

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \hat{L}_{1x} + \hat{L}_{2x}, \quad \hat{L}_y = \hat{L}_{1y} + \hat{L}_{2y}, \quad \hat{L}_z = \hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z}, \\ [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [(\hat{L}_{1x} + \hat{L}_{2x}), (\hat{L}_{1y} + \hat{L}_{2y})] = \\ &= [\hat{L}_{1x}, \hat{L}_{1y}] + [\hat{L}_{1x}, \hat{L}_{2y}] + [\hat{L}_{2x}, \hat{L}_{1y}] + [\hat{L}_{2x}, \hat{L}_{2y}] = i\hbar \hat{L}_{1z} + i\hbar \hat{L}_{2z} = i\hbar \hat{L}_z.\end{aligned}$$

2. Покажите, что $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$, где $\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2$.

Указание. Воспользуйтесь результатами решения задач 4.11 и 5.1.

3. Докажите справедливость перестановочных соотношений (15.4) и (15.5).

Решение.

Покажем, что коммутируют операторы \hat{L}_1^2 и \hat{J}^2 . Оператор \hat{L}_1^2 коммутирует с каждой из проекций моментов \hat{L}_1 и \hat{L}_2 . Отсюда следует перестановочное соотношение $[\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1x} + \hat{L}_{2x}] = 0$ и еще два, аналогичных ему. Замечая, что $\hat{L}_1 \hat{L}_2 = \hat{L}_{1x} \hat{L}_{2x} + \hat{L}_{1y} \hat{L}_{2y} + \hat{L}_{1z} \hat{L}_{2z}$, получаем $[\hat{L}_1^2, \hat{L}_1 \hat{L}_2] = 0$. Это позволяет доказать, что

$$[\hat{L}_1^2, \hat{J}^2] = 0.$$

4. С помощью теории возмущений покажите, что запрет Паули справедлив и для систем взаимодействующих частиц.

Решение.

Допустим, что взаимодействие частиц рассматривается как малое возмущение. Состояние невозмущенной системы описывается такими волновыми функциями, которые обращаются в нуль, если две частицы находятся в одном квантовом состоянии. Волновые функции первого приближения представляют собой линейные комбинации функций состояния невозмущенной системы. Поэтому в первом приближении также выполняется запрет Паули. По тем же причинам он справедлив в любом приближении.

ГЛАВА VI. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Применим законы механики системы микрочастиц к атомам — системам, состоящим из ядра и нескольких (от двух у гелия до 92 у урана) электронов. Для изучения многоэлектронных атомов характерно применение приближенных методов, в частности теории возмущений. В нашем курсе даются в основном качественные представления о теории строения многоэлектронных атомов, необходимые для понимания их общих свойств, физических основ объединения элементов в таблицу Менделеева, природы химической связи.

§ 17. АТОМ ГЕЛИЯ

17.1. Энергия и функция состояния атома гелия в нулевом приближении теории возмущений. Атом гелия с двумя электронами — система уже достаточно сложная; исследовать ее приходится приближенными методами. Если пренебречь магнитными взаимодействиями, которые гораздо слабее электрических, то гамильтониан системы двух электронов, взаимодействующих между собой и с ядром гелия примет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2\kappa e^2}{r_1} - \frac{2\kappa e^2}{r_2} + \frac{\kappa e^2}{r_{12}}. \quad (17.1)$$

Здесь Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа по координатам первого и второго электронов; r_1 и r_2 — операторы расстояний частиц до ядра; r_{12} — оператор расстояния между электронами; m — масса электрона (ядро считается неподвижным).

Для уравнения Шредингера с оператором Гамильтона (17.1) точное решение неизвестно. Поэтому применим теорию возмущений. Рассмотрим систему из двух невзаимодействующих электронов в поле ядра. Ее мы используем для введения нулевого приближения при изучении атома гелия.

