

(p — импульс), так что движение электрона квазиклассично. Сферически-симметричная квазиклассическая волновая функция

$$|\psi(r)| \sim \frac{1}{r\sqrt{p}} \sim \frac{1}{r|U|^{1/4}} \quad \text{при} \quad \frac{1}{Z} \ll r \ll 1, \quad (71,1)$$

порядок величины коэффициента в ней (~ 1) определяется условием $\psi \sim 1$ «сшивания» с волновой функцией при $r \sim 1$.

Применяя выражение (71,1) по порядку величины при $r \sim 1/Z$ (подставив в него $U = -Z/r$), получим искомое значение волновой функции вблизи ядра ¹⁾

$$\psi\left(\frac{1}{Z}\right) \sim \sqrt{Z}. \quad (71,2)$$

В соответствии с общими свойствами волновых функций в центральном поле (§ 32) при дальнейшем уменьшении расстояния $\psi(r)$ либо остается, по порядку величины, постоянной (для s -электрона), либо начинает убывать (при $l \neq 0$).

Вероятность нахождения электрона в области $r \lesssim 1/Z$:

$$\omega \sim |\psi|^2 r^3 \sim \frac{1}{Z^2}. \quad (71,3)$$

Разумеется, формулы (71,2) — (71,3) определяют лишь систематический ход изменения величин с увеличением Z , без учета несистематических изменений при переходе от одного элемента к следующему.

§ 72. Тонкая структура атомных уровней

Последовательный вывод формул для релятивистских эффектов во взаимодействии электронов относится к другому тому этого курса (см. IV, § 33, 83). В настоящем же параграфе дается лишь общее описание этих эффектов в применении к изучению атомных термов.

Оказывается, что релятивистские члены в гамильтониане атома распадаются на две категории — одни из них линейны относительно операторов спинов электронов, а другие квадратичны по ним. Первые соответствуют как бы взаимодействию орбитального движения электронов с их спинами; его называют *спин-орбитальным взаимодействием*. Вторые же отвечают взаимодействию между спинами электронов (*взаимодействие спин — спин*). Оба вида взаимодействий одинакового порядка (второго) по v/c — отношению скорости электронов к скорости света. Фактически, однако, в тяжелых атомах взаимодействие спин — орбита значительно превышает взаимодействие спин — спин. Это связано

¹⁾ Для определения коэффициента в этой формуле (при известной волновой функции в области $r \sim 1$) надо было бы воспользоваться в области $r \lesssim 1/Z$ выражением (36,25).

с тем, что спин-орбитальное взаимодействие быстро растет с увеличением атомного номера, между тем как спин-спиновое в основном вообще не зависит от Z (см. ниже).

Оператор взаимодействия спин — орбита имеет вид

$$\widehat{V}_{sl} = \sum_a \widehat{A}_a \widehat{s}_a \quad (72,1)$$

(суммирование по всем электронам в атоме), где \widehat{s}_a — операторы спинов электронов, а \widehat{A}_a — некоторые «орбитальные» операторы, т. е. операторы, действующие на функции координат. В приближении самосогласованного поля операторы \widehat{A}_a оказываются пропорциональными операторам \widehat{I}_a орбитального момента электронов, и тогда можно написать \widehat{V}_{sl} в виде

$$\widehat{V}_{sl} = \sum \alpha_a \widehat{I}_a \widehat{s}_a. \quad (72,2)$$

При этом коэффициенты суммы выражаются через потенциальную энергию $U(r)$ электрона в самосогласованном поле следующим образом:

$$\alpha_a = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU(r_a)}{dr_a}. \quad (72,3)$$

Поскольку $|U(r)|$ убывает с удалением от ядра, все $\alpha_a > 0$.

Рассматривая взаимодействие (72,2) как возмущение, мы должны, для вычисления энергии, усреднить его по невозмущенному состоянию. Основной вклад в эту энергию дает при этом область близких к ядру расстояний — расстояния порядка величины боровского радиуса ($\sim \hbar^2 / Zme^2$) для ядра с зарядом Ze . В этой области поле ядра практически не экранировано и потенциальная энергия

$$|U(r)| \sim Ze^2/r \sim Z^2 me^4 / \hbar^2,$$

так что

$$\alpha \sim \frac{\hbar^2 U}{m^2 c^2 r^2} \sim Z^4 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \frac{me^4}{\hbar^2}.$$

Среднее значение α получится отсюда умножением на вероятность ω нахождения электрона вблизи ядра. Согласно (71,3) $\omega \sim Z^{-2}$, так что окончательно находим, что энергия спин-орбитального взаимодействия электрона

$$\bar{\alpha} \sim \left(\frac{Ze^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2},$$

т. е. отличается от основной энергии внешнего электрона в атоме ($\sim me^4 / \hbar^2$) только множителем $(Ze^2 / \hbar c)^2$. Этот множитель быстро

растет с увеличением атомного номера и в тяжелых атомах оказывается порядка единицы.

