§ 6. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

А. Гамильтониан

Для иллюстрации дальнейших проявлений $\mathcal{R}_3$-симметрии в физических системах мы от атома водорода перейдем к строению многоэлектронных атомов. Для нейтрального атома с зарядом ядра Ze и Z электронами можно записать гамильтониан в виде

$$\mathsf{H} = \sum_i \mathsf{T}_i - \sum_i Ze^2/r_i + \sum_{i<j} e^2/r_{ij} + \sum_i \xi(r_i)\, \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i. \tag{8.33}$$

Четыре слагаемых в выражении (8.33) соответствуют кинетической энергии, кулоновскому притяжению электронов к «неподвижному» ядру, кулоновскому отталкиванию между всеми парами электронов и спин-орбитальному взаимодействию, введенному в § 4. Приближение, в котором ядро рассматривается как неподвижное, допустимо, поскольку масса ядра более чем в 1800 раз превышает массу электронов. Очевидно, что все вклады в гамильтониан (кроме третьего слагаемого) представляют собой суммы одночастичных операторов. Поэтому, как и в гл. 6, § 3, это приводит к сепарабельному решению Z-частичного уравнения Шредингера. Даже третье слагаемое частично эквивалентно сумме одночастичных операторов, поскольку сумма сил отталкивания, испытываемых отдельным электроном со стороны остальных, аналогична одному эффективному отталкиванию со стороны ядра, находящегося в центре электронного облака. Можно считать, что отрицательно заряженные электроны в какой-то мере экранируют ядро от электронов, расположенных на «периферии» атома. Этот эффект можно использовать, добавляя к гамильтониану (и вычитая из него) дополнительное одночастичное слагаемое $\sum_i U(r_i)$ Тогда можно написать

$$\mathsf{H} = \mathsf{H}_0 + \mathsf{H}_1 + \mathsf{H}_2, \tag{8.34}$$

где

$$\mathsf{H}_0 = \sum_i [\mathsf{T}_i - Ze^2/r_i + U(r_i)], \tag{8.35а}$$

$$\mathsf{H}_1 = \sum_{i<j} e^2/r_{ij} - \sum_i U(r_i), \tag{8.35б}$$

$$\mathsf{H}_2 = \sum \xi(r_i)\, \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i. \tag{8.35в}$$

Здесь H_0 — сумма не зависящих от спина одночастичных операторов, в которую входит экранирующий потенциал $U(r_i)$, а H_1 — остаточное взаимодействие, получающееся после вычитания экранирующего потенциала из суммы кулоновских отталкиваний. Поэтому $U(r_i)$ выбирается так, чтобы член H_1 был мал, но мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе, так как он не имеет отношения к симметрии.

Уравнение Шредингера решается методом теории возмущений. Член H_0 принимается за невозмущенный гамильтониан, и для него существует точное решение в сепарабельной форме (п. Б). Из двух остающихся частей гамильтониана H обычно наиболее существенно остаточное взаимодействие H_1, и оно рассматривается далее в п. В на основе теории возмущений для вырожденного уровня в первом порядке (гл. 5, § 8). Это приводит к так называемой LS-связи. В дальнейшем учитывается (тоже в рамках теории возмущений для вырожденного уровня) слагаемое H_2, которое предполагается малым по сравнению с H_1. В некоторых атомах спин-орбитальное взаимодействие сравнительно велико, и тогда приходится рассматривать совместно сумму $\mathsf{H}_1+\mathsf{H}_2$ по теории возмущений; этот случай называют случаем промежуточной связи. Иногда член H_1 оказывается малым по сравнению с H_2; в этом случае проще рассматривать в качестве невозмущенного гамильтониана сумму $\mathsf{H}_0+\mathsf{H}_2$, которая, хотя и зависит от спина, является все же суммой только одночастичных операторов. Остаточное взаимодействие H_1 рассматривается затем с помощью теории возмущений для вырожденного уровня как малое по отношению к новому невозмущенному гамильтониану. Такой предел называют случаем jj-связи; мы не будем его рассматривать.

Б. Принцип Паули и заполнение оболочек

Согласно формуле (8.35а), невозмущенный гамильтониан $\mathsf{H}_0=\sum_i \mathsf{H}_0(i)$ является сферически-симметричным и не зависит от спина. Поэтому собственные функции оператора $\mathsf{H}_0(i)$ имеют тот же вид $\psi=u_{nl}(r)Y^{(l)}_{m_l}(\theta, \varphi)\chi^{(1/2)}_m$, что и в атоме водорода, за одним исключением: радиальные волновые функции $u_{nl}(r)$ и энергии E_{nl} даются теперь

решением радиального дифференциального уравнения, содержащего множитель Z и экранирующее слагаемое $U(r_i)$. Таким образом, решение для Z-электронного гамильтониана может быть записано в сепарабельной форме в виде произведений одночастичных волновых функций

$$\prod_i \psi_{\gamma_i}(\mathbf{r}_i), \tag{8.36}$$

где символом γ_i обозначен набор одночастичных индексов nlm_lm_s для частицы i; соответствующий уровень энергии обозначается через $\sum_i E_{\gamma_i}$.