Итак, уравнение Шредингера для невозмущенной системы:

$$\widehat{H}_0 f = E f$$

содержит гамильтониан:

$$\widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2\kappa e^2}{r_1} - \frac{2\kappa e^2}{r_2}.$$

Как известно, волновая функция системы невзаимодействующих частиц может быть представлена в виде произведения:

$$f_{n_1 n_2}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = \Psi_{n_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n_2}(\vec{r}_2), \quad (17.2)$$

где n_1 и n_2 — совокупности квантовых чисел, определяющих состояния частиц. Энергия системы определяется формулой

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}.$$

Уровни энергии E_n и функции $\Psi_n(\vec{r})$ находятся из решения уравнения Шредингера для одной частицы:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2\kappa e^2}{r} \right) \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}). \quad (17.3)$$

Система, которая описывается уравнением (17.3), является водородоподобной. Это позволяет сразу записать решение:

$$E_n = -\frac{4Ry}{n^2},$$

$$\Psi_n(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где $\Psi_n(\vec{r})$ — водородоподобные волновые функции, соответствующие

иону He^+ (о функциях $\psi_n(\vec{r})$ и уровнях энергии см. § 11, п. 4).

Для описания состояния системы фермионов нужно использовать симметричные или антисимметричные комбинации координатных функций (17.2). Как показано в § 14,

$$f_C = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)], \quad (17.4)$$

$$f_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2}(\vec{r}_1)]. \quad (17.5)$$

Но если оба электрона находятся в одном и том же состоянии, ($n_1 = n_2 = n$), то симметричную функцию можно записать проще:

$$f_c = \psi_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2) \quad (17.6)$$

(Подчеркнем, что спиновое число m_s в набор n не входит. Согласно запрету Паули в этом случае состояния электронов отличаются ориентацией спинов.)

Таким образом, мы располагаем решением задачи об атоме гелия без учета взаимодействия между электронами, или в нулевом приближении.

17.2. Классификация состояний атома гелия. Парагелий и ортогелий. Состояние атома гелия, определяющее энергию в нулевом приближении, задают, указывая состояния обоих электронов — главное и орбитальное квантовые числа каждого электрона. При этом вместо орбитального числа указывается обозначающая его буква (см. § 10). Например, возможны состояния с конфигурацией электронов: $(1s, 1s)$, $(1s, 2s)$, $(1s, 2p)$ и т. д.

Основной уровень энергии в нулевом приближении равен:

$$E_{11}^{(0)} = -8Ry \approx -109 \text{ эВ.}$$

Ему соответствует только одно квантовое состояние $1s, 1s$ (или $(1s)^2$). Первый возбужденный уровень в том же приближении

$$E_{1,2}^{(0)} = -5Ry \approx -68 \text{ эВ.}$$

Этим значением энергии обладают атомы гелия в состояниях $1s, 2s$ и $1s, 2p$.

Таким образом, уровень $E_{1,2}$ вырожден по орбитальному квантовому числу одного из электронов. Кроме того, он вырожден по магнитному квантовому числу (по ориентации орбитального момента) и по спину частиц. Имеется и дополнительное двукратное вырождение, связанное с использованием симметричных и антисимметричных волновых функций. Эти выводы справедливы, конечно, и для других уровней энергии гелия.

При учете электрических и магнитных взаимодействий между электронами приходится указывать полный орбитальный, полный спиновый и полный (орбитальный плюс спиновый) механический моменты атома и применять более детальную классификацию состояний, нежели конфигурация электронов.

Полный орбитальный момент атома находится путем сложения моментов импульса отдельных электронов, задаваемых числами l_i ,

по которым находится l . Состояния атомов с различными значениями полного орбитального момента обозначаются прописными буквами латинского алфавита:

l	0	1	2	3	4	5	...
Символ	S	P	D	F	G	H	..

(Обозначения в таблице находятся в согласии с буквенной символикой для состояний одной частицы в центрально-симметричном поле, см. § 10.)

