

Множество всех собственных векторов с данными значениями главного, орбитального и спинового квантовых чисел является $(2j + 1)$ -мерным пространством, где j — внутреннее квантовое число. Собственные векторы полного момента импульса \hbar ($\Omega^z \otimes I + I \otimes \Omega_0^z$) относительно оси z образуют естественный базис в этом пространстве, причем соответствующие собственные значения меняются от $-\hbar j$ до $\hbar j$ с интервалом \hbar . Если j является полуцелым, то все собственные значения являются полуцелыми кратными \hbar . Эти полуцелые множители называются магнитными квантовыми числами m соответствующих векторов и состояний. Имеется в точности одно состояние с заданными главным, внутренним, магнитным и спиновым квантовыми числами n, j, m, s , причем три из них можно выбрать произвольным образом так, чтобы выполнялись следующие условия: $s = \pm 1/2$, $|m| \leq j$ и m — полуцелое, $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots, n$ — целое и больше чем $j + s$.

Поскольку основное встречающееся здесь представление группы вращений имеет вид $U \otimes D_{1/2}$, электрон считается „частицей со спином $1/2$ “. Для других „элементарных частиц“ представление $D_{1/2}$ может заменяться другими. Если эту роль играет D_j , то говорят о частице со спином j . Фотон, например, имеет спин 1, некоторые мезоны — спин 0.

3.5 Атом с n электронами и принцип Паули

Классическая механическая система, соответствующая модели Резерфорда атома с n электронами, имеет гамильтониан

$$\sum_{j=1}^n \frac{(p_x^j)^2 + (p_y^j)^2 + (p_z^j)^2}{2m} - \sum_{j=1}^n \frac{ne^2}{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}} - \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

(мы по-прежнему пренебрегаем движением ядра). Здесь m и e — масса и заряд электрона соответственно и

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}.$$

При каноническом квантовании этой системы мы получили бы квантовую систему, гильбертовым пространством которой служило бы $\mathcal{L}^2(E^3)$, а динамическим оператором H — некоторое самосопряженное расширение формального дифференциального оператора

$$\psi \rightarrow -\frac{\hbar}{2m} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_j^2} \right) - \frac{ne^2}{\hbar} \sum_{j=1}^n \frac{\psi}{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}} - \frac{e^2}{\hbar} \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^n \frac{\psi}{r_{ij}}$$

Положим $H = H_0 + H''$, где H_0 — самосопряженное расширение формального дифференциального оператора, получаемого из H отбрасыванием последнего члена. Мы видим теперь, что если рассматривать $\mathcal{L}^2(E^{3n})$ как $\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{L}^2(E^3) \otimes \dots \otimes \mathcal{L}^2(E^3)$ (n множителей, соответствующих n электронам), то оператор H_0 можно записать в виде

$$H_0 = \sum_{j=1}^n I \otimes I \otimes \dots \otimes H' \otimes I \otimes \dots \otimes I,$$

j -й множитель где H' — самосопряженное расширение формального дифференциального оператора

$$\psi \rightarrow -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\hbar \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi$$

в $\mathcal{L}^2(E^3)$. Член H'' описывает взаимодействие электронов и препятствует полному разложению нашей системы в тензорное произведение. Оказывается, однако, что этот член можно аппроксимировать оператором вида

$$\sum_{j=1}^n (I \otimes I \otimes \cdots \otimes H''' \otimes \cdots \otimes I),$$

где H''' — оператор $\mathcal{L}^2(E^3)$ вида $\psi \rightarrow f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})\psi$. Таким образом, мы будем считать, что

$$H = \sum_{j=1}^n (I \otimes I \otimes \cdots \otimes (H' + H''') \otimes I \otimes \cdots \otimes I) + P,$$

где P — „малое возмущение“.

