

ГЛАВА IX

ПРИЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ К РАССМОТРЕНИЮ СВОЙСТВ АТОМНЫХ И ЯДЕРНЫХ СИСТЕМ

§ 68. Атом гелия

Детально рассмотренный в гл. IV атом водорода является простейшей одноэлектронной системой. Переходя к изучению многоэлектронных систем, естественно обратиться прежде всего к исследованию свойств атома гелия, в котором вокруг ядра движутся два электрона. Будем предполагать, что ядро имеет бесконечно большую массу. Поэтому, считая его неподвижным, запишем гамильтониан системы из двух электронов в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \psi = E\psi. \quad (68,1)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы-векторы первого и второго электронов, r_{12} — расстояние между ними. Третий и четвертый члены в (68.1) выражают потенциальную энергию электронов в поле ядра, последний член — энергию кулоновского взаимодействия между электронами.

Следует отметить, что представление гамильтониана в такой форме связано с рядом приближений. Электроны обладают магнитными моментами и их взаимодействие имеет более сложный характер, чем кулоновское взаимодействие. Далее магнитные моменты (спиновый и орбитальный) также взаимодействуют друг с другом. Мы, однако, не будем исследовать подробно эти эффекты, имеющие характер малых поправок.

Так как гамильтониан системы не содержит спиновых операторов, то решение уравнения (68.1) следует искать в виде произведения функций, одна из которых зависит только от координат, другая — от спина

$$\psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi(s_{z_1}, s_{z_2}). \quad (68,2)$$

В § 66 было показано, что спиновая функция двух электронов является симметричной относительно перестановки местами двух частиц, если полный спин системы равен единице, и антисимметричной, если спин равен нулю. Таким образом, видно, что состояния атома гелия делятся на две группы. Состояния со спином, равным нулю, называются парасостояниями, а со спином, равным единице, — ортосостояниями. Если бы гамильтониан (68.1) точно описывал систему, то три ортосостояния, различающиеся проекцией спина на ось z , имели бы одинаковую энергию. Однако слабое взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитными моментами снимает вырождение и возникают три близких подуровня. Таким образом, энергетический спектр гелия состоит из совокупности синглетных и триплетных уровней.

Из общих соображений легко установить, к какой группе состояний относится основное состояние гелия, которое, как известно, описывается волновой функцией, не имеющей узлов (см. § 10). Очевидно, что этой функцией не может быть антисимметричная координатная функция, так как последняя при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ обращается в нуль.

Действительно, если $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — антисимметричная функция двух переменных \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , то она удовлетворяет соотношению

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (68,3)$$

При $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ мы имеем $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$.

Таким образом, мы видим, что в нормальном состоянии волновая функция симметрична по координатам и, следовательно, антисимметрична по спинам. Нормальное состояние гелия является парасостоянием.

В уравнении (68,1) переменные не разделяются и его точное решение получить невозможно. Поэтому для его решения разработан ряд приближенных методов. Применение теории возмущений позволяет получить волновые функции и, в довольно грубом приближении, энергию основного состояния гелия.

Именно будем считать, что взаимодействие между электронами является в уравнении (68,1) возмущением.

Тогда в нулевом приближении уравнение (68,1) можно написать в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \right) \Phi_0 = E_0 \Phi_0. \quad (68,4)$$

Оно решается методом разделения переменных. Для нормального состояния атома гелия имеем

$$\Phi_0 = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_2), \quad E_0 = 2E_1,$$

где через E_1 и ψ_1 обозначены соответственно энергия и волновая функция нормального состояния водородоподобного атома с зарядом $Z = 2$. Функция Φ_0 , как мы указывали ранее, симметрична в координатах электронов.

Уровень энергии нормального состояния в первом приближении теории возмущений дается формулой

$$E = E_0 + E^{(1)},$$

где величина $E^{(1)}$, в соответствии с формулой (53,12), определяется матричным элементом

$$E^{(1)} = \int |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_1(r_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2. \quad (68,5)$$

При вычислении высших уровней энергии атома гелия решение невозмущенного волнового уравнения может быть записано в форме

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= \psi_n(r_1) \psi_m(r_2), \\ E_0 &= E_n + E_m. \end{aligned} \right\} \quad (68,6)$$

Здесь ψ_n и ψ_m — волновые функции водородоподобного атома, находящегося соответственно в n -м и m -м квантовом состоянии. (Для получения качественной картины мы не будем учитывать далее вырождения по орбитальному и магнитному квантовым числам.)

Легко понять, что решением невозмущенного уравнения будет также функция

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= \psi_n(r_2) \psi_m(r_1), \\ E_0 &= E_n + E_m. \end{aligned} \right\} \quad (68,7)$$

Таким образом, имеет место двукратное вырождение. Оба решения (68,6) и (68,7) отличаются друг от друга перестановкой электронов. Для дальнейших расчетов нам следует обратиться к теории возмущения при наличии вырождения (см. § 54).