В связи с неразличимостью тождественных частиц в квантовой механике (гл. 5, § 9) пришлось постулировать, что волновая функция системы частиц должна быть либо полностью симметричной, либо полностью антисимметричной. Полностью симметричной является волновая функция, которая не меняется при перестановке любой пары частиц. Тогда, если обозначить через P_{ij} оператор обмена пары частиц i и j, можно написать $\mathsf{P}_{ij}\Psi=\Psi$. Полностью антисимметричная функция определяется так, чтобы для всех пар частиц i и j выполнялось соотношение $\mathsf{P}_{ij}\Psi=-\Psi$. Согласно экспериментальным данным, частицы с целым спином (например, мезоны) обладают симметричными волновыми функциями, а частицы с полуцелым спином (например, электроны) — антисимметричными волновыми функциями. Отсюда следует, что произведения типа (8.36) неприемлемы для Z-электронного атома. Однако для каждого набора индексов $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z$ в формуле (8.36) (все индексы предполагаются различными) имеется всего $Z!$ различных произведений (8.36), получаемых с помощью всех $Z!$ различных перестановок номеров частиц. Единственная комбинация этих произведений обладает требуемым свойством антисимметрии. Эту комбинацию удобно записать в виде определителя — так называемого детерминанта Слэтера:

$$\Psi(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z) = (Z!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{\gamma_1}(1) & \psi_{\gamma_2}(1) \ldots \psi_{\gamma_Z}(1) \\ \psi_{\gamma_1}(2) & \psi_{\gamma_2}(2) \ldots \psi_{\gamma_Z}(2) \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \psi_{\gamma_1}(Z) & \psi_{\gamma_2}(Z) \ldots \psi_{\gamma_Z}(Z) \end{vmatrix}. \tag{8.37}$$

Величина, стоящая перед детерминантом, — это нормировочный множитель. После раскрытия детерминанта становится ясно, что $\Psi(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z)$ есть сумма произведений вида (8.36). Действие оператора P_{ij} состоит в перестановке двух строк детерминанта и потому приводит к изменению его знака Следовательно, функция $\Psi(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z)$ полностью антисимметрична и все-таки является собственной функцией оператора H_0 с собственным значением энергии $\sum_i E_{\gamma_i}$. (С точки зрения теории групп полностью антисимметричная функция преобразуется по одномерному неприводимому представлению симметрической группы $\mathscr{S}_Z$ всех перестановок, а $\Psi(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z)$ является проекцией произведения (8.36) на это представление. Свойства группы $\mathscr{S}_Z$ подробно рассматриваются в т. 2, гл. 17.)

При совпадении любой пары индексов γ_i два столбца детерминанта (8.37) оказываются одинаковыми, так что детерминант обращается в нуль при всех значениях координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots$. Поэтому в произведениях (8.36), из которых построена функция $\Psi(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_Z)$, два электрона не могут занимать одинаковых одночастичных состояний γ_i; это положение известно под названием принципа Паули.

Таким образом, низшие уровни энергии атома можно получить, выбрав значения γ_i, соответствующие низшим одночастичным энергиям. Ввиду вырождения одночастичных энергий по отношению к m_l и m_s для Z-электронной волновой функции (8.37) имеет место еще большее вырождение. Например, шестикратное вырождение p-уровня приводит к 15-кратному вырождению возможных детерминантов (8.37) для двух электронов на p-орбитах (15 — это число способов, которыми можно выбрать два разных одночастичных состояния $m_l m_s$ из шести). Максимальное число электронов, которое можно поместить на орбиты с энергией E_{nl} и с фиксированными значениями nl, равно кратности вырождения $2(2l+1)$ данного одночастичного уровня; такую систему электронов принято называть заполненной оболочкой. Очевидно, что заполненная оболочка является невырожденной системой, поскольку она по определению содержит число частиц, необходимое и достаточное для того, чтобы каждое воз-