Фактическое усреднение оператора возмущения (72,2) по невозмущенным состояниям электронной оболочки производится в два этапа. Прежде всего усредняем по электронному состоянию атома с заданными величинами L и S полных орбитального момента и спина атома, но не по их направлениям. После такого усреднения \hat{V}_{sl} остается еще оператором, который, однако, должен уже выражаться лишь через операторы величин, характеризующих атом в целом (а не отдельные электроны в нем). Таковыми являются операторы \hat{L} и \hat{S} .

Обозначим оператор усредненного таким образом спин-орбитального взаимодействия через \hat{V}_{SL} . Будучи линейен по \hat{S} , он имеет вид

$$\hat{V}_{SL} = A\hat{S}\hat{L}, \quad (72,4)$$

где A — постоянная, характерная для данного (нерасщепленного) термина, т. е. зависящая от S и L , но не от полного момента J атома¹⁾.

Для вычисления энергии расщепления вырожденного уровня надо теперь решить секулярное уравнение, составленное из матричных элементов оператора (72,4). В данном случае, однако, мы заранее знаем правильные функции нулевого приближения, в которых матрица V_{SL} диагональна. Это — волновые функции состояний с определенными значениями полного момента J . Усреднение по такому состоянию означает замену оператора $\hat{S}\hat{L}$ его собственным значением, равным, согласно (31,3),

$$LS = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

¹⁾ Для лучшего уяснения смысла описанной операции напомним, что усреднение означает вообще в квантовой механике взятие соответствующего диагонального матричного элемента. Частичное же усреднение состоит в составлении совокупности матричных элементов, диагональных лишь по некоторым из всех квантовых чисел, определяющих состояние системы. Так, в данном случае усреднение оператора (72,2) означает составление матрицы из элементов $\langle nM'_L M'_S | V_{sl} | nM_L M_S \rangle$ со всеми возможными M_L , M'_L и M_S , M'_S и диагональных по всем остальным квантовым числам (совокупность которых обозначена через n). Соответственно и операторы \hat{S} и \hat{L} надо понимать как матрицы $\langle M'_S | S | M_S \rangle$ и $\langle M'_L | L | M_L \rangle$, элементы которых даются формулами (27,13). Подобным приемом поэтапного усреднения нам придется еще неоднократно пользоваться в дальнейшем.

Поскольку у всех компонент мультиплета значения L и S одинаковы, а мы интересуемся лишь их относительным расположением, то можно написать энергию расщепления в виде

$$\frac{1}{2} AJ(J+1). \quad (72,5)$$

Интервалы между соседними компонентами (характеризуемыми числами J и $J-1$) равны, следовательно,

$$\Delta E_{J,J-1} = AJ. \quad (72,6)$$

Эта формула выражает так называемое *правило интервалов Ланде* (A. Landé, 1923).

Постоянная A может быть как положительной, так и отрицательной. При $A > 0$ наиболее низкой из компонент мультиплетного уровня является уровень с наименьшим возможным J , т. е. $J = |L - S|$; такие мультиплеты называют *нормальными*. Если же $A < 0$, то наиболее низким является уровень с $J = L + S$ (*обращенный* мультиплет).

Легко определить знак A для нормальных состояний атомов, если электронная конфигурация такова, что имеется всего одна не вполне заполненная оболочка. Если эта оболочка заполнена не более чем наполовину, то, согласно правилу Хунда (§ 67), все n электронов в ней имеют параллельные спины так, чтобы полный спин имел наибольшее возможное значение $S = n/2$. Подставив в (72,2) $s_a = S/n$ и вынеся α_a (одинаковое для всех электронов в одной оболочке) за знак суммы, получим

$$\widehat{V}_{SL} = \frac{\alpha}{2S} \widehat{S}\widehat{L},$$

т. е. $A = \alpha/2S > 0$. Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то предварительно прибавим и вычтем из (72,2) такую же сумму, взятую по свободным вакансиям — дыркам в незаполненной оболочке. Поскольку для полностью заполненной оболочки было бы $V_{sl} = 0$, то в результате оператор \widehat{V}_{sl} представится в виде суммы $\widehat{V}_{sl} = -\sum \alpha_a \widehat{l}_a \widehat{s}_a$, взятой только по дыркам, причем полные спин и орбитальный момент атома $\mathbf{S} = -\sum \mathbf{s}_a$, $\mathbf{L} = -\sum \mathbf{l}_a$. Тем же способом, что и выше, получим поэтому $A = -\alpha/2S$, т. е. $A < 0$.

Из сказанного вытекает простое правило, определяющее значение J в нормальном состоянии атома с одной не вполне заполненной оболочкой. Если в последней находится не более половины максимально возможного для нее числа электронов, то $J = |L - S|$. Если же оболочка заполнена более чем наполовину, то $J = L + S$.

Как уже упоминалось, взаимодействие спин—спин, в противоположность спин—орбитальному, в основном не зависит от Z .

