

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

МЕТОДЫ РАСЧЕТА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

В § 1 проводится ряд подробных вычислений уровней энергии атома для конфигураций p^2 и p^3 в подкрепление качественных результатов, полученных в гл. 8. В § 2 мы возвращаемся к теории углового момента и группы \mathcal{R}_3 ; здесь рассматриваются более сложные задачи, которые возникают при связывании более двух угловых моментов. Некоторые из сделанных выводов используются в § 3 для вычисления интенсивностей атомных переходов. В последних двух параграфах (§ 4 и 5) приводятся дополнительные сведения о влиянии симметрии кристаллического поля — кроме тех, которые приводились в т. 1, гл. 9, § 9.

§ 1. ЭНЕРГИИ ТЕРМОВ ДЛЯ КОНФИГУРАЦИЙ p^2 И p^3

Два валентных p -электрона

Сначала вычислим энергию трех термов 3P , 1S и 1D для двух электронов, находящихся в оболочке с $l=1$ (гл. 8, § 6, п. Г), пользуясь простейшим методом «диагональной суммы». Более сложный метод, требующий знания табличных коэффициентов, излагается в § 2. Мы воспользуемся тем обстоятельством, что, поскольку кулоновское отталкивание e^2/r_{12} инвариантно относительно вращений всех частиц, энергии независимы от M_L и диагональны по L . Это дает нам возможность выбрать любое удобное значение M_L . Матричные элементы кулоновского отталкивания проще всего вычислить в мультиплективном базисе $m_1 m_2$ (а не в связанном базисе LM_L). Далее, нам известно, что след матрицы не зависит от базиса. Обозначим искомые энергии термов через E_L , а диагональные матричные элементы в мультиплективном базисе — через $E(m_1 m_2)$. Тогда, рассматривая матрицу от-

дельно при каждом значении M , мы сможем вывести систему уравнений, связывающих E_L с $E(m_1 m_2)$.

Сначала возьмем максимальное значение $M = 2$, при котором имеется единственное базисное состояние; тогда мы получим непосредственно $E_D = E(11)$. При значении $M = 1$ имеются два базисных состояния, так что $E_P + E_D = E(10) = E(01)$. При $M = 0$ имеются три базисных состояния, что дает $E_S + E_P + E_D = E(1-1) + E(00) + E(-11)$. Остается вычислить диагональные матричные элементы

$$\begin{aligned} E(m_1 m_2) = & \\ = \int \int dr_1 dr_2 u_{nl}^2(r_1) u_{nl}^2(r_2) Y_{m_1}^{(l)}(\theta_1 \varphi_1) Y_{m_2}^{(l)}(\theta_2 \varphi_2) Y_{m_1}^{(l)}(\theta_1 \varphi_1) \times & \\ \times Y_{m_2}^{(l)}(\theta_2 \varphi_2) (e^2/r_{12}). & \end{aligned}$$

Это можно сделать без дополнительных усилий при любом l . Взаимодействие $1/r_{12}$ разделяется на части, зависящие от каждого электрона; для этого нужно разложить данное взаимодействие по полиномам Лежандра с аргументом $\cos \theta_{12}$ (где θ_{12} — угол между векторами r_1 и r_2) и затем воспользоваться теоремой сложения сферических гармоник [формула (П4.8)]. Далее, интегралы по угловым переменным вычисляются с привлечением формулы (П4.6). Таким образом, выполнив разложение

$$e^2/r_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} v_k(r_1, r_2) P_k(\cos \theta_{12})$$

и записав радиальный интеграл в виде

$$F^{(k)} = \int \int r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 u_{nl}^2(r_1) u_{nl}^2(r_2) v_k(r_1, r_2),$$

получаем

$$\begin{aligned} E(m_1 m_2) = & \\ = \sum_{k \text{ (четное)}}^{2l} F^{(k)} C^2(kll, 000) C(kll, 0m_1 m_1) C(kll, 0m_2 m_2). & \end{aligned} \quad (\text{П5.1})$$

Верхний предел в сумме по k появился из-за векторного сложения величин k , l и l ; при больших k коэффициенты C равны нулю. Ограничение четными k вытекает из учета четности в одночастичном интеграле (П4.6). При

$k=0$ все коэффициенты векторного сложения C принимают значение, равное единице, так что при $l=1$ мы получаем простую формулу

$$E(m_1 m_2) = F^{(0)} + F^{(2)} C(211, 000) C(211, 0m_1 m_1) C(211, 0m_2 m_2).$$