можное одночастичное состояние γ с некоторыми выбранными значениями n и l появилось в детерминанте (8.37). Можно также показать, что полный спин и полный орбитальный угловой момент заполненной оболочки равны нулю, т. е. $L=S=0$. Для этого мы прежде всего заметим, что в заполненной оболочке в суммы $M_s=\sum m_s$ и $M_L=\sum m_l$ положительные и отрицательные значения m_s и m_l входят в равной мере; следовательно, $M_s=M_L=0$. Аналогично, если обозначить через Ψ волновую функцию заполненной оболочки, то $\mathsf{L}_+\Psi=\mathsf{S}_+\Psi=0$, а потому в силу формулы (7.31) мы имеем $L=S=0$. Равенство $\mathsf{L}_+\Psi=0$ следует из того, что оператор $\mathsf{L}_+=\sum_i l_+(i)$ увеличивает значение m_l некоторой частицы, и, поскольку все возможные m_l уже встречаются в детерминанте, функция $\mathsf{L}_+\Psi$ описывается детерминантом с двумя одинаковыми столбцами, а потому равна нулю. Так же доказывается равенство $\mathsf{S}_+\Psi=0$.

Несмотря на то что входящий в H_0 эффективный одночастичный потенциал несколько иной, нежели в случае атома водорода, порядок следования одночастичных уровней энергии E_{nl} для легких атомов сохраняется тем же. Оказывается, что заполнение оболочек происходит при значениях $Z=2$, 4, 10, 12 и 18, т. е. заполняются оболочки $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ и $3p$. Для атомов, имеющих один электрон вне заполненной оболочки, таких, как литий ($Z=3$), бор ($Z=5$), натрий ($Z=11$) и алюминий ($Z=13$), спиновый и орбитальный угловые моменты атома будут в точности совпадать с соответствующими значениями для последнего электрона: $S={}^1/_2$ и $L=0$, 1, 0, 1 в перечисленных примерах. Многие свойства атома определяются электронами, находящимися вне заполненных оболочек, и именно эта закономерность лежит в основе периодической системы элементов. В частности, в атомах инертных газов все оболочки заполнены, а в атомах щелочных металлов имеется один электрон вне заполненных оболочек, так называемый валентный электрон.

Поскольку основное состояние заполненной оболочки является невырожденным, учет возмущений H_1 и H_2, входящих в выражение (8.35), приводит к малому сдвигу уровня энергии без какого-либо расщепления.

Для атома с одним электроном вне заполненной обо-

лочки влияние возмущения H_1 вновь сводится просто к сдвигу энергии основного состояния. Хотя основное состояние имеет $2(2l+1)$-кратное вырождение одночастичного уровня валентного электрона, оно все же не расщепляется возмущением H_1, поскольку оператор H_1, подобно оператору H_0, инвариантен по отношению к вращениям отдельно в спиновом и координатном пространстве. Влияние возмущения H_2 качественно такое же, как и ранее описанное для атома водорода (*рис. 8.1, б*).

Если рассматривать инверсии, то четность каждого одноэлектронного состояния равна $(-1)^l$, причем четность детерминанта Слэтера равна произведению четностей заполненных одноэлектронных состояний. Поэтому заполненная оболочка обладает положительной четностью и все состояния, образованные помещением t электронов в валентное состояние nl, будут иметь одинаковую четность $(-1)^{tl}$.

В. Атомы с несколькими валентными электронами, *LS*-связь

Пусть в атоме имеется t электронов на валентном уровне nl. Тогда существует набор определителей (8.37), соответствующих разным выборам чисел m_s и m_l для t занятых состояний. Число таких определителей будет равно числу способов выбора t различных одночастичных состояний $m_s m_l$ из их полного возможного числа $2(2l+1)$, т. е. оно равно $(4l+2)!/(4l+2-t)!t!$. Возмущение H_1 снимает это вырождение, и мы кратко рассмотрим характер возникающего расщепления. Прежде всего упростим задачу на том основании, что для понимания эффекта расщепления достаточно учесть лишь взаимодействие между валентными электронами, а потому нужно рассмотреть лишь определители для t валентных электронов. Можно показать, что взаимодействие между двумя электронами в заполненных оболочках или между электроном, находящимся в заполненной оболочке, и валентным электроном приводит к одинаковому сдвигу энергий всех состояний $m_l m_s$ валентных электронов.