Это очевидно уже из самой его природы, как непосредственного взаимодействия электронов друг с другом, не имеющего отношения к полю ядра.

Для усредненного оператора взаимодействия спин—спин должно получиться, аналогично формуле (72,4), выражение, квадратичное по \hat{S} . Квадратичными по \hat{S} выражениями являются \hat{S}^2 и $(\hat{S}\hat{L})^2$. Из них первое имеет собственные значения, не зависящие от J , и потому не приводит к расщеплению терма. Поэтому его можно опустить и написать

$$\hat{V}_{SS} = B (\hat{S}\hat{L})^2, \quad (72,7)$$

где B — постоянная. Собственные значения этого оператора содержат члены, не зависящие от J , члены, пропорциональные $J(J+1)$, и, наконец, член, пропорциональный $J^2(J+1)^2$. Из них первые не дают расщепления и потому не интересны, вторые же могут быть включены в выражение (72,5), что эквивалентно просто некоторому изменению постоянной A . Наконец, третьи дают в энергии терма выражение

$$\frac{B}{4} J^2 (J+1)^2. \quad (72,8)$$

Изложенная в § 66, 67 схема построения атомных уровней основана на представлении, что орбитальные моменты электронов складываются в полный орбитальный момент L атома, а их спины — в полный спин S . Как уже указывалось, такое рассмотрение возможно лишь при условии малости релятивистских эффектов; точнее, интервалы тонкой структуры должны быть малы по сравнению с разностями уровней с различными L , S . Такое приближение называют *рассель-саундеровским* случаем (*H. Russel, F. Saunders, 1925*); говорят также об *LS-типе* связи.

Фактически, однако, область применимости этого приближения ограничена. По *LS-типу* построены уровни легких атомов, а по мере увеличения атомного номера релятивистские взаимодействия в атоме усиливаются и *рассель-саундеровское* приближение становится неприменимым¹⁾. Надо также отметить, что это приближение неприменимо, в частности, к сильно возбужденным уровням, в которых атом содержит один электрон в состоянии с большим l и потому находящийся в основном на больших расстояниях от ядра (§ 68). Электростатическое взаимодействие этого электрона с движением остальных сравнительно слабо;

¹⁾ Хотя количественные формулы, описывающие этот тип связи, и становятся неприменимыми, но самый способ классификации уровней по этой схеме может иметь смысл и для более тяжелых атомов, в особенности для наиболее низких состояний (в том числе для нормального состояния).

релятивистское же взаимодействие в «атомном остатке» не уменьшается.

В противоположном предельном случае релятивистское взаимодействие велико по сравнению с электростатическим (точнее, по сравнению с той частью последнего, с которой связана зависимость энергии от L и S). В этом случае нельзя говорить об орбитальном моменте и спине в отдельности, поскольку они не сохраняются. Отдельные электроны характеризуются своими полными моментами j , складывающимися в общий полный момент атома J . О такой схеме построения атомных уровней говорят, как о *jj-типе связи*. Фактически в чистом виде этот тип связи не встречается; среди уровней очень тяжелых атомов наблюдаются различные промежуточные между LS - и jj -типами виды связи ¹⁾.

Своеобразный тип связи наблюдается в некоторых сильно возбужденных состояниях. Атомный остаток может находиться здесь в рассель-саундеровском состоянии, т. е. характеризоваться значениями L , S ; связь же его с сильно возбужденным электроном происходит по jj -типу (это снова связано со слабостью электростатического взаимодействия для этого электрона).

Некоторыми специфическими особенностями обладает тонкая структура уровней энергии атома водорода; она будет вычислена в другом томе этого курса (см. IV, § 34). Здесь мы только укажем, что при данном главном квантовом числе n энергия зависит только от полного момента j электрона. Таким образом, вырождение уровней снимается не полностью; уровню с данными n и j соответствуют два состояния с орбитальными моментами $l = j \pm 1/2$ (если только j не имеет наибольшего возможного при данном n значения $j = n - 1/2$). Так, уровень с $n = 3$ расщепляется на три уровня, из которых одному соответствуют состояния $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, другому — $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ и третьему — $d_{5/2}$.

§ 73. Периодическая система элементов Менделеева

Выяснение природы установленной *Д. И. Менделеевым* (1869) периодичности изменения свойств, обнаруживаемой в ряду элементов, расположенных в порядке увеличения атомного номера, требует рассмотрения особенностей в последовательном заполнении электронной оболочки атомов (*N. Bohr*, 1922).

При переходе от одного атома к следующему увеличивается на единицу заряд и к оболочке добавляется один электрон. На первый взгляд можно было бы ожидать, что энергии связи каждого из последовательно добавляемых электронов обнаружат монотонное изменение с увеличением атомного номера. В действительности, однако, это не так.

¹⁾ Подробнее о типах связи и о количественной стороне вопроса см. книгу: *Е. Кондон, Г. Шортли*, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.