

§ 18. СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

18.1. Уровни энергии валентного электрона в щелочном атоме. Целый ряд экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что электроны в многоэлектронном атоме в хорошем приближении могут рассматриваться как независимые частицы, движущиеся в центрально-симметричном поле. Достаточно наглядным примером, иллюстрирующим правильность высказанного положения, является движение валентного электрона в атомах щелочных элементов.

Элементы этой группы: Li, Na, K, Rb, Cs — имеют некоторые химические свойства, напоминающие свойства водорода. В их спектрах наблюдаются серии линий, сходные по структуре с водородными. Поэтому есть основание считать, что основную роль в химических и оптических свойствах щелочных элементов играет внешний электрон, называемый *валентным* или *оптическим*. Все другие электроны здесь вместе с ядром образуют устойчивую систему, похожую на атом инертных газов. В поле ядра и внутренних электронов — *электронного остова* — движется внешний электрон.

Предполагается, что электрическое поле ядра и электронного остова в дипольном приближении имеет вид

$$U = -\frac{\kappa e^2}{r} - \frac{\kappa \vec{r} \vec{n}}{r^2} \left(\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r} \right).$$

Первое слагаемое описывает взаимодействие валентного электрона с ядром с учетом экранирующего действия внутренних электронов, входящих в остов. Поэтому в числителе стоит величина κe^2 , равная $\kappa e^2 [Z - (Z - 1)]$. Второе слагаемое обусловлено дипольным моментом остова. Следует заметить, что система, состоящая из ядра и внутренних электронов, имеет стационарную и симметричную конфигурацию. Ее собственный дипольный момент равен нулю. Однако небольшой дополнительный дипольный момент возникает за счет поляризации электронного облака остова внешним электроном. Знак минус перед вторым слагаемым стоит потому, что взаимодействие валентного электрона с наведенным дипольным моментом должно иметь характер притяжения. (Движение валентного электрона вызывает изменение ориентации дипольного момента \vec{p} .)

Предположим $\kappa \vec{r} \vec{n} = C$ и запишем оператор потенциальной энергии в виде

$$U = -\frac{\kappa e^2}{r} - \frac{C}{r^2}. \quad (18.1)$$

Слагаемое $-\frac{C}{r^2}$ охватывает с качественной стороны и другой, более значительный эффект; это неполное экранирование заряда ядра внутренними электронами вследствие квантового характера движения внешнего электрона. Валентный электрон, проникая внутрь остова, испытывает дополнительное притяжение к ядру.

Таким образом, получаем стационарное центрально-симметричное поле с потенциалом U , который часто называют *эффективным* (так как он выражает некоторый суммарный результат взаимодействия движущихся частиц без прямого учета их движения). Эффективный потенциал поля многоэлектронного атома не сводится к кулоновскому. Решим задачу о движении внешнего электрона в этом поле.

Известна угловая часть волновой функции для частицы, находящейся в поле с центральной симметрией (см. § 10). Для нахождения радиальной части требуется решить уравнение (10.16). В данном случае радиальное уравнение имеет вид

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{\kappa e^2}{r} + \frac{C}{r^2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R = 0.$$

Введем обозначение:

$$l'(l'+1) = l(l+1) - \frac{2\mu C}{\hbar^2}, \quad (18.2)$$

после чего уравнение упрощается:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{\kappa e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu r^2} \right] R = 0$$

и совпадает по виду с радиальным уравнением для атома водорода (11.2). Это позволяет воспользоваться результатами решения задачи об атоме водорода для нахождения функции $R(r)$ и уровней энергии. Соответствующие соотношения получаются из формул (см. § 11) простой заменой l на l' .

