

На больших расстояниях $r \sim a$ квазиклассическое приближение снова становится неприменимым. Таким образом, метод Томаса — Ферми применим при r , лежащих в интервале

$$a/Z \ll r \ll a. \quad (71,15)$$

§ 72. Квантовые числа, характеризующие состояния электронов в атомах

Перейдем теперь к обсуждению свойств многоэлектронных атомов. Очевидно, в многоэлектронном атоме — системе, состоящей из ядра и нескольких электронов, — должны выполняться законы сохранения полной энергии, полного момента количества движения и проекции момента количества движения на произвольную ось. По аналогии с теорией атома водорода можно ввести квантовые числа, определяющие значения сохраняющихся величин. На первый взгляд кажется, что квантовые числа должны характеризовать всю систему в целом, так как ни энергия, ни момент количества движения отдельного электрона, вообще говоря, не сохраняются. Однако метод самосогласованного поля позволяет рассматривать электроны как независимые частицы (волновая функция системы является произведением волновых функций отдельных частиц), находящиеся во внешнем поле. Каждый из электронов движется в самосогласованном сферически-симметричном поле ядра и остальных электронов. Так как при движении в сферически-симметричном поле сохраняется энергия, момент количества движения и его проекция, то не только атом как целое, но и отдельный электрон может характеризоваться квантовыми числами n , l , m . Самосогласованное поле атома не является кулоновским полем, поэтому уровни энергии будут зависеть не только от n , но и от l . Естественно, что энергия электрона не зависит от ориентации его механического момента в пространстве и, следовательно, не может зависеть от квантового числа m .

Таким образом, мы видим, что для характеристики состояния атома нужно указать состояние каждого атомного электрона. Состояния с моментом $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются соответственно через s, p, d, f и т. д. Главное квантовое число указывается в виде цифры, стоящей впереди. Например, обозначение $5f$ указывает, что в данном состоянии электрон характеризуется квантовым числом $n = 5$ и имеет орбитальный момент $l = 3$. Если несколько электронов находится в состоянии с одинаковыми числами n и l , то для простоты их число указывается в виде показателя степени. Например, нормальное состояние азота характеризуется формулой $1s^2, 2s^2, 2p^3$. Это означает, что два электрона имеют квантовые числа $n = 1, l = 0$; два других находятся в состоянии $n = 2; l = 0$ и, наконец, три электрона —

в $2p$ -состоянии. Однако таких сведений оказывается недостаточно для полного описания состояния атома, так как мы не знаем при этом, как складываются орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов и каков полный момент атома.

Мы уже говорили о том, что полный момент атома сохраняется во времени и тем самым может служить характеристикой стационарных состояний. Кроме того, можно считать (отвлекаясь от слабого спин-орбитального взаимодействия), что сохраняется полный спин системы и полный орбитальный момент в отдельности. Эти три величины и выбираются как характеристики всей системы в целом.

Обозначения для состояний атомов с различными полными моментами L вводятся по аналогии с обозначениями для отдельных электронов. Именно, при $L = 0$ состояние называется S -состоянием, при $L = 1$ — P -состоянием, при $L = 2$ — D -состоянием, при $L = 3$ — F -состоянием и т. д. Величина J полного момента указывается в виде индекса справа снизу при символе орбитального момента. Например, $P_{1/2}$ обозначает, что атом находится в состоянии с орбитальным моментом $L = 1$, и полным моментом $J = 3/2$. Обычно для характеристики атома указывается также величина, равная $2S + 1$, где S — полный спин атома. Это значение $2S + 1$ помещается в виде индекса слева сверху от L . Величина $2S + 1$ при $L \geq S$ указывает число близко расположенных уровней атома, составляющих его тонкую структуру. Действительно, из правила сложения моментов следует, что если $L \geq S$, то при сложении орбитального момента и спинового момента в полный момент системы может возникнуть всего $2S + 1$ различных состояний.

Оказывается, что эти $(2S + 1)$ состояния имеют близкие, но различные энергии. Иными словами, $(2S + 1)$ уровней образуют так называемый мультиплет. Различие в энергиях компонент мультиплета связано с так называемым спин-орбитальным взаимодействием. Под спин-орбитальным взаимодействием понимают взаимодействие, зависящее от взаимной ориентации векторов орбитального и спинового моментов.