Для гелия характерно, что энергия однократной ионизации атома меньше, чем энергия, необходимая для возбуждения обоих электронов. Поэтому все возбужденные состояния атома гелия находятся как комбинации состояния $1s$ с другими более высокими водородоподобными состояниями. Орбитальный момент атома гелия сводится поэтому к орбитальному моменту одного из электронов: $l=l_1$ ($l_2=0$).

Спиновые моменты складываются в полный спиновый момент атома. Квантовое число полного спина для гелия принимает только два значения: $s=0$ и $s=1$. Состояния атома с нулевым спином называются парасостояниями, с единичным спином — ортосостояниями. Соответственно говорят о парагелии и ортогелии.

В атомной физике для состояний и уровней с одинаковыми квантовыми числами l , j , s часто используется название *терм*. В обозначение терма входят буква, указывающая квантовое число l , цифра слева вверху есть $2s+1$, справа внизу пишется квантовое число j . Для парагелия возможны термы: 1S_0 , 1P_1 , ... Термы ортогелия: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , ...

Полезно заметить, что одни и те же термы имеют место при различных электронных конфигурациях. Поэтому для полного задания состояния указываются электронная конфигурация и терм. Так, основное состояние парагелия ($1s$, $1s$), 1S_0 , а ортогелия — ($1s$, $2s$), 3S_1 . (Состояние ($1s$, $1s$), 3S_1 не реализуется в природе вследствие действия запрета Паули.)

Классификация состояний атома гелия с указанием электронной конфигурации и термов распространяется и на другие многоэлектронные атомы. В ней отражена последовательность учета взаимодействий в порядке роста их интенсивности.

Так, если учтено только взаимодействие электронов с ядром, то по заданной конфигурации электронов, как это проделывалось выше, определяется уровень энергии атома в нулевом приближении.

Далее, если учесть следующее по величине электрическое взаимодействие электронов между собой, то моменты импульса отдельных электронов не сохраняются, а определенное значение в стационарном состоянии системы имеет полный орбитальный момент состояния. Если указан полный орбитальный момент, то ему соответствует уровень энергии системы электронов с учетом их электрического взаимодействия между собой. (Соответствующие уровни энергии вычисляются ниже.)

Наконец, если учтены и магнитные взаимодействия между электронами, то надо принимать в расчет и спиновые моменты. Теперь имеет определенное значение в стационарном состоянии только полный механический момент системы, *каждому значению j соответствует уровень энергии*.

Рассмотрим подробно состояния атома гелия.

У парагелия $s=0$, поэтому при заданном l имеется только одно состояние с $j=l$.

Для ортогелия существуют три состояния, отличающиеся значениями полного механического момента j . Эти три состояния отличаются ориентациями полного спинового момента относительно орбитального. Следовательно, и магнитный спиновый момент тесно ориентируется относительно орбитального магнитного момента атома, что приводит к трем различным значениям энергии спин-орбитального взаимодействия. Уровни энергии парагелия, соответствующие состояниям с различными j , весьма близки друг к другу, так как различие уровней возникает за счет относительно малого магнитного взаимодействия.

Итак, уровни энергии при заданном l группируются в так называемые *мультиплеты*. В данном случае это *триплеты* ортогелия. Число компонентов тонкой структуры уровней энергии — мультиплетность — равно в общем случае $2s+1$ (что и указывается цифрой у терма).

Используя результаты § 14, п. 4 и § 15, п. 3, можно сделать вывод, что *ортогелий* должен описываться *антисимметричными* координатными функциями (17.5), а *парагелий* — *симметричными* функциями (17.4) или (17.6).

Электроны в атоме парагелия имеют противоположные ориентации спинов, а в атоме ортогелия спины электронов направлены в одну сторону. Переход атома гелия из ортосостояния в парасостояние (или обратно) требует изменения ориентации спинов и вида симметрии координатной части волновой функции системы. Такая глубокая перестройка состояния атома может произойти только за счет магнитного взаимодействия, имеющего малую интенсивность. Поэтому названные переходы весьма редки. Получаются как бы два сорта атомов: парагелий и ортогелий, отличающиеся друг от друга по некоторым свойствам. Природный гелий представляет собой смесь обоих видов атомов.

