w atomie wynoszą odpowiednio:  $l_1(l_1+1)\hbar^2$  i  $l_2(l_2+1)\hbar^2$ , to wartości własne kwadratu sumy wektorowej tych krętów są równe  $L(L+1)\hbar^2$ , przy czym dozwolone wartości na  $L$  dane są  $L=(l_1+l_2), \dots, |l_1-l_2|$ .**

Ponieważ każdy elektron posiada własny moment pędu (spin), więc w przypadku atomu wieloelektronowego – obok wypadkowego krętu orbitalnego – można mówić także o wypadkowym spinie całej powłoki elektronowej atomu. Wartości wypadkowego spinu można łatwo otrzymać za pomocą reguły dodawania krętów, którą stosowaliśmy poprzednio. Przez  $\vec{s}_i$  oznaczmy wektor spinu pojedynczego elektronu, a przez  $\vec{S}$  wektor spinu wypadkowego dla  $N$  elektronów, przy czym spin wypadkowy musi spełniać warunek  $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ , gdzie  $S$  jest liczbą kwantową spinu wypadkowego. Dozwolone wartości dla liczby kwantowej  $S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, \frac{1}{2}$  lub  $0$ . Gdy  $N$  jest liczbą nieparzystą, najmniejszą wartością  $S$  jest  $\frac{1}{2}$ , a gdy parzystą –  $0$ .

Jeżeli atom posiada więcej niż jeden elektron, to dozwolone wartości całkowitego momentu pędu jego powłoki elektronowej można obliczyć wieloma sposobami, z których dwa zostaną omówione poniżej:

1. Stosując ogólną regułę znajdowania liczb kwantowych wypadkowego momentu pędu obliczamy najpierw wszystkie dozwolone wartości liczby kwantowej wypadkowego krętu orbitalnego  $L$  całej powłoki i wszystkie dozwolone wartości liczby kwantowej wypadkowego spinu całej powłoki  $S$ , a następnie za pomocą otrzymanych liczb  $L$  i  $S$  obliczamy w ten sam sposób liczbę kwantową  $J$ , charakteryzującą całkowity moment pędu  $\vec{J}$  tej powłoki. Jest to tzw. **sprzężenie L-S (Russella – Saundersa)**.
2. Najpierw znajdujemy wartości liczby kwantowej  $j$  całkowitego krętu każdego z elektronów – jak w przypadku atomu jednoelektronowego – a następnie obliczamy wartości liczby  $J$ , która określa całkowity moment pędu powłoki. Jest to tzw. **sprzężenie j-j**.

Dla każdej konfiguracji zarówno liczba składowych, jak i wartość całkowitego momentu pędu otrzymane tymi dwoma sposobami, są takie same. Nie znaczy to jednak, że oba te schematy są sobie równoważne także pod wszystkimi innymi względami. Okazuje się, że o tym, który z tych dwóch sposobów sumowania jest w danym przypadku bardziej uzasadniony, decydują wartości energii różnych typów oddziaływań w atomie.

Oddziaływanie magnetyczne między orbitalnym i spinowym momentem magnetycznym pojedynczego elektronu znajdującego się w polu centralnym daje się przedstawić w postaci wzoru  $\gamma(r)\vec{L} \cdot \vec{S}$ . Wynika to z faktu, że spin znajduje się w polu magnetycznym atomu i oddziałuje z nim :

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

Z kolei  $\vec{B} \propto \vec{L}$  oraz  $\vec{\mu}_s \propto \vec{S}$ , zatem  $\Delta E \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$

Oddziaływanie to nazywa się **oddziaływaniem spin-orbita**. Pełne obliczenia muszą uwzględniać również poprawki relatywistyczne. Równoczesne uwzględnienie w równaniu Schrödingera oddziaływania elektrostatycznego i spin-orbita jest zadaniem skomplikowanym, które znacznie się upraszcza, jeżeli jedno z tych oddziaływań można traktować jako znacznie mniejsze od drugiego. W związku z tym istnieją dwa krańcowe sposoby podejścia do zagadnienia atomu wieloelektronowego: 1) oddziaływanie elektrostatyczne dominuje nad oddziaływaniem spin-orbita – przybliżenie L-S; 2) oddziaływanie spin-orbita jest znacznie większe od niecentralnej części oddziaływania elektrostatycznego – przybliżenie sprzężenia j-j.

Oddziaływanie spin-orbita sprawia, że dobrą liczbą kwadratową staje się całkowity moment pędu  $\vec{J}$ . A mianowicie :

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S} + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

Stąd:

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J} \cdot \vec{J} - \vec{L} \cdot \vec{L} - \vec{S} \cdot \vec{S}) = \frac{\hbar^2}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Tak więc w wyniku sprzężenia spin-orbita energia stanu kwantowego zależy dodatkowo od liczby kwantowej  $J$  (w polu magnetycznym również od  $\mu_J$ ).

Z badań wynika, że sprzężenie Russella-Saundersa spotyka się przede wszystkim w atomach pierwiastków lekkich należących do pierwszych kolumn układu okresowego w niskich poziomach wzbudzenia, natomiast sprzężenie j-j występuje w widmach optycznych pierwiastków ciężkich grupujących się w dalszych kolumnach tego układu (także w widmach rentgenowskich), w szczególności w gazach szlachetnych w wyższych stanach wzbudzonych.