Взяв известные значения коэффициентов связи (т. 1, задача 7.8), можно выразить $E(m_1 m_2)$, а следовательно, и E_L через два радиальных интеграла $F^{(0)}$ и $F^{(2)}$:

$$E_P = F^{(0)} - \frac{1}{5} F^{(2)}, \quad E_D = F^{(0)} + \frac{1}{25} F^{(2)}, \quad E_s = F^{(0)} + \frac{2}{5} F^{(2)}. \quad (\text{П5.2})$$

Из определения интеграла $F^{(k)}$ яствует, что он положителен, поскольку функция $v_k(r_1, r_2)$ имеет вид $v_k(r_1, r_2) = -r_{<}^k / r_{>}^{k+1}$, где $r_{<}$ —наименьшее, а $r_{>}$ —наибольшее из значений r_1 и r_2 . Не вычисляя в явной форме величину $F^{(2)}$, что потребовало бы знания радиальных волновых функций $u_{nl}(r)$, можно видеть, что энергии термов удовлетворяют правилу Хунда. Можно вычислить отношение $(E_s - E_P)/(E_D - E_P)$ энергий возбуждения термов 1S и 1D (над энергией основного состояния, терм 3P), и оно оказывается равным 2,5. Экспериментальное значение этого отношения в атоме углерода ($Z=6$), где имеются два валентных электрона в $2p$ -оболочке, равно 2,1. Небольшое расхождение обусловлено примесью высших состояний, например состояния, получаемого при помещении одного валентного электрона в $3p$ -оболочку. В конце концов мы использовали всего лишь первое приближение теории возмущений.

Три валентных p -электрона

Энергии трех возможных термов 4S , 2P и 2D (гл. 8, § 6, п. Г) можно вычислить, естественным образом обобщив метод, применявшийся в случае двух частиц, с использованием мультиплекативного базиса $m_1 m_2 m_3$. Но такой метод становится очень трудоемким, когда число электронов больше трех; поэтому обычно пользуются более сложным методом, известным под названием метода генеалогических коэффициентов. Основная идея этого метода проста.

Любая антисимметрическая функция $\Psi_{SL}(1\ 2\ 3)$ трех частиц с одинаковыми nl обязательно должна быть антисимметрической относительно частиц 1 и 2. Следовательно, можно написать

$$\Psi_{SL}(1\ 2\ 3) = \sum_{\Phi} a_{\Phi} \{ \Phi(1\ 2) \psi(3) \}_{SLM_S M_L}, \quad (\text{П5.3})$$

где Φ пробегает по всем термам двух валентных электронов, а фигурная скобка соответствует векторной связи функции Φ с одночастичной волновой функцией третьего электрона 3 (таким способом получаются полные S и L).

Нам нужно вычислить энергии термов

$$F_{SL} = \left(\Psi_{SL}(1\ 2\ 3) \left| \sum_{i < j}^3 e^2/r_{ij} \right| \Psi_{SL}(1\ 2\ 3) \right),$$

но ввиду антисимметрии функции Ψ вклад каждой пары электронов одинаков и сумма равна утроенному вкладу любой из пар, например электронов 1 и 2. Тогда с учетом выражения (П5.3) имеем

$$F_{SL} = 3 \sum_{\Phi} |a_{\Phi}|^2 (\Phi(1\ 2) |e^2/r_{12}| \Phi(1\ 2)) = 3 \sum_{\Phi} |a_{\Phi}|^2 E_{\Phi}, \quad (\text{П5.4})$$

где E_{Φ} — энергии термов двухчастичной системы. При выводе выражения (П5.4) мы взяли интеграл по координатам частицы 3, который тривиален и дает в силу нормировки множитель единицу, так как оператор теперь не зависит от частицы 3. Мы ввели также коэффициенты связи, входящие в выражение (П5.3), и выполнили суммирование по всем значениям M_S и M_L , допустимым для Φ . Эти суммы вновь приводят к единичному множителю в силу нормировки коэффициентов связи, а также вследствие того, что E_{Φ} не зависит от значений M .