(Если все состояния с разными ориентациями спинов равновероятны, то содержание ортогелия в три раза больше, чем парагелия.)

Атом ортогелия имеет в основном состоянии неравный нулю магнитный момент, а парагелий таким моментом не обладает. Поэтому ортогелий относится к парамагнитным веществам, а парагелий — к диамагнитным. Отличаются они и по спектру. Ниже будет показано, что энергии одноименных по конфигурации и по квантовому числу l состояний парагелия и ортогелия не совпадают. Кроме того, спектральные линии ортогелия и парагелия, как уже говорилось, имеют разную мультиплетность.

17.3. Уровни энергии атома гелия в первом приближении теории возмущений. Учтем электрическое взаимодействие электронов. Оператор возмущения в данном случае

$$\hat{w} = \frac{\kappa e^2}{r_{12}}. \quad (17.7)$$

Поправка к уровням энергии находится по формулам (16.8) или (16.21).

Для основного состояния парагелия имеем

$$\Delta E_{11}^{(1)} = \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \frac{\kappa e^2}{r_{12}} \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (17.8)$$

Водородоподобные волновые функции для s -состояний действительны и не зависят от угловых переменных. Это позволяет упростить запись выражения (17.8):

$$\Delta E_{11}^{(1)} = \kappa e^2 \int \psi_{1s}^2(r_1) \psi_{1s}^2(r_2) \frac{dV_1 dV_2}{r_{12}}.$$

Вычисление интеграла дает значение поправки:

$$\Delta E_{11}^{(1)} = \frac{5}{2} Ry.$$

Тогда уровень энергии в первом приближении находится так:

$$E_{11}^{(1)} = E_{11}^{(0)} + \Delta E_{11}^{(1)} = -5,5R_y \approx -75 \text{ эВ.}$$

Полученное значение много ближе к экспериментальному (-79 эВ), чем $E_{11}^{(0)}$. Тем не менее точность первого приближения нельзя считать высокой. Это объясняется тем, что оператор возмущения (17.7) не мал, как это должно быть, по сравнению со слагаемыми $\frac{2\kappa e^2}{r_1}$, $\frac{2\kappa e^2}{r_2}$ в гамильтониане (17.1). Поэтому при нашем способе расчета можно надеяться только на качественно верное описание атома гелия.

Рассмотрим еще состояния $(1s, 2s)$, 1S_0 и $(1s, 2s)$, 3S_1 . Они описываются волновыми функциями

$$f_{1s-2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1)], \quad (17.9)$$

где нужно взять знак «+» для парагелия и «—» — для ортогелия. Функции (17.9) действительны и зависят только от расстояний электронов до ядра. Поправка первого порядка к уровням энергии нулевого приближения:

$$\begin{aligned} \Delta E_{1,2}^{(1)} &= \frac{\kappa e^2}{2} \int [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1)]^2 \frac{dV_1 dV_2}{r_{12}} = \\ &= \frac{\kappa e^2}{2} \int \psi_{1s}^2(\vec{r}_1) \psi_{2s}^2(\vec{r}_2) \frac{dV_1 dV_2}{r_{12}} + \frac{\kappa e^2}{2} \int \psi_{1s}^2(\vec{r}_2) \psi_{2s}^2(\vec{r}_1) \frac{dV_1 dV_2}{r_{12}} \pm \\ &\quad \pm \kappa e^2 \int \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \frac{dV_1 dV_2}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (17.10)$$