Как отмечалось выше, возмущение H_1 инвариантно относительно вращений порознь в координатном и спиновом пространствах, так что H_1 коммутирует с обоими

наборами операторов L_q и S_q. Можно даже рассматривать L_q как инфинитезимальные операторы одной группы $\mathcal{R}_3$, а S_q — другой такой же группы. Набор из шести инфинитезимальных операторов L_q, S_q описывает группу, являющуюся прямым произведением групп

$$\mathcal{R}_3^L \times \mathcal{R}_3^S,$$

ее неприводимые представления отмечаются парами индексов L и S, соответствующими каждой из групп-сомножителей (гл. 4, § 21). В теории возмущений для вырожденного уровня (гл. 5, § 8) мы должны снабдить матрицу оператора H_1 наборами определителей, каждый из которых вырожден по отношению к невозмущенному гамильтониану H_0. Но так как оператор H_1 инвариантен по отношению к данному произведению групп, при использовании базисных векторов, принадлежащих неприводимому представлению $\mathsf{D}^{(LS)}$ этого произведения, матрица гамильтониана H_1 разобьется на меньшие матрицы с индексами LS, причем матричные элементы между состояниями с разными индексами LS будут равны нулю. Кроме того, будет отсутствовать связь между состояниями с разными значениями M_L и M_S и будет существовать вырождение кратности $(2L+1)(2S+1)$, соответствующее размерности представления $\mathsf{D}^{(LS)}$. Вопрос о том, какие значения L и S могут возникать при заданных значениях l и t, довольно сложен; мы кратко рассмотрим его в п. Г. Еще более сложной задачей является фактическое вычисление матричных элементов гамильтониана H_1 (случаи $t=2$ и $t=3$ см. в т. 2, приложение 5). Вообще говоря, состояния с определенными значениями L и S представляют собой весьма сложные суммы детерминантов Слэтера, и их обычно в таком виде не выражают.

Рассмотренная выше ситуация носит название LS-связи. Набор из $(2L+1)(2S+1)$ состояний с данными L и S часто называют термом. Рассмотрим теперь действие возмущения H_2, предполагая, что оно достаточно мало и не вызывает смешивания между различными собственными значениями матрицы гамильтониана H_1. Тогда действие возмущения H_2 сводится к расщеплению $(2L+1)(2S+1)$-кратного вырождения, или с точки зрения теории групп к сужению группы симметрии от $\mathcal{R}_3^L \times \mathcal{R}_3^S$ до группы $\mathcal{R}_3$ одновременных вращений пространствен-

ных и спиновых переменных, которая описывается инфинитезимальными операторами $\mathsf{J}_q=\mathsf{L}_q+\mathsf{S}_q$. Возмущение H_2, не будучи инвариантным относительно произведения групп, инвариантно относительно группы одновременных вращений. Это следует из равенства $[J_q, \mathbf{l}\cdot\mathbf{s}]=0$, которое вытекает непосредственно из перестановочных соотношений для $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ (с учетом того, что операторы $\mathbf{l}$ и $\mathbf{s}$ коммутируют; задача 8.4). Таким образом, уровни с кратностью вырождения $(2L+1)(2S+1)$ расщепляются на уровни с кратностью вырождения $2J+1$, отмеченные значениями индекса J

$$J=(L+S),\ (L+S-1),\ \ldots,\ |L-S|. \qquad (8.38)$$

Эта формула для возможных значений J — не что иное, как обычное правило векторного сложения (8.9), поскольку при одновременном вращении представление $\mathsf{D}^{(LS)}$ есть просто произведение представлений $\mathsf{D}^{(L)}\otimes\mathsf{D}^{(S)}$ группы $\mathcal{R}_3$. Простое выражение для зависимости этого расщепления от J при фиксированных значениях LS можно получить на основании теоремы Вигнера — Эккарта. Обозначим через α все индексы волновой функции, кроме LS и J; тогда расщепление, обусловленное возмущением H_2, дается выражением

$$\begin{aligned}\Delta_J &= \langle\alpha LSJM\left|\sum_i \xi(r_i)\,\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{s}_i\right|\alpha LSJM\rangle = \\ &= A_{\alpha LS}\langle\alpha LSJM\,|\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\,|\,\alpha LSJM\rangle = \\ &= \frac{1}{2}A_{\alpha LS}\{J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)\}. \qquad (8.39)\end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались тем, что произведение $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, вообще говоря, не пропорциональное спин-орбитальному взаимодействию, обладает все-таки теми же трансформационными свойствами по отношению как к $\mathcal{R}_3^L$, так и к $\mathcal{R}_3^S$. Доказать справедливость такого вывода выражения (8.39) можно методами, изложенными в гл. 7, § 4, п. Ж. Постоянные $A_{\alpha LS}$ нельзя вычислить, не зная точного вида волновых функций, но зависимость от J дается, очевидно, выражением (8.39). В частности, уровни энергии упорядочены по J и их разности даются выражением

$$\Delta_J-\Delta_{J-1}=\frac{1}{2}A_{\alpha LS}\{J(J+1)-(J-1)J\}=JA_{\alpha LS}.$$

Эта формула известна под названием правила интервалов Ланде. Вообще говоря, величины $A_{\alpha LS}$ положительны (одного знака с ξ), когда оболочка занята менее чем наполовину, и отрицательны в противоположном случае. Это означает, что наименьшее значение $|L-S|$ числа J соответствует минимальной энергии в нижней половине оболочки, а наибольшее $L+S$ — в верхней. Эти выводы иллюстрируются в п. Г в случае двух и трех валентных p-электронов.

