

§ 67. Состояния электронов в атоме

Атом с более чем одним электроном представляет собой сложную систему взаимодействующих друг с другом электронов, движущихся в поле ядра. Для такой системы можно, строго говоря, рассматривать только состояния системы в целом. Тем не менее оказывается, что в атоме можно, с хорошей точностью, ввести понятие о состояниях каждого электрона в отдельности, как о стационарных состояниях движения электрона в некотором эффективном центрально-симметричном поле, созданном ядром вместе со всеми остальными электронами. Для различных электронов в атоме эти поля, вообще говоря, различны, причем определяться они должны одновременно все, поскольку каждое из них зависит от состояний всех остальных электронов. Такое поле называется *самосогласованным*.

Поскольку самосогласованное поле центрально-симметрично, то каждое состояние электрона характеризуется определенным значением его орбитального момента l . Состояния отдельного электрона при заданном l нумеруются (в порядке возрастания их энергии) с помощью *главного квантового числа* n , пробегающего значения $n = l + 1, l + 2, \dots$; такой выбор порядка нумерации устанавливают в соответствии с тем, который принят для атома водорода. Но последовательность возрастания уровней энергии с различными l в сложных атомах, вообще говоря, отличается от имеющей место у атома водорода. В последнем энергия вообще не зависит от l , так что состояния с большими n всегда обладают большей энергией. В сложных же атомах уровень, например, с $n = 5, l = 0$ оказывается лежащим ниже уровня с $n = 4, l = 2$ (см. об этом подробнее в § 73).

Состояния отдельных электронов с различными n и l принято обозначать символом, состоящим из цифры, указывающей значение главного квантового числа, и буквы, указывающей значение l ¹⁾. Так, $4d$ обозначает состояние с $n = 4, l = 2$. Полное описание состояния атома требует, наряду с указанием значений полных L, S, J , также и перечисления состояний всех электронов. Так, символ $1s 2p^3 P_0$ обозначает состояние атома гелия, в котором $L = 1, S = 1, J = 0$, а два электрона находятся в состояниях $1s$ и $2p$. Если несколько электронов находится в состояниях с одинаковыми l и n , то это принято обозначать для краткости в виде показателя степени; так, $3p^2$ обозначает два электрона в состояниях $3p$. О распределении электронов в атоме по состояниям с различными l, n говорят, как об *электронной конфигурации*.

¹⁾ Употребительна также терминология, согласно которой об электронах с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, \dots$ говорят как об электронах соответственно $K-, L-, M-, \dots$ оболочек (см. § 74).

При заданных значениях n и l электрон может обладать различными значениями проекций орбитального момента (m) и спина (σ) на ось z . При заданном l число m пробегает $2l + 1$ значений; число же σ ограничено всего двумя значениями $\pm 1/2$. Поэтому всего имеется $2(2l + 1)$ различных состояний с одинаковыми n, l ; такие состояния называют *эквивалентными*. В каждом из них может находиться, согласно принципу Паули, по одному электрону. Таким образом, в атоме может одновременно иметь одинаковые n, l не более $2(2l + 1)$ электронов. О совокупности электронов, заполняющих все состояния с данными n, l , говорят как о *замкнутой оболочке* данного типа.

Различие в энергии атомных уровней, обладающих различными L, S при одинаковой электронной конфигурации ¹⁾, связано с электростатическим взаимодействием электронов. Обычно разности этих энергий сравнительно малы — в несколько раз меньше расстояний между уровнями с различными конфигурациями. По поводу взаимного расположения уровней с одинаковой конфигурацией, но различными L, S существует следующее эмпирически установленное *правило Хунда* (*F. Hund, 1925*):

Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением S и наибольшим (возможным при этом S) значением L ²⁾.

Покажем, каким образом можно найти возможные для данной электронной конфигурации атомные термы. Если электроны не эквивалентны, то определение возможных значений L, S производится непосредственно по правилу сложения моментов. Так, при конфигурации $np, n'p$ (с различными n, n') суммарный момент L может иметь значения 2, 1, 0, а суммарный спин $S = 0, 1$; комбинируя их друг с другом, получим термы $1^3S, 1^3P, 1^3D$.