Мы видели в предыдущем разделе, что канонического квантования недостаточно даже в случае атома с одним электроном, и в соответствии с результатами этого раздела мы сразу же заменим $\mathcal{L}^2(E^3)$ на $\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2})$, а $H' + H'''$ — на $(H' + H''') \otimes (I + J)$, где J — другое малое возмущение. Таким образом, гильбертово пространство нашей системы будет тензорным произведением $2n$ множителей, n из которых бесконечномерны, а другие n имеют размерность 2. Если мы отбросим J и P , то получим систему с большой группой симметрий. Каждая перестановка n символов и каждое множество n вращений E^3 определяет естественным образом унитарный оператор, который коммутирует с невозмущенным динамическим оператором. Как и в разд. 3.4, мы можем описывать стационарные состояния такой системы квантовыми числами.

Действительно, пусть $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ — набор собственных векторов оператора $H' + H'''$, причем φ_k имеет квантовые числа n_k, j_k, m_k, s_k (мы считаем, что в пространстве E^3 выбрана некоторая определенная ось — например, ось z). Тогда $\varphi_1 \otimes \varphi_2 \otimes \varphi_3 \otimes \cdots \otimes \varphi_n$ будет собственным вектором невозмущенного динамического оператора; этот вектор мы можем задавать $4n$ квантовыми числами: $n_1, n_2, \dots, n_n; j_1, j_2, \dots, j_n; m_1, m_2, \dots, m_n; s_1, s_2, \dots$. Далее, такие векторы образуют базис дискретной части пространства относительно нашего оператора. Мы предположим, что настоящий динамический оператор настолько близок к невозмущенному, что каждый его собственный вектор соответствует только одному из векторов $\varphi_1 \otimes \varphi_2 \otimes \cdots \otimes \varphi_n$, так что базис собственных векторов этого оператора также описывается множеством $4n$ квантовых чисел. Состояние, соответствующее набору квантовых чисел $n_1, n_2, \dots, n_n; j_1, j_2, \dots, j_n; m_1, m_2, \dots, m_n; s_1, s_2, \dots, s_n$, можно представить себе как такое, в котором первый электрон находится в состоянии с квантовыми числами n_1, j_1, m_1, s_1 , второй — в состоянии с квантовыми числами n_2, j_2, m_2, s_2 и т. д.

При сопоставлении этой теории с данными спектроскопии оказывается, что в ней получается очень много лишних собственных векторов. На самом деле встречаются те и только те из этих векторов, которые лежат в антисимметрическом подпространстве

$$(\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2})) \circledcirc (\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2})) \circledcirc \dots \circledcirc (\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2}))$$

полного тензорного произведения. Для объяснения этого явления приходится вносить еще одну поправку в каноническое квантование: гильбертовым пространством нашей системы должно быть n -кратное антисимметрическое тензорное произведение $\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2})$ на себя, а не полное тензорное произведение; динамическим оператором должно быть ограничение на это антисимметрическое подпространство первоначального динамического оператора. Это существенное уменьшение пространства состояний оказывает сильное влияние на основные наблюдаемые нашей системы: некоторые из них пропадают, другие отождествляются. На этот случай почти дословно переносится все то, что мы говорили на стр. 102–103 о симметрических тензорных произведениях. Электроны, так

же как фотоны, имеют гораздо большее сходство с возмущениями в упругой среде, чем с классическими частицами: меняя местами какие-либо два из них, мы не вносим никакого изменения в физическую систему.

В соответствии с терминологией, принятой на стр. 103, электроны являются фермионами. Тот факт, что фотоны являются бозонами и имеют спин 1, а электроны являются фермионами и имеют спин $1/2$, оказывается иллюстрацией общего закона: бозоны всегда имеют целый спин, а фермионы — полуцелый.