Действие магнитного поля на атом с многими электронами выражается в том, что к гамильтониану добавляется слагаемое

$$\mathsf{H}_{\text{магн}}=(\mathsf{L}_z+2\mathsf{S}_z)\,B\mu_B,$$

полученное суммированием слагаемых вида (8.29) по всем электронам. Это приводит к расщеплению уровня J с $(2J+1)$-кратным вырождением. Поскольку оператор $\mathsf{H}_{\text{магн}}$ является z-компонентой вектора, в силу теоремы Вигнера — Эккарта его матричные элементы (как и в § 5) пропорциональны матричным элементам оператора J_z для состояний из данного J-мультиплета. Поэтому можно написать, что

$$\mathsf{H}_{\text{магн}}=g_J\,\mathsf{J}_z B\mu_B.$$

В теории LS-связи константу g_J, называемую g-фактором Ланде, при данных L и S можно вычислить по формуле (8.32):

$$g_J=\frac{3}{2}+[S(S+1)-L(L+1)]/2J(J+1). \qquad (8.40)$$

Поэтому расщепление J-мультиплета пропорционально величине $\langle \mathsf{J}_z\rangle=M_J$ и собственные состояния отмечаются индексом M. Благодаря наличию формулы (8.40) экспериментально измеренное расщепление дает информацию о L и S.

Г. Классификация термов

Атомы с двумя валентными электронами

Если атом состоит из замкнутых оболочек и содержит всего два валентных электрона в состояниях с орбитальным угловым моментом l, то в соответствии с обычным

правилом векторного сложения единственными возможными значениями L и S могут быть $L=0, 1, 2, \ldots, 2l$ и $S=0, 1$. Но не все комбинации этих значений L и S оказываются разрешенными, когда на волновую функцию налагается необходимое условие антисимметрии. Как будет показано ниже, состояния с четными L симметричны относительно перестановки орбитальных координат, а состояния с нечетными L — антисимметричны. Будет показано также, что относительно перестановки спиновых переменных двух частиц состояния с $S=1$ являются симметричными, а состояния с $S=0$ — антисимметричными. Таким образом, для полностью антисимметричных состояний разрешенными являются следующие комбинации: $S=1$ при нечетном L и $S=0$ при четном L.

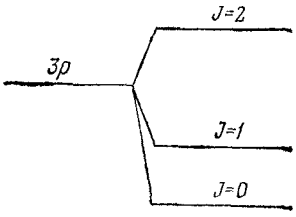

Рис. 8.2.

Для состояний с данными L и S, которые иногда называют термами, принято обозначение ^{2S+1}L. *Индекс $2S+1$ называют* мультиплетностью терма, поскольку им определяется число уровней J, на которые расщепляется терм при включении возмущения H_2[формула (8.38)]. Так, в случае двух валентных электронов с $l=1$ (например, в атоме углерода с $Z=6$) должны быть термы ^3P,^1S и ^1D (здесь мы по-прежнему пользуемся спектроскопическими обозначениями S, P, D. . . для $L=0, 1, 2, \ldots$). Учет возмущения H_2 не может привести к расщеплению «синглетных» термов ^1S и ^1D, поскольку при $S=0$ имеется единственная возможность $J=L$. Однако «триплетный» терм расщепляется на три уровня с $J=2$, 1 и 0, энергии которых даются формулой (8.39); уровни представлены на рис. 8.2.

Доказательство перестановочной симметрии двухчастичной волновой функции

Здесь мы выведем указанное выше соотношение между значениями L и S для двух электронов и симметрией по отношению к независимой перестановке координатных и спиновых переменных этих электронов. Рассмотрим