Два первых интеграла в (17.10) отличаются обозначениями переменных. Поэтому они равны друг другу. Обозначим сумму этих интегралов через $Q_{1,2}$. Последний интеграл обозначим буквой $A_{1,2}$. Значение энергии $E_{1,2}^{(1)}$ определяется формулой

$$E_{1,2}^{(1)} = E_{1,2}^{(0)} + Q_{1,2} \pm A_{1,2}. \quad (17.11)$$

К аналогичным выражениям сводится вычисление поправок к

уровням энергии других возбужденных состояний. Вычисление показывает, что интегралы Q и A всегда положительны. Добавка к энергии зависит от симметрии волновых функций. Поэтому в первом приближении снимается вырождение, связанное с двойным знаком в формулах (17.4) и (17.5) для волновых функций. Это означает, что уровни энергии парагелия уже не совпадают с энергией состояний ортогелия при той же электронной конфигурации. Так с качественной стороны теория позволяет объяснить относительное расположение уровней энергии атома гелия. Приведем экспериментальные значения низких уровней энергии:

Парагелий

$$E_{1,1}((1s1s), {}^1S_0) = -78,6 \text{ эВ}, \\ E_{1,2}((1s2s), {}^1S_0) = -58,4 \text{ эВ},$$

Ортогелий

$$E_{1,2}((1s2s), {}^3S_1) = -59,2 \text{ эВ}, \\ E_{1,2}((1s2p), {}^3P_{0,1,2}) = -58,0 \text{ эВ}.$$

Обратим внимание на полученный важный результат: электрическое взаимодействие между электронами приводит к зависимости уровней энергии от суммарного спина системы. Влияние спина здесь не прямое — это не энергия магнитного взаимодействия, а косвенное: энергии различны потому, что различны симметрии волновых функций.

Далее следует учесть магнитные взаимодействия. Появляются качественно новые результаты. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тонкой структуре уровней ортогелия: возникает разница в энергии состояний с одним и тем же орбитальным моментом l , но с разной величиной полного механического момента атома. Уровни энергии распадаются на тесные триплеты (рис. 17.1). Но об этом говорилось выше.

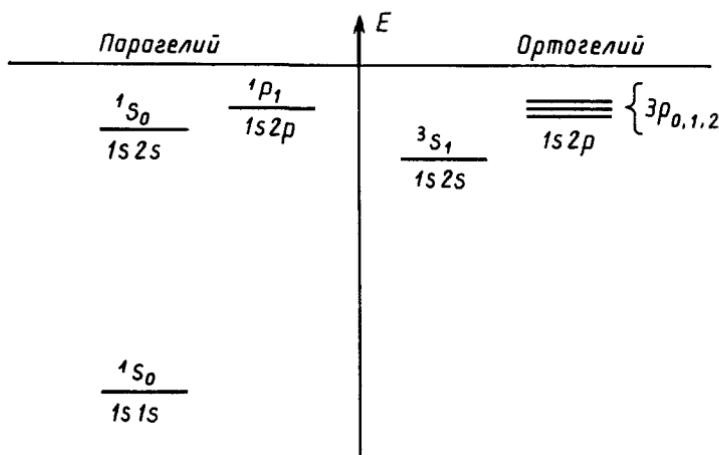


Рис. 17.1. Структура низких уровней энергии атома гелия (дана не в масштабе).

Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$\hat{V} = a \hat{S} \hat{L},$$

где a — постоянная, зависящая от состояния системы.

Из формулы

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

следует

$$\hat{V} = \frac{a}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2).$$

Поправка к энергии за счет спин-орбитального взаимодействия найдется как среднее значение этого оператора по волновым функциям состояний с заданными значениями j , l и s . Они являются собственными для оператора \hat{V} . Поэтому

$$\Delta E_{ls} = \text{const} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)].$$

Отсюда видно, что ΔE_{ls} имеет три разных значения при $j=l+1$, $j=l$ и $j=l-1$.