Пусть $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ — собственные векторы оператора $H' + H'''$ с квантовыми числами $n_1, n_2, \dots; j_1, j_2, \dots; m_1, m_2, \dots; s_1, s_2, \dots$. Тогда собственные векторы $\varphi_{i_1} \otimes \varphi_{i_2} \otimes \dots \otimes \varphi_{i_n}$, где i_1, i_2, \dots, i_n — произвольная перестановка индексов $1, 2, \dots, n$, соответствуют одному и тому же собственному значению невозмущенного динамического оператора в полном тензорном произведении. Далее, нетрудно показать, что множество всех линейных комбинаций векторов $\varphi_{i_1} \otimes \dots \otimes \varphi_{i_n}$ пересекается с антисимметрическим тензорным произведением n пространств $\mathcal{L}^2(E^3) \otimes \mathcal{H}(D_{1/2})$ по пространству размерности не больше 1, причем это пересечение имеет размерность 1 тогда и только тогда, когда φ_i линейно независимы.

Отсюда следует, что если все n четверок квантовых чисел $n_1, j_1, m_1, s_1; n_2, j_2, m_2, s_2; \dots$ различны, то существует в точности одно стационарное состояние, соответствующее этому набору квантовых чисел; это состояние не зависит от того, в каком порядке стоят четверки квантовых чисел. Если же хотя бы две из этих четверок равны, то соответствующего состояния не существует вовсе. Тот факт, что не существует стационарного состояния, в котором два или большее число электронов имеют одинаковые квантовые числа, называется принципом Паули. Он был сформулирован до открытия квантовой механики в терминах старой квантовой теории.

После указанных выше исправлений каноническое квантование атома Резерфорда дает математическую модель атомных явлений, которая чрезвычайно успешно объясняет и предсказывает результаты спектроскопических измерений и химических опытов. Оказывается возможным, по крайней мере в принципе, свести всю химию к чисто математическим задачам. К сожалению, эти задачи, как правило, настолько сложны, что даже с помощью современных вычислительных машин мы не в состоянии заменить химика-экспериментатора. Далее, полученная модель является только приближенной (правда, в обычных условиях это приближение вполне достаточно), поскольку она не принимает во внимание эффектов, связанных с теорией относительности. Когда энергии настолько велики, что релятивистские эффекты играют важную роль, приходится строить новую, более тонкую теорию, которая разработана пока только частично и еще очень несовершенна.

Во многих случаях квантовая механика атома позволяет получить сравнительно простую качественную картину химических явлений, в то время как точное количественное описание их чрезвычайно сложно или вообще невозможно. В качестве одного примера мы в заключение коротко расскажем о том, как квантовая механика объясняет существование периодической системы элементов. Читатель увидит, что исправления нашей системы, связанные со спином и с принципом Паули, играют при этом важную роль. Не только данные спектроскопии, но и химические свойства элементов были бы совершенно другими, если бы каноническое квантование было непосредственно применимо к атому Резерфорда.

Если бы не принцип Паули, то наиболее устойчивым стационарным состоянием атома было бы такое, в котором каждый электрон находится в состоянии с главным квантовым числом 1. Поэтому следовало бы ожидать постепенного более или менее монотонного изменения свойств атома с возрастанием числа электронов, а не периодического изменения, которое наблюдается на самом деле. Однако в силу принципа Паули в состоянии с главным квантовым числом 1 может находиться не более двух электронов: когда

$n = 1, l = m = 0$ и s может принимать только два значения $\pm 1/2$. Поэтому, когда мы переходим к атому лития с тремя электронами, хотя бы один электрон должен находиться в состоянии с $n = 2$. Возможно всего 8 электронов с $n = 2$: может быть $l = 0, m = 0, s = \pm 1/2$ или $l = 1, m = -1, 0, 1, s = \pm 1/2$; таким образом имеются 2 электрона с $l = 0$ и 6 с $l = 1$. Когда мы перейдем к натрию, атому с 11 электронами, один из них должен будет находиться в состоянии с $n = 3$.