Поскольку энергии термов для двух электронов мы вычислили ранее, нам остается вычислить лишь генеалогические коэффициенты a_{Φ} , которые позволяют найти энергии термов F_{SL} для трех электронов. Для этого был разработан ряд сложных методов, которыми были рассчитаны обширные таблицы. Мы вычислим эти коэффициенты элементарным методом. В силу нормировки функции Ψ коэффициенты a_{Φ} должны быть нормированы

Таблица П.4

Ψ	Φ	3P	1D	1S
4S		1	0	0
2D		α	β	0
2P		γ	δ	ε

В соответствии с равенством $\sum_{\Phi} |a_{\Phi}|^2 = 1$, причем для того, чтобы использовать (П5.4), знать фазу величины a_{Φ} не требуется. Коэффициенты удобно представить в виде табл. П.4. Нулевые значения некоторых элементов таблицы прямо следуют из правила векторного сложения угловых моментов; например, полное значение $S = \frac{3}{2}$ нельзя получить связыванием одночастичного спина электрона 3 с «родительским» спином $S = 0$, а полное значение $L = 2$ нельзя получить, связывая $l = 1$ с «родительским» значением 1S . Из условия нормировки находим значения первой строки (значения энергии основного состояния):

$$[F(^4S) = 3E_p = 3F^{(0)} - (^3/5)F^{(2)}] \quad (\text{П5.5а})$$

с учетом выражений (П5.2). Чтобы найти элементы второй строки, воспользуемся формулой (8.44), заметив, что выражение (П5.4) справедливо при любом инвариантном двухчастичном взаимодействии, а следовательно, и при \mathcal{M}' в (8.44). Поскольку $P'_{ij} = -1$ в терме 3P и $P'_{ij} = +1$ в терме 1D , находим $3(-\alpha^2 + \beta^2) = 3 - \frac{9}{4} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = 0$. В сочетании с условием нормировки $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ этот результат дает $\alpha^2 = \beta^2 = \frac{1}{2}$. Взяв эти значения для α^2 и β^2 , мы получаем энергию терма 2D в виде

$$F(^2D) = \frac{3}{2}E_p + \frac{3}{2}E_D = 3F^{(0)} - \frac{6}{25}F^{(2)}. \quad (\text{П5.5б})$$

Аналогичные выкладки дают для третьей строки $3(-\gamma^2 + \delta^2 + \varepsilon^2) = 3 - \frac{9}{4} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}$, что совместно с условием нормировки дает $\delta^2 = \frac{1}{2}$, $\delta^2 + \varepsilon^2 = \frac{1}{2}$. Чтобы найти δ^2 и ε^2 , возьмем двухчастичный оператор $\sum_{i < j} [I(i) + I(j)]^2$ точно так же, как мы брали соответствующий спиновый

оператор при выводе формулы (8.43). Оператор имеет вид

$$\sum_{i < j} [I(i) + I(j)]^2 = L^2 - t(2-t)l(l+1).$$

Применяя его к терму 2P , с учетом выражения (П5.4) получаем $3(2\gamma^2 + 6\delta^2) = 2 + 6$. Зная, что $\gamma^2 = {}^1/{}_2$, находим отсюда $\delta^2 = {}^5/{}_{18}$, $\varepsilon^2 = {}^4/{}_{18}$ и, таким образом, завершаем заполнение третьей строки таблицы; для энергии терма 2P получаем выражение

$$F({}^2P) = {}^3/{}_2E_P + {}^5/{}_6E_D + {}^4/{}_6E_S = 3F^0. \quad (\text{П5.5в})$$

Исходя из выражений (П5.5) для энергий трех термов, можно вновь вычислить отношение энергий возбуждения: $[F({}^2P) - F({}^4S)]/[F({}^2D) - F({}^4S)] = 1,67$. Экспериментальное значение этого отношения в атоме азота ($Z = 7$) с тремя валентными $2p$ -электронами равно 1,5.

Данный пример показывает, как применяется метод генеалогических коэффициентов в случае более сложных атомов, а также в ядерной физике. Существуют и более последовательные способы нахождения генеалогических коэффициентов, основанные на использовании других групп — прежде всего группы U_{2l+1} унитарных преобразований в $(2l+1)$ -мерном пространстве волновых функций Ψ_{lm} для одной частицы, а также ее различных подгрупп (гл. 18, § 10).

§ 2. КОЭФФИЦИЕНТЫ СВЯЗИ (6J- И 9J-СИМВОЛЫ)

Как было показано, коэффициенты Клебша — Гордана (коэффициенты векторной связи) играют существенную роль при построении волновых функций и вычислении матричных элементов. Эти коэффициенты вычисляются на основе только групповых свойств \mathcal{R}_3 и не зависят ни от каких других свойств физической системы, кроме ее симметрии. При сложении более чем двух угловых моментов возникают произведения коэффициентов Клебша — Гордана. При этом некоторые суммы таких произведений встречаются достаточно часто, и целесообразно ввести для них специальные обозначения и составить таблицу их численных значений (подробнее см. в книгах Бринка и Сэтчлера, а также Ротенберга и др. из литературы к гл. 7). Очевидно, что с увеличением числа складываемых угловых