сначала возможные координатные волновые функции. Если у двух частиц одинаковые наборы одночастичных индексов nl, то двухчастичные волновые функции могут отмечаться либо индексом m_1m_2 в базисе простого произведения, либо индексом LM, где $L=2l, 2l-1, \ldots, 1, 0$, в связанном базисе. Заметим, что состояние с максимальным значением $M=L=2l$ соответствует простому произведению с $m_1=m_2=l$ и поэтому является симметричным: обе частицы находятся в одном и том же состоянии. Поскольку понижающий оператор $\mathsf{L}_-=l_-(1)+l_-(2)$ тоже симметричен, ясно, что все состояния с максимальным значением $L=2l$ и любыми значениями M тоже симметричны. Рассмотрим далее состояния с $M=2l-1$. В базисе простых произведений имеются два таких состояния: с $m_1=l$, $m_2=l-1$ и с $m_1=l-1$, $m_2=l$; в связанном базисе они будут различаться индексами $L=2l$ и $L=2l-1$. В базисе простых произведений оператор перестановки P_{12} просто меняет местами два состояния, так что ему соответствует матрица $\left(\begin{smallmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{smallmatrix}\right)$ с нулевым характером. Отсюда мы заключаем, что и в случае связанного базиса, в котором состояние с $L=2l$ симметрично, состояние с $L=2l-1$ должно быть антисимметричным, чтобы обеспечивалось равенство нулю характера. Продолжая такие рассуждения, мы видим, что при $M=2l-2$ имеется набор из трех состояний, причем характер матрицы равен 1, так что состояние с $L=2l-2$ симметрично. Обобщая данный результат, мы приходим к выводу, что состояния с четным L симметричны, а с нечетным — антисимметричны.

В случае полуцелого спина s аналогичные рассуждения показывают, что состояние с максимальным спином $S=2s$ вновь симметрично, со спином $S=2s-1$ антисимметрично и т. д. Но поскольку s — полуцелое, это означает, что нечетным S соответствуют симметричные состояния, а четным — антисимметричные. В частности, для электрона с $s={}^1/_2$ двухчастичное состояние с $S=1$ является симметричным, а с $S=0$ — антисимметричным.

Атомы с тремя валентными электронами

Классификация термов двух валентных электронов была установлена путем анализа перестановочной симметрии орбитальной и спиновой частей волновой функ-

ции. В случае трех частиц следует точно так же использовать группу $\mathscr{S}_3$ всех перестановок трех объектов. Эта группа была введена в гл. 2, § 2 (пример 10), и был показан ее изоморфизм точечной группе D_3 (гл. 2, § 3; гл. 2, § 7, п. В). Следовательно, она имеет таблицу характеров, совпадающую с приведенной в табл. 4.2 для D_3 (табл. 8.1).

Таблица 8.1

$\mathscr{S}_3$	E	$\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}1&2&3\\3&1&2\end{pmatrix}$	P_{12}, P_{23}, P_{31}
$T^{(s)}$	1	1	1
$T^{(a)}$	1	1	—1
$T^{(m)}$	2	—1	0

Для различения неприводимых представлений мы введем индексы s, a, m, соответствующие симметричному, антисимметричному и смешанному представлению. Представление $T^{(s)}$ является единичным, а потому оно симметрично по отношению к любым перестановкам. Представление $T^{(a)}$ является антисимметричным, поскольку любая парная перестановка P_{ij} приводит к изменению знака. Заметим, что элементы второго класса, подобные $\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}$, являются произведением двух парных перестановок $\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}=P_{13}P_{12}$ и потому имеют индекс $+1$ в таблице для $T^{(a)}$. Двумерное представление $T^{(m)}$ обладает базисными функциями, которые не являются ни симметричными, ни антисимметричными; оно называется просто смешанным. (Для группы $\mathscr{S}_n$ с $n>3$ имеется более одного типа смешанных представлений, и их следует отмечать более сложными индексами; т. 2, гл. 17.)

Пользуясь таблицей характеров, можно проанализировать (как в гл. 4, § 17) разложение произведения представлений, и тогда оказывается, что $T^{(a)}$ входит только в произведения

$$T^{(s)}\otimes T^{(a)},\quad T^{(a)}\otimes T^{(s)},\quad T^{(m)}\otimes T^{(m)}. \tag{8.41}$$

Следовательно, полностью антисимметричную волновую функцию для трех электронов можно построить из отдельных орбитальной и спиновой частей только при

условии, что эти части преобразуются согласно представлениям (8.41). Перейдем теперь к определению возможных значений L и S, связанных с перестановочной симметрией (по аналогии со случаем двух электронов). Вообще говоря, поскольку операторы $L_\pm$ (и $S_\pm$) симметричны, при данном значении L (или S) состояния с разными M_L (или M_S) обладают одинаковой перестановочной симметрией.