В частности, формула (11.6) для главного квантового числа примет вид

$$n' = n_r + l' + 1,$$

а формула для энергии (11.7) запишется с учетом теперь нецелочисленных значений n' и l' :

$$E = -Ry \frac{1}{(n_r + l' + 1)^2}.$$

Удобнее выражать энергию как функцию целых квантовых чисел l и n . Из квадратного уравнения (18.2) следует, что

$$l' \simeq l - \frac{2\mu \kappa C e^2}{\hbar^2 (2l+1)},$$

т. е. поправка к квантовым числам l и n имеет величину

$$\sigma(l) = \frac{2\mu \kappa C e^2}{\hbar^2 (2l+1)}. \quad (18.3)$$

(Из двух решений квадратного уравнения выбрано то, которое уменьшает числа l' и n' , что соответствует понижению уровня энергии за счет дополнительного притяжения электрона к центру. Кроме того, корень квадратный в решении уравнения (18.2) извлечен приближенно ввиду малости постоянной C .)

В результате получаем для уровня энергии оптического электрона атома щелочного элемента выражение

$$E_{nl} = -Ry \frac{1}{[n - \sigma(l)]^2}. \quad (18.4)$$

Из формул (18.4) и (18.3) видно, что уровни энергии щелочного атома оказываются зависящими не только от главного квантового числа n , но и от азимутального квантового числа l . Каждый водородный уровень энергии, соответствующий определенному n , разбивается на близкие подуровни по всем значениям: $l=0, 1, \dots, n-1$. Таким образом, энергия взаимодействия зависит от формы электронного облака валентного электрона. В этом случае говорят о снятии вырождения по квантовому числу l благодаря некулоновскому характеру потенциала взаимодействия внешнего электрона с остовом.

Поправка $\sigma(l)$ понижает значения энергии щелочного атома по отношению к уровням энергии тех же состояний атома водорода. Ее влияние тем заметнее, чем меньше главное квантовое число n ; при заданном n больше сдвиг уровней с меньшим l .

Все это хорошо видно на диаграмме состояний атома Li на рисунке 18.1 (пунктиром отмечены уровни энергии атома водорода.)

По причинам, которые будут ясны из дальнейшего, валентный электрон в атоме лития не может занимать состояние $1s$. Поэтому в спектре лития нет серии, аналогичной лаймановской. Зато имеется три серии, сходные с серией Бальмера у водорода. Это

1) главная серия (переходы $np - 2s$):

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{1}{[2 - \sigma(0)]^2} - \frac{1}{[n - \sigma(1)]^2} \right\}, \quad (18.5)$$

2) первая побочная, или диффузная (переходы $nd - 2p$):

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{1}{[2 - \sigma(1)]^2} - \frac{1}{[n - \sigma(2)]^2} \right\}; \quad (18.6)$$

3) вторая побочная, или резкая (переходы $ns - 2p$):

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{1}{[2 - \sigma(1)]^2} - \frac{1}{[n - \sigma(0)]^2} \right\}. \quad (18.7)$$

В формулах (18.5)...(18.7) n пробегает значения 3, 4, ... (Изучая расположение линий в сериях, можно найти по экспериментальным данным поправки $\sigma(0)$, $\sigma(1)$ и т. д., а вместе с тем и постоянную C .)

Линии главной серии всех щелочных элементов (с переходами типа $s-p$) представляют собой дублеты вследствие расщепления уровней p -терма на два подуровня. Вспомним, например, хорошо известную желтую линию спектра натрия. Причина расщепления заключается во взаимодействии спинового магнитного момента электрона с орбитальным. Именно изучение спектров щелочных атомов в свое время привело к идее о существовании спина электрона.

18.2. Теория периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Одним из наиболее ранних и эффективных результатов, полученных с помощью квантовой механики, явилось качественное теоре-

тическое объяснение периодической системы элементов и строения электронных оболочек атомов, сделанное еще в 1922 г. Н. Бором (см. второй форзац).

С современной точки зрения теория строения электронных оболочек атомов опирается на следующие физические допущения:

1. Структура атома определяется номером элемента Z в периодической системе, совпадающим с зарядом ядра (в элементарных электронных зарядах). Число электронов в атоме равно Z , так как атом представляет собой электронейтральную систему из ядра и электронов.

2. Электроны считаются невзаимодействующими друг с другом. Они движутся в постоянном центрально-симметричном поле. Поэтому квантовое состояние каждого электрона определяется числами n, l, m, m_s , а уровень энергии — парой чисел n, l .