В § 118 будет показано, что релятивистское уравнение для электрона (уравнение Дирака) позволяет вычислить спин-орбитальное взаимодействие.

Если, однако, принять сам факт существования этого взаимодействия, т. е. допустить, что ориентация векторов орбитального и спинового моментов не являются независимыми, то из весьма общих соображений можно установить закон взаимодействия. Оператор спин-орбитального взаимодействия должен быть скаляром, восстановленным из векторов L и S . Таким скаляром является величина LS . При этом для средней энергии

спин-орбитального взаимодействия получаем

$$E_{S-L} = A\overline{LS},$$

где коэффициент A может быть как положительным, так и отрицательным. Имеем

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2(\hat{L}\hat{S}),$$

откуда

$$E_{S-L} = A'[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

Для уровней, принадлежащих к данному мультиплету, величины L имеют одно и то же значение.

Если величина $A' > 0$, то самым низким уровнем в мультиплете является уровень с наименьшим возможным значением J (т. е. $J = |L - S|$). Это так называемые нормальные мультиплеты. Этот случай реализуется у тех атомов, у которых незаполненная оболочка заполнена больше, чем наполовину. В противном случае оказывается, что $A' < 0$. Это так называемые обращенные мультиплеты, у которых низший уровень имеет наибольший полный момент J (т. е. $J = L + S$).

Абсолютная величина мультиплетного расщепления пропорциональна Z^2 и быстро увеличивается по мере перехода к тяжелым атомам.

Таким образом, для полного описания состояния атома необходимо указать состояния отдельных электронов, а также числа S , L и J .

Часто бывает важно знать полное число возможных состояний атома, если заданы квантовые числа n и l каждого электрона.

Для этой цели вначале удобно ввести понятие эквивалентных электронов, которое было впервые введено Паули.

Эквивалентными электронами называются такие электроны, которые имеют одинаковые квантовые числа n и l .

В случае, если электроны не эквивалентны, подсчет возможных термов чрезвычайно прост.

Рассмотрим в качестве примера два электрона, находящихся в состоянии с $n = 3$, $l = 2$ и $n = 2$, $l = 1$. На основании правила сложения моментов орбитальный момент этой системы может принимать значения $L = 1, 2, 3$, а полный спин системы — два значения $S = 0, 1$. Таким образом, мы имеем термы 1P ; 3P ; 1D ; 3D ; 1F ; 3F . Если электроны эквивалентны, то при подсчете возможных термов следует учитывать принцип Паули, и это несколько усложняет расчеты. Рассмотрим вначале следующий простой пример. Пусть два электрона находятся в состоянии $n_1 = n_2$ и $l_1 = 0$, $l_2 = 0$. В этом случае проекции моментов на ось также равны нулю, т. е. $m_1 = 0$, $m_2 = 0$. В соответствии

с принципом Паули, s_{z_1} и s_{z_2} должны иметь разные знаки. Следовательно, можем иметь, например, $s_{z_1} = \frac{1}{2}$, $s_{z_2} = -\frac{1}{2}$. В соответствии с принципом тождественности $s_{z_1} = -\frac{1}{2}$; $s_{z_2} = \frac{1}{2}$ представляет то же самое состояние.

Состояния $s_{z_1} = \frac{1}{2}$ и $s_{z_2} = \frac{1}{2}$ запрещены принципом Паули. Поэтому может реализоваться только терм 1S . Терм 3S является запрещенным. Этот расчет показывает, что у He, а также Be, Mg и Ca и других аналогичных элементов не может быть основного триплетного уровня. Мы заметим здесь, что исторически Паули пришел к своему принципу запрета, исследуя атомные спектры. Принцип запрета возник в результате необходимости объяснить отсутствие ряда термов.