17.4. Энергия обменного взаимодействия. Рассмотрим подробнее формулы (17.10) и (17.11). Воспользуемся полуклассической моделью электронного облака. Согласно этой модели заряд электрона, находящегося в водородоподобном состоянии (n, l) , распределен в пространстве с плотностью

$$\rho_{nl} = -e |\psi_{nl}(\vec{r})|^2.$$

Интеграл $Q_{1,2}$ можно интерпретировать как выражение энергии электростатического взаимодействия двух распределенных в пространстве электрических зарядов с плотностями ρ_{1s} и ρ_{2s} :

$$Q_{1,2} = \kappa \int \frac{\rho_{1s}(\vec{r}_1) \rho_{2s}(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

Таким образом, величина $Q_{1,2}$ определяет энергию кулоновского отталкивания с учетом волновых особенностей поведения частиц, а именно отсутствия их точного местоположения в пространстве. (Однако модель электронного облака не исчерпывает все особенности в движении электрона, что в данной задаче проявляется в появлении второго интеграла A_{12} .)

Обратимся к интегралу $A_{1,2}$. Его толкование как энергии электростатического взаимодействия электронных облаков возможно при условии, что в качестве плотности заряда выступают величины $-e\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_1)$ и $-e\psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_2)$. Это означает, что каждый из электронов в процессе взаимодействия не находится в определенном квантовом состоянии. Частицы совершают переходы из состояния $1s$ в состояние $2s$ и обратно. Электроны как бы обмениваются состояниями. Поэтому интеграл $A_{1,2}$ (и подобные ему) носит название обменного интеграла; он выражает обменную энергию.

(Заметим еще раз, что не следует буквально понимать эти термины и считать обмен состояниями процессом, происходящим во

времени и в пространстве. Это лишь более или менее наглядное толкование математических выражений, к которым приводит аппарат квантовой механики.)

Возникновение обменной энергии и обменного взаимодействия связано с учетом тождественности частиц, с необходимостью описывать состояния системы функциями того или иного класса симметрии. В классической физике нет понятия о тождественности, поэтому не существует классических величин, аналогичных обменному интегралу. Однако наличие обменного взаимодействия не вызвано новыми фундаментальными силами природы, проявляющимися только в микромире. Между электронами в атоме гелия действуют известные силы электромагнитного происхождения. Но неразличимость частиц накладывает свой отпечаток на все явления в атоме, в том числе и на электрическое взаимодействие. Выявленная выше корреляция в движении частиц (определенном функцией состояния) и ориентации их спинов оказывается на величине энергии отталкивания.

При расчете обменного интеграла A важное значение приобретает область пространства, в которой волновые функции ψ_1 и ψ_2 одновременно заметно отличны от нуля, ибо от ее величины сильно зависит численное значение A . Говорят о *перекрывании* волновых функций обоих электронов. Если перекрывания нет, то $A=0$. Отсюда видно, что обменное взаимодействие существенно только для близкорасположенных частиц.

Рассмотрим выражение для волновых функций (17.9). Для ортогелия функция $f_{1s,2s}$ равна нулю, если оба электрона находятся в одной точке ($\vec{r}_1 = \vec{r}_2$). Поэтому среднее расстояние между электронами в ортогелии больше, чем в парагелии (при одной и той же электронной конфигурации). Это приводит к уменьшению отталкивания и в целом к меньшей энергии состояния ($1s, 2s$), 3S_1 , по сравнению с энергией состояния ($1s, 2s$), 1S_0 . Еще раз подчеркнем, что зависимость энергии атома от спина здесь не связана с магнитными взаимодействиями. Она существует как эффект, обязанный своим происхождением тождественности частиц.

Обменное взаимодействие должно иметь место в системах любых одинаковых частиц, какие бы фундаментальные силы их ни связывали. В самом деле, решая уравнение Шредингера, функции состояния определяют по заданному взаимодействию без учета обменного, а при расчете уровней энергии в первом приближении теории возмущений с помощью этих найденных волновых функций с учетом класса их симметрии обязательно появляются обменные интегралы.

Обменное взаимодействие играет большую роль в природе. Обменный характер имеют силы, обусловливающие ковалентную химическую связь, образование кристаллов, явление ферромагнетизма. Обменное взаимодействие оказывается на свойствах атомных ядер, им объясняются многие особенности взаимодействия элементарных частиц.