Если же мы имеем дело с эквивалентными электронами, то появляются ограничения, налагаемые принципом Паули. Рассмотрим, например, конфигурацию из трех эквивалентных p -электронов. При $l = 1$ (p -состояние) проекция m орбитального момента может иметь значения $m = 1, 0, -1$, так что возможны шесть

¹⁾ От тонкой структуры каждого мультиплетного уровня мы здесь отвлечемся.

²⁾ Требование максимальности S может быть обосновано следующим образом. Рассмотрим, например, систему из двух электронов. Здесь может быть $S = 0$ или $S = 1$, причем спину 1 соответствует антисимметричная координатная волновая функция $\psi(r_1, r_2)$. При $r_1 = r_2$ такая функция обращается в нуль; другими словами, в состоянии с $S = 1$ вероятность нахождения обоих электронов вблизи друг от друга мала. Это приводит к сравнительно меньшему их электростатическому отталкиванию, а потому и к меньшей энергии. Аналогично, для системы из нескольких электронов наибольшему спину соответствует «наиболее антисимметричная» координатная волновая функция.

состояний со следующими парами чисел m, σ

- а) 1, 1/2, б) 0, 1/2, в) -1, 1/2,
 а') 1, -1/2, б') 0, -1/2, в') -1, -1/2.

Три электрона можно расположить по одному в трех любых из этих состояний. В результате получим состояния атома со следующими значениями проекций $M_L = \sum m, M_S = \sum \sigma$ полного орбитального момента и спина:

- а + а' + б) 2, 1/2, а + а' + в) 1, 1/2, а + б + в) 0, 3/2,
 а + б + б') 1, 1/2, а + б + в') 0, 1/2,
 а + б' + в) 0, 1/2,
 а' + б + в) 0, 1/2

(состояний с отрицательными значениями M_L, M_S можно не выписывать, так как они не дают ничего нового). Наличие состояния с $M_L = 2, M_S = 1/2$ показывает, что должен иметься терм 2D ; этому терму должны соответствовать еще и по одному состоянию (1, 1/2), (0, 1/2). Далее, остается еще одно состояние с (1, 1/2), так что должен иметься терм 2P ; ему отвечает также и одно из состояний с (0, 1/2). Наконец, остаются еще состояния (0, 3/2) и (0, 1/2), которые соответствуют терму 4S . Таким образом, для конфигурации из трех эквивалентных p -электронов возможны лишь по одному терму типов ${}^2D, {}^2P, {}^4S$.

Таблица 1

Возможные термы для конфигураций
из эквивалентных электронов

$p, p^5,$ $p^2, p^4,$ $p^3,$	2P 1SD 3P 2PD 4S
d, d^9 d^2, d^8 d^3, d^7	2D 1SDG 3PF 2PDFGH 4PF
d^4, d^6	1SDFGI 3PDFGH 5D
d^5	2SPDFGHI 4PDFG 6S $\begin{matrix} 2 & 2 & 2 \\ 3 & 2 & 2 \end{matrix}$

В табл. 1 перечислены возможные термы для различных конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов. Числа под символами термов указывают число термов данного типа, имеющихся для данной конфигурации, если это число превышает единицу. Для конфигурации из наибольшего возможного числа эквивалентных электронов (s^2, p^6, d^{10}, \dots) терм есть всегда 1S . Обратим вни-

мание на совпадение характера термов, отвечающих конфигурациям, из которых одна имеет столько электронов, сколько не хватает другой для заполнения оболочки. Это является очевидным результатом того, что отсутствие электрона в оболочке можно рассматривать как дырку, состояние которой определяется теми же квантовыми числами, что и состояние отсутствующего электрона.

При применении правила Хунда для определения нормального терма атома по известной электронной конфигурации надо рассматривать только незаполненную оболочку, поскольку моменты электронов в заполненных оболочках взаимно компенсируются. Пусть, например, вне замкнутых оболочек в атоме имеется четыре d -электрона. Магнитное квантовое число d -электрона может принимать пять значений: $0, \pm 1, \pm 2$. Поэтому все четыре электрона могут иметь одинаковую проекцию спина $\sigma = 1/2$, так что максимальный возможный полный спин есть $S = 2$. После этого мы должны приписать электронам различные значения числа m , которые дали бы наибольшее значение $M_L = \sum m$; это $2, 1, 0, -1$, так что $M_L = 2$. Это значит, что и наибольшее возможное при $S = 2$ значение L равно 2 (терм 5D).