Для дальнейшего нам потребуется еще один пример. Пусть система из двух электронов имеет следующие квантовые числа $n_1 = n_2$; $l_1 = l_2 = 1$. В этом случае каждый электрон может находиться в следующих состояниях:

$$1) m = 1, s_z = \frac{1}{2}; 2) m = 0, s_z = \frac{1}{2}; 3) m = -1, s_z = \frac{1}{2};$$

$$4) m = +1, s_z = -\frac{1}{2}; 5) m = 0, s_z = -\frac{1}{2}; 6) m = -1, s_z = -\frac{1}{2}.$$

При подсчете возможных состояний всей системы следует комбинировать друг с другом только различные состояния отдельных электронов. Это нужно делать для того, чтобы не нарушить принцип Паули. В соответствии с правилом сложения моментов получаем следующие возможные состояния с $M_z = m_1 + m_2$; $S_z = s_{z_1} + s_{z_2}$:

$$1) M_z = 2, S_z = 0; 2) M_z = 1, S_z = 1; 3) M_z = 1, S_z = 0;$$

$$4) M_z = 0, S_z = 0; 5) M_z = 0, S_z = 0; 6) M_z = 0, S_z = 1;$$

$$7) M_z = 1, S_z = 0; 8) M_z = 0, S_z = 0.$$

Здесь не выписаны аналогичные состояния, имеющие отрицательные значения проекций M_z .

При анализе результатов следует начинать с состояния с наибольшей проекцией M_z . В данном случае имеем состояние с $M_z = 2$, $S_z = 0$. Отсюда мы заключаем, что должен иметься 1D терм (которому отвечают также состояния с $M_z = 1$, $S_z = 0$; $M_z = 0$, $S_z = 0$).

После исключения из таблицы указанных состояний, идущих под номерами 1, 3, 4, опять выбираем состояние с наибольшей проекцией M_z . В данном случае $M_z = 1$, $S_z = 1$. Этому состоянию соответствует терм 3P (которому отвечают также состояния,

отмеченные номерами 2, 6, 3, 4). Наконец, в таблице остается только состояние $M_z = 0$, $S_z = 0$, соответствующее терму 1S .

Таким образом, мы видим, что система из двух эквивалентных электронов с $l_1 = 1$, $l_2 = 1$ может находиться в состояниях 1D , 3P и 1S . При подсчете состояний в более сложных случаях следует поступать аналогично.

Обсудим теперь общие закономерности расположения уровней энергий атома. Если электроны находятся в состоянии с определенными числами n и l (говорят, что в таких случаях задана электронная конфигурация), то такому распределению может соответствовать несколько различных энергетических уровней, различающихся как полным орбитальным моментом, так и полным спином системы.

С учетом мультиплетного расщепления состояние атома оказывается зависящим от величин J , L и S .

Состояние атома как целого, именуемое атомным термом, определяется этими величинами. Символ терма представляют в виде $^{2S+1}L_J$. Например, нормальный терм атома азота ($L = 0$, $S = \frac{3}{2}$, $J = \frac{3}{2}$) записывают как $^4S_{3/2}$.

Порядок расположения уровней при данной электронной конфигурации был установлен из расчетов, проведенных по методу Хартри—Фока (хотя исторически он был установлен значительно раньше Хундом).

Оказалось, что из всех термов данной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением полного спина S .

При данном S наименьшую энергию имеет терм с наибольшим значением L .

В приведенном только что примере термов 1D , 1S и 3P порядок расположения термов по возрастающим энергиям будет 3P , 1D и 1S . Что же касается порядка расположения уровней в пределах данного мультиплета, то оказывается, что если число эквивалентных электронов в атоме или ионе меньше, чем половина от полного числа электронов, то в таком атоме мультиплеты имеют нормальную структуру. В атомах и ионах, у которых число эквивалентных электронов больше или равно половине от полного числа электронов, мультиплеты будут обращенными. Например, у атома кислорода из восьми атомов четыре находятся в $2p$ -состоянии (структура $2p^4$) и являются эквивалентными. Поэтому у атома кислорода мультиплеты являются обращенными. У иона кислорода O^{--} имеется два электрона в $2p$ -состоянии (конфигурация $2p^2$) и мультиплеты имеют нормальную структуру.

Перейдем теперь к другому примеру. В атоме кислорода электроны находятся в состоянии $2p^4$. В соответствии со сформулированным правилом, спектр обращенный. У дважды

ионизованного кислорода электронная структура имеет вид $2p^2$. В этом случае имеем нормальную структуру мультиплетов.