Если частицы 1 и 2 в силу векторной связи дают $S=1$, то связь с частицей 3 может дать $S={}^3/_2$ и $S={}^1/_2$. Если же частицы 1 и 2 дают $S=0$, то за счет частицы 3 возникает другое состояние — с $S={}^1/_2$. Учитывая мультиплетность состояний $2S+1$, мы получаем правильное полное число состояний $2^3=8$. Рассуждая так же, как и в случае двух частиц, приходим к выводу, что четыре состояния с $S={}^3/_2$ должны быть симметричными. Этим и исчерпывается число симметричных состояний, поскольку в общем случае число симметричных тройных произведений, которые можно образовать из n разных одночастичных состояний, равно ${}^1/_6 n(n+1)(n+2)$; при $n=2$ это число равно четырем. Аналогично число антисимметричных состояний равно ${}^1/_6 n(n-1)(n-2)$, причем при $n=2$ оно равно нулю. Это и понятно, если имеются только два одночастичных состояния, поскольку в этом случае две частицы из трех должны были бы находиться в одинаковых состояниях, так что антисимметрия невозможна. Поэтому состояния с $S={}^1/_2$ обладают смешанной симметрией, и то, что таких состояний должно быть два (в дополнение к мультиплетности $2S+1$), можно было сказать заранее, так как представление $\mathsf{T}^{(m)}$ двумерно.

Аналогичные рассуждения для орбитальных состояний показывают, что при $l=1$ имеется одно антисимметричное состояние; поэтому оно должно иметь $L=0$ и соответствует просто определителю, построенному на трех одночастичных состояниях с $m=1, 0, -1$. По правилу векторного сложения $3^3=27$ состояний следующим образом подразделяются по значениям L: $S+3P+2D+F$, причем вновь F-состояние как состояние с максимальным L должно быть симметричным. Однако общее число симметричных состояний равно теперь ${}^1/_6\times3\times4\times5=10$; это указывает на то, что одно из P-состояний также должно быть симметричным. Поэтому остающаяся пара

P- и D-состояний должна обладать смешанной симметрией.

Объединяя эти выводы с помощью формулы (8.41), мы заключаем, что, например, для атома азота ($Z=7$) с тремя валентными p-электронами возможные термы таковы: ^4S, ^2P и ^2D. Для детального построения волновых функций последних двух состояний необходимо использовать коэффициенты Клебша — Гордана для группы $\mathscr{S}_3$ при разложении произведения представлений $\mathsf{T}^{(m)} \otimes \mathsf{T}^{(m)}$ с целью образования антисимметричной функции.

Результаты, полученные выше в какой-то мере искусственно, могут быть получены также путем использования характеров симметризованных произведений (т. 2, приложение 3, §. 1; см. также гл. 18, § 10). Обобщение на случай большего числа валентных частиц, будучи в принципе простым, оказывается более трудоемким.

Д. Упорядочение термов

Чтобы вычислить относительные энергии различных возможных термов на основе описанных ниже методов, в частности чтобы найти значения S и L основного состояния, необходимо вычислить матрицу возмущения H_1 в этих состояниях. В простых примерах, приведенных выше, имелось не более одного терма с заданными значениями S и L, так что матрица, записанная в связанном LS-базисе, будет диагональной. Вычисление матричных элементов, как правило, оказывается весьма сложным процессом, который мы не будем рассматривать детально. Существует, однако, ряд общих моментов в такого рода вычислениях, обусловленных наличием симметрии и находящих простые объяснения.

Имеется тесная связь между значением полного спина S и симметрией волновой функции при перестановках как спиновых, так и пространственных переменных, выполняемых порознь. В частности, мы видели, что волновые функции для системы t электронов с максимальным спином $S={}^1/_2t$ должны быть полностью симметричными при перестановках спиновых переменных и потому полностью антисимметричными при перестановках пространственных переменных. При произвольных значениях S можно получить некую меру симметрии, если заметить,

что для любой пары частиц i и j существует следующее соотношение между оператором полного спина $\mathbf{S}(ij) = \mathbf{s}(i) + \mathbf{s}(j)$ и оператором спинового обмена P^S_{ij}, переставляющим спиновые переменные частиц i и j:

$$\mathbf{S}^2(ij) = 1 + P^S_{ij}. \tag{8.42}$$

Действительно, в полном наборе четырех спиновых состояний двух частиц со спином $^1/_2$ обе части равенства (8.42) имеют одинаковую матрицу (задача 8.8). Переходя далее к системе t электронов и суммируя левую часть равенства (8.42) по всем парам частиц, получаем

$$\sum_{i<j} [\mathbf{s}(i) + \mathbf{s}(j)]^2 = \sum_{i<j} [\mathbf{s}^2(i) + s^2(j)] + 2\sum_{i<j} \mathbf{s}(i)\cdot\mathbf{s}(j),$$