Поправка к энергии E_0 в первом приближении определяется в этом случае из условия обращения в нуль определителя (см. § 54)

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Величины H'_{11} , H'_{12} , H'_{21} и H'_{22} представляют собой матричные элементы

$$\left. \begin{aligned} H'_{11} &= \int \psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2, \\ H'_{22} &= \int \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2, \\ H'_{12} &= \int \psi_n^*(\mathbf{r}_1) \psi_m^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) dV_1 dV_2, \\ H'_{21} &= \int \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2. \end{aligned} \right\} \quad (68,8)$$

Легко заметить, что $H'_{11} = H'_{22}$, $H'_{12} = H'_{21}$. Действительно, если в выражении для матричного элемента H'_{11} заменить \mathbf{r}_1 на \mathbf{r}_2 и \mathbf{r}_2 на \mathbf{r}_1 , то получим в точности выражение H'_{22} . Аналогичное утверждение относится также к матричным элементам H'_{12} и H'_{21} . Раскрывая определитель, получаем

$$(H'_{11} - E^{(1)})^2 - H'^2_{12} = 0.$$

Отсюда находим два значения для поправки к энергии:

$$E_1^{(1)} = H'_{11} + H'_{12}, \quad (68,9)$$

$$E_2^{(1)} = H'_{11} - H'_{12}. \quad (68,10)$$

Выражения (68,9) и (68,10) совпадают с общей формулой, найденной в § 67. Двум значениям энергии (68,9) и (68,10) соответствуют две волновые функции типа $\psi = a\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + b\psi_n(\mathbf{r}_2)\psi_m(\mathbf{r}_1)$. Коэффициенты a и b определяются из уравнений

$$(H'_{11} - E^{(1)})a + H'_{12}b = 0, \quad H'_{21}a + (H'_{22} - E^{(1)})b = 0.$$

Для значения $E_1^{(1)}$ получаем $a = b$, а в случае $E_2^{(1)}$ имеем $a = -b$. Таким образом, под влиянием возмущения вырождение снимается, и мы получаем два различных состояния:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0^{(s)} &= a_1 [\psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1)], \\ \Phi_0^{(a)} &= a_2 [\psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1)], \end{aligned} \right\} \quad (68,11)$$

где a_1 и a_2 — нормировочные константы.

Состояния $\Phi_0^{(s)}$ и $\Phi_0^{(a)}$, как это видно из формул (68,11), являются соответственно симметричными и антисимметричными в координатах электронов. В соответствии с ранее сказанным, функция $\Phi_0^{(s)}$ описывает состояние атома гелия со спином, рав-

ным нулю, а волновая функция $\Phi_0^{(a)}$ отвечает состоянию с полным спином, равным единице.

Волновая функция $\Phi_0^{(s)}$ отвечает парасостоянию со спином нуль и большей энергией $E_1^{(1)}$. Соответственно, $\Phi_0^{(a)}$ отвечает ортосостоянию со спином единица и меньшей энергией $E_2^{(1)}$.

Матричные элементы $H'_{11} = H'_{22}$, как видно из их определения, представляют кулоновский, а $H'_{12} = H'_{21}$ — обменный интеграл. К системе из двух электронов в гелии относится все сказанное в § 67. Например, если электрон 1 находится в нормальном, а электрон 2 в возбужденном состоянии, то по прошествии промежутка времени $\tau = \frac{\pi\hbar}{2|H'_{12}|}$ они обмениваются состояниями.

Соотношения (68,9) и (68,10) не дают еще полной картины уровней атома. Действительно, в расчете, приведенном выше, не учитывалось вырождение уровней водородоподобных атомов по квантовым числам l . Взаимодействие между электронами снимает это вырождение, и уровни оказываются зависящими не только от главных квантовых чисел, но и от орбитальных моментов.

Отметим, что приведенный метод расчета не дает большой точности. Основной уровень энергии атома гелия, полученный по указанной теории, отличается примерно на 20% от экспериментально наблюдаемого значения. Такое сильное расхождение обусловлено выбором возмущения, которое не является достаточно малым.

§ 69. Вариационный принцип

Мы видели, что уже двухэлектронная задача — атом гелия — не может быть решена точно и требует привлечения приближенных методов.

В еще большей мере это относится к сложным атомам, содержащим много электронов. Несмотря на сложность многоэлектронных атомов, эффективные приближенные методы решения позволяют составить весьма детальное представление об их свойствах. Эффективные приближенные методы в значительной мере связаны с экстремальными свойствами уравнения Шредингера. Именно, оказывается, что уравнение Шредингера может быть получено из некоторого вариационного принципа.

Введем в рассмотрение функционал

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi dV, \quad (69,1)$$