Введем теперь понятие оболочки атома. Под оболочкой мы будем понимать совокупность всех электронных состояний с заданным значением квантовых чисел n и l . Если все состояния с квантовыми числами n и l заняты, то соответствующая оболочка заполнена. Известно, что при заданном n и l имеется всего $(2l + 1)$ различных состояний, различающихся квантовыми числами m . Если учесть также спин, то полное число электронов, необходимое для того, чтобы заполнить оболочку, будет равно $2(2l + 1)$. Если оболочка заполнена, то полный спин системы, а также проекции орбитального момента должны равняться нулю. В этом случае $S = 0$, $L = 0$, $J = 0$. Это можно показать, учитывая принцип Паули и помня, что в целиком заполненной оболочке заняты все возможные состояния как с положительными, так и отрицательными проекциями момента на ось z . Заполненной оболочке отвечает терм 1S_0 .

Подчеркнем, что наши предыдущие рассмотрения базировались на предположении, что орбитальные моменты электронов складывались в полный орбитальный момент системы, а спиновые моменты электронов складывались в полный спиновый момент системы. Такое предположение соответствует утверждению, что взаимодействие между спином и орбитальным движением электронов значительно слабее, чем взаимодействие между спинами. При этом можно говорить о приближенном сохранении полного орбитального момента и полного спина системы. Такой вид взаимодействия носит название нормальной, $L - S$, или рассел-саундеровской связи. На основе предположения о нормальном типе связи оказывается возможным провести систематику низших уровней энергии большинства атомов. Отклонения от нормального типа связи наблюдаются в седьмой и восьмой группах периодической системы элементов.

Принципиально возможен также другой предельный вид связи, обычно именуемый $j - j$ типом связи. При $j - j$ -связи орбитальный момент и спиновый момент каждого электрона складываются в полный момент j отдельного электрона (орбитальный момент отдельного электрона в этом случае не сохраняется). В свою очередь полные моменты отдельных электронов складываются в полный момент атома J . В чистом виде такая связь в атомах не встречается.

Приведем несколько примеров различных модификаций основных видов связи в атомах. Если один электрон находится в сильно возбужденном состоянии и, следовательно, расположен достаточно далеко от ядра и остальных электронов атома, то поведение такого электрона можно считать независимым от атомного остатка. В этом случае полный момент отдельного

электрона можно считать сохраняющимся независимо от полного момента атомного остатка.

Рассмотрим другой пример. При достаточно большом заряде Z атома внутренние электроны находятся под сильным влиянием заряда ядра и относительно слабо взаимодействуют с периферийными атомными электронами. Отсюда видно, что приближенно внутренние электроны можно считать не взаимодействующими (полный момент такого электрона сохраняется). В этом случае можно говорить о j — j -связи. Заметим, что такие электроны следует характеризовать не квантовыми числами n и l , а квантовыми числами n и j .

Для дальнейшего покажем, что электрический дипольный момент атома

$$d = \sum_{i=1}^N \int e_i r_i |\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_n, \quad (72,1)$$

находящегося в стационарном состоянии с определенной четностью равен нулю. Действительно, так как оператор четности коммутирует с гамильтонианом, то волновая функция ψ является собственной функцией оператора четности. Иными словами, она удовлетворяет соотношению

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\psi(-r_1, -r_2, \dots, -r_n)$$

или

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi(-r_1, -r_2, \dots, -r_n).$$

В обоих случаях функция $|\psi|^2$ является четной функцией. Очевидно теперь, что подынтегральная функция в (72,1) нечетна и, следовательно, дипольный момент атома равен нулю.

§ 73. Периодическая система элементов

Одним из наиболее эффективных результатов, полученных с помощью квантовой теории, явилось в свое время теоретическое построение периодической системы элементов Менделеева, выполненное Бором в 1922 г.

В основу построения периодической системы элементов положены три допущения:

1) структура атомов определяется атомным номером Z (зарядом ядра). Изотопы данного элемента обладают одинаковой структурой;

2) по мере возрастания атомного номера и увеличения числа электронов в атоме электроны заполняют состояния с наименьшей возможной энергией;