тогда как для квадрата полного спина имеем

$$\mathbf{S}^2 = \left(\sum_i \mathbf{s}(i)\right)^2 = \sum_i \mathbf{s}^2(i) + 2\sum_{i<j} \mathbf{s}(i)\cdot\mathbf{s}(j).$$

Объединив последние два соотношения с (8.42), получим

$$\mathbf{S}^2 = \sum_{i<j} \mathsf{P}^S_{ij} + \sum_i \mathbf{s}^2(i) + \sum_{i<j} [1 - \mathbf{s}^2(i) - \mathbf{s}^2(j)] = \\ = \sum_{i<j} \mathsf{P}^S_{ij} + t - \frac{1}{4}t^2, \tag{8.43}$$

если учтем, что $\mathbf{s}^2(i) = {}^3/_4$ для любой частицы с $s = {}^1/_2$. Оператор $\mathsf{M}^S = \sum_{i<j} \mathsf{P}^S_{ij}$ есть искомая прямая мера перестановочной симметрии, поскольку каждая симметричная пара дает собственное значение $+1$, а антисимметричная — собственное значение -1. Из равенства (8.43) видна связь между оператором M^S и полным спином S. В частности, состояния с максимальным спином $S = {}^1/_2 t$ одновременно являются собственными функциями оператора M^S, соответствующими собственным значениям ${}^1/_2 t(t-1)$, чем подтверждается полная симметрия всех пар спинов. Для состояний с $S = {}^1/_2$ при $t = 3$ формула (8.43) дает, что M^S имеет нулевое собственное значение, так что состояние смешанной симметрии $\mathsf{T}^{(m)}$ для трех частиц содержит симметричные и антисимметричные пары в одинаковой пропорции. Вообще говоря, из формулы (8.43) явствует, что при уменьшении S уменьшается и собственное зна-

чение оператора M^S, т. е. постепенно снижается число симметричных пар спинов.

По определению любая полностью антисимметричная волновая функция Ψ должна удовлетворять соотношению $\mathsf{P}_{ij}\Psi=-\Psi$, где P_{ij} — оператор перестановки всех переменных для частиц i и j. Однако $\mathsf{P}_{ij}=\mathsf{P}^r_{ij}\mathsf{P}^S_{ij}$, где P^r_{ij} — оператор перестановки только пространственных координат, так что $\mathsf{P}^r_{ij}\Psi=-\mathsf{P}^S_{ij}\Psi$. Поэтому на классе антисимметричных волновых функций мы всегда имеем точное соотношение $\mathsf{P}^r_{ij}\equiv-\mathsf{P}^S_{ij}$. Определив далее оператор $\mathsf{M}^r=\sum\limits_{i<j}\mathsf{P}^r_{ij}$, имеем $\mathsf{M}^r\equiv-\mathsf{M}^S$, откуда с учетом соотношения (8.43) находим

$$\langle\alpha LS\,|\,\mathsf{M}^r\,|\,\alpha LS\rangle=t-\frac{1}{4}t^2-S(S+1). \qquad (8.44)$$

При фиксированном числе t электронов уменьшение полного спина S означает увеличение M^r и, стало быть, возрастание числа пар частиц, симметричных по отношению к перестановке их пространственных координат. При максимальном значении спина $S={}^1/_2t$ величина M^r, согласно формуле (8.44), равна $-{}^1/_2t(t-1)$, что соответствует полной антисимметрии по пространственным координатам для всех пар частиц.

Вернемся теперь к уровням энергии атомов и рассмотрим следствия, вытекающие из связи между спином и перестановочной симметрией. Поскольку упорядочение термов определяется отталкиванием между электронами, основным состоянием будет то, в котором отталкивание минимально. Как правило, отталкивание минимально при минимальной симметрии электронов относительно перестановок пространственных координат. Согласно формуле (8.44), это соответствует максимальному значению спина $S={}^1/_2t$, когда все пары частиц антисимметричны по координатам. Поэтому основное состояние должно соответствовать максимальному спину $S={}^1/_2t$, а энергии при других значениях S должны возрастать с уменьшением S. Этот вывод интересен тем, что он относится к спину, хотя возмущение H_1 от спина не зависит. Это объясняется тем, что значениями S определяется спиновая симметрия, которой через условие полной антисимметрии волновой функции определяется координатная симметрия системы электронов.

Значение $^1/_2 t$ 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 $S = +^1/_2 t$ может быть достигнуто лишь при заполнении первой половины оболочки $t \leqslant 2l+1$. 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 Рака́ заменены изложенными в нашей книге.

Из более новых учебников рекомендуем

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

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