3. Число электронов с одинаковой энергией (на одном энергетическом уровне) ограничено запретом Паули: электроны, обладающие одной и той же энергией, находятся в состояниях, отличающихся квантовыми числами m, m_s .

4. По мере увеличения заряда ядра Z электроны последовательно заполняют состояния n, l в порядке роста их энергии.

Средние значения расстояния электронов до ядра определяются в основном квантовым числом n , поэтому электроны с одним и тем же значением числа n объединяются в *электронный слой*. Ясно, что электроны в слое обладают близкими значениями энергии. Эти значения, а также среднее расстояние до ядра возрастают с ростом n .

Уровень энергии электрона зависит также от орбитального квантового числа l , хотя и в значительно меньшей степени, нежели от n . Электроны с одними и теми же значениями n и l в рассматриваемом приближении обладают одинаковыми значениями энергии и близкими по форме электронными облаками. Они объединяются в электрон-

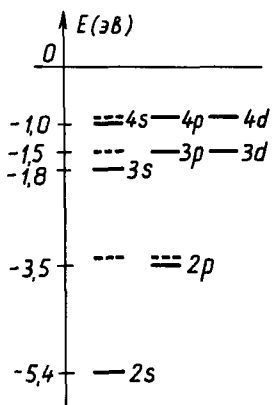


Рис 18.1

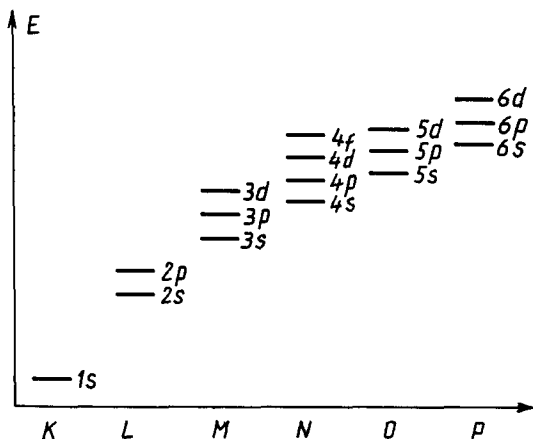


Рис. 18.2.

ную оболочку, входящую в слой n . (Вместо термина оболочка часто используется термин *подслой*.)

Оболочка обозначается символом, состоящим из цифры и буквы, соответствующих квантовым числам n и l , например $1s$, $2p$ и т. д. Слои обозначаются буквами K , L , M , N , O , P , Q в порядке возрастания главного квантового числа (рис. 18.2). Совокупность всех слоев и оболочек конкретного атома с указанием числа электронов в каждой оболочке называется *электронной конфигурацией*. Электронная конфигурация в общих чертах отражает строение многоэлектронного атома и приближенно характеризует его основное невозбужденное состояние. (Мы уже встречались с этим при изучении атома гелия.)

Электроны в одной оболочке при фиксированных n и l имеют различные значения квантовых чисел m и m_s . Максимальное число электронов в оболочке с учетом двух ориентаций спина равно $2(2l+1)$. В таблице приведены числа электронов в заполненных оболочках:

Оболочка	s	p	d	f	...
Максимальное число электронов	2	6	10	14	...
Значения числа m	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$...

В одном слое, как известно, $2n^2$ различных квантовых состояний, столько же электронов, если он заполнен.

Заполнение слоев электронами соответствует периодам элементов в таблице Менделеева. Поэтому для периодов, казалось бы, возможны числа элементов: 2, 8, 18, 32, 50, ... Действительно, количество элементов в периодах совпадает с указанными числами, но в другой последовательности: 2, 8, 8, 18, 18, 32, а VII период не завершен.