Задача

Найти орбитальные волновые функции возможных состояний системы трех эквивалентных p -электронов.

Решение. В состоянии 4S проекции спинов σ всех электронов одинаковы, а потому значения m различны. Волновая функция дается определителем вида (61,5), составленным из функций $\psi_0, \psi_1, \psi_{-1}$ (индекс указывает значение m).

Для терма 2D рассмотрим состояние с наибольшим возможным значением $M_L = 2$. При этом две из проекций m должны быть равны 1, а одна 0. Пусть электроны 2, 3 имеют $\sigma = +1/2$, а электрон 1: $\sigma = -1/2$ (в соответствии с полным спином $S = 1/2$). Соответствующая орбитальная волновая функция, обладающая требуемым свойством симметрии, есть

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1) [\psi_0(2) \psi_1(3) - \psi_0(3) \psi_1(2)]$$

(цифра в аргументе функции указывает номер электрона, к которому она относится).

Для терма 2P рассматриваем состояние с $M_L = 1$ и теми же, что и выше, значениями проекций спина электронов. Это состояние можно осуществить с двумя различными наборами значений m , так что орбитальная волновая функция дается линейной комбинацией

$$\begin{aligned} \psi &= a\psi_{-111} + b\psi_{100}, \\ \psi_{-111} &= \psi_1(1) [\psi_{-1}(2) \psi_1(3) - \psi_{-1}(3) \psi_1(2)], \\ \psi_{100} &= \psi_0(1) [\psi_1(2) \psi_0(3) - \psi_1(3) \psi_0(2)]. \end{aligned}$$

Для определения коэффициентов воспользуемся соотношением

$$\hat{L}_+\psi = (L_+^{(1)} + L_+^{(2)} + L_+^{(3)})\psi = 0,$$

которому должна удовлетворять волновая функция с $M_L = L$ (см. (27,8)). С помощью матричных элементов (27,12) найдем, что

$$I_+ \psi_1 = 0, \quad I_+ \psi_{-1} = \sqrt{2} \psi_0, \quad I_+ \psi_0 = \sqrt{2} \psi_1$$

и затем

$$\widehat{L}_+ \psi = \sqrt{2} (a - b) \psi_{011} = 0.$$

Отсюда $a - b = 0$; учитывая также условие нормировки, имеем $a = b = 1/2$.

Волновые функции состояний с $M_L < L$ получаются из найденных нами функций воздействием на них оператора \widehat{L}_- .

§ 68. Водородоподобные уровни энергии

Единственным атомом, для которого уравнение Шредингера может быть решено точно, является простейший из всех атомов — атом водорода. Уровни энергии атома водорода, а также ионов He^+ , Li^{++} , ..., содержащих всего по одному электрону, определяются формулой Бора (36,10):

$$E = - \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (68,1)$$

Здесь Ze — заряд ядра; M — масса ядра; m — электронная масса. Отметим, что зависимость от массы ядра очень слаба.

Формула (68,1) не учитывает никаких релятивистских эффектов. В этом приближении имеет место специфическое для атома водорода дополнительное (*случайное*) вырождение, о котором уже шла речь в § 36: при заданном главном квантовом числе n энергии не зависят от орбитального момента l .

У других атомов существуют состояния, по своим свойствам напоминающие водородные. Речь идет о сильно возбужденных состояниях, в которых один из электронов обладает большим главным квантовым числом и потому находится в основном на больших расстояниях от ядра. Движение такого электрона можно рассматривать, в некотором приближении, как движение в кулоновом поле *атомного остатка* с эффективным зарядом, равным единице. Получающиеся, таким образом, значения уровней энергии оказываются, однако, слишком неточными, и в них надо ввести поправку, учитывающую отклонение поля на малых расстояниях от чисто кулонова. Характер этой поправки легко выяснить из следующих соображений.

Ввиду квазиклассичности состояний с большими квантовыми числами уровни энергии могут определяться из правил квантования Бора — Зоммерфельда (48,6). Отклонение поля от кулонова на малых (по сравнению с «радиусом орбиты») расстояниях от ядра можно учесть формально как изменение накладываемого на волновую функцию граничного условия при $r = 0$. Это при-