Так продолжается и далее. Существует всего

$$2(2 \cdot 0 + 1) + 2(2 \cdot 1 + 1) + \dots + 2(2(n-1) + 1) = 2(1 + 3 + 5 + \dots) = 2n$$

различных множеств квантовых чисел, если главное квантовое число равно n . Поэтому вплоть до атома с $2 + 8 + 18 + 1 = 29$ электронами — атома меди — не должно быть атомов, в которых один из электронов вынужден перейти в состояние с $n = 4$. На самом деле, однако, взаимодействие электронов изменяет собственные значения энергии настолько, что большему главному квантовому числу не всегда соответствует более высокий уровень энергии. Как показывает более тщательный анализ, действительный порядок будет таков: 1–0, 2–0, 2–1, 3–0, 3–1, 4–0, 3–2, 4–1, 5–0, 4–2, 5–1, 6–0, 4–3, 5–2, 6–1, 7–0, 6–2 (здесь первое число равно n , а второе равно l). Вообще, когда собственные значения энергии для двух n близко друг к другу, соответствующие состояния могут заполняться в обратном порядке. Приводимая ниже таблица показывает, сколько электронов каждого типа (т. е. с данными n и l) имеется в атомах, начиная с 18-го и кончая 30-м.

После цинка заполнение шести состояний типа 4–1 дает последовательно атомы галлия, германия, мышьяка, селена, брома и криптона. Заполнение состояний 5–0, 4–2 и 5–1 продолжается точно так же, как 4–0, 3–2 и 4–1, и дает новую серию из 18 элементов, начинающуюся с активного металла и заканчивающуюся инертным газом. Только переходя к атому с 58 электронами, мы получаем электрон с $l = 3$. Имеется 14 состояний типа 4–3, и элементы, внешние электроны которых находятся в этих состояниях, называются редкоземельными. Они представляют некоторую аномалию, поскольку к тому времени, когда электроны дойдут до состояния 5–3, ядра станут слишком велики, чтобы быть устойчивыми.

Таблица 1.
Число электронов в различных состояниях

N	Название	Состояние электрона								
		1–0	2–0	2–1	3–0	3–1	4–0	3–2	4–1	5–0
18	Аргон	2	2	6	2	6	—	—	—	—
19	Калий	2	2	6	2	6	1	—	—	—
20	Кальций	2	2	6	2	6	2	—	—	—
21	Скандий	2	2	6	2	6	2	1	—	—
22	Титан	2	2	6	2	6	2	2	—	—
23	Ванадий	2	2	6	2	6	2	3	—	—
24	Хром	2	2	6	2	6	1	5	—	—
25	Марганец	2	2	6	2	6	2	5	—	—
26	Железо	2	2	6	2	6	2	6	—	—
27	Кобальт	2	2	6	2	6	2	7	—	—
28	Никель	2	2	6	2	6	2	8	—	—
29	Медь	2	2	6	2	6	1	10	—	—
30	Цинк	2	2	6	2	3	2	10	—	—

Атомы, в которых прибавляется первый электрон с новым основным числом, имеют аналогичные свойства. Это атомы водорода и активных щелочных металлов. Те атомы, ко-

торые имеют на один электрон меньше, являются инертными газами. Аналогично обстоит дело с другими элементами, где, впрочем, периодичность проявляется не столь явно. Длина периодов, конечно, меняется. Первый период имеет длину 2, следующие два — длину 8, следующие два — 18 и последний полный период — длину 32. Первый и второй элементы первого периода подобны первым и последним элементам следующих двух периодов соответственно. Первые два и последние шесть элементов из периодов длины 8 подобны соответственно первым двум и последним шести элементам периодов длины 18. Наконец, если исключить редкоземельные элементы, то остающиеся элементы периода длины 32 подобны элементам периодов длины 18.

Мы не объяснили, конечно, почему из периодичности квантовых чисел должна следовать периодичность химических свойств. Для этого нам потребовалось бы построить квантовую теорию химических реакций, что не входило в наши планы.