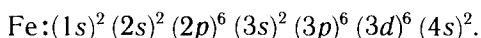
Чтобы понять причину расхождения идеальной схемы заполнения электронных слоев с реальной, обратимся к диаграмме энергетических уровней электронов на рисунке 18.2. (Заметим, что диаграмма только качественно верно передает расположение уровней.) На протяжении первых трех периодов никаких отклонений от идеальной схемы нет, потому что уровни энергии состояний, относящиеся к первым трем слоям, не перекрываются. Но уровень $4s$ в M -слое оказывается ниже уровня $3d$ предыдущего L -слоя. Это значит, что после оболочки $3p$ начнет заполняться не оболочка $3d$, а оболочка $4s$ следующего M -слоя, «откроется» новый, четвертый период. Аналогичное положение дел имеет место и далее, причем энергетически выгодной оказывается следующая последовательность заполнения оболочек и слоев:

Период	Порядок заполнения слоев и оболочек
I	$K; (1s)^2$ 2 электрона в заполненной внешней оболочке — 2 элемента в периоде
II	$L; (2s)^2(2p)^6$

III	8 электронов в заполненной внешней оболочке — 8 элементов в периоде $M; (3s)^2 (3p)^6$
IV	8 электронов во внешней оболочке — 8 элементов в периоде $NMN; (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6$
V	8 электронов во внешней оболочке, 10 <i>d</i> -электронов завершают заполнение <i>M</i> -оболочки — 18 элементов в периоде $ONO; (5s)^2 (4d)^{10} (5p)^6$
VI	8 электронов во внешней оболочке, 10 электронов заполняют <i>d</i> -слой в <i>N</i> -оболочке — 18 элементов в периоде $PNOP; (6s)^2 (4f)^{14} (5d)^{10} (6p)^6$
VII	8 электронов во внешней оболочке, 14 <i>f</i> -электронов завершают заполнение <i>N</i> -оболочки, 10 электронов заполняют <i>d</i> -слой в <i>O</i> -оболочке — 32 элемента в периоде $QOP; (7s)^2 (5f)^{14} (6d)...$ незавершенный период

Эта последовательность не только полностью объясняет число элементов в периодах, но сходство и различие их оптических и химических свойств, определяющихся числом электронов в последней оболочке. Например, открытие нового по сравнению с аргоном *N*-слоя у девятнадцатого элемента — калия — приводит к появлению одного валентного электрона в состоянии 4*s* при заполненных оболочках 3*s* и 3*p* *M*-слоя аргона. Поэтому получается элемент, сходный с натрием.

Пользуясь таблицей заполнения слоев и оболочек, можно указать состояния всех электронов каждого атома, или его электронную конфигурацию. Например, для железа, порядковый номер которого 26, имеем



Своеобразная ситуация складывается с так называемыми редкоземельными элементами от лантана до лютеция включительно. Лантан занимает 57-ю клетку таблицы. У предыдущих элементов VI периода заполняется оболочка 6*s*. При переходе к лантану оболочка 6*s* завершена, поэтому пятьдесят седьмой электрон подсоединяется в состоянии 5*d*-с энергией, меньшей, нежели 6*p*. Далее энергетически выгодным оказывается подсоединение 14 электронов в не заполненную ранее 4*f*-оболочку, что и происходит (с некоторыми отступлениями в пользу 5*d*-оболочки, так как имеет место конкуренция 5*d*- и 4*f*-состояний) у 14 элементов до лютеция. У всех лантанидов на внешней оболочке два электрона, поэтому возникает идентичность их химических свойств. Все эти элементы помещены в одну с лантаном клеточку таблицы. Аналогично обстоит дело с группой актинидов в VII незаконченном периоде системы.

Наличие восьми групп элементов в периодической системе связано с тем, что верхний слой атома любого элемента содержит только *s*- и *p*- электроны, число которых колеблется от 1 до 8. Отсюда возникает близость химических свойств атомов, объединенных в группу.

В высказанных в начале параграфа допущениях, на которых построена теория электронных оболочек атома, содержится явное приближение: не полностью учитываются электрические и совсем не

учитываются магнитные взаимодействия между электронами. Разумеется, они существуют и вносят определенный вклад в особенности структуры электронных оболочек, оставшихся у нас вне поля зрения. Эти взаимодействия приводят в основном к следующему. Состояния любого атома характеризуются полным орбитальным и спиновыми моментами, а также суммарным механическим моментом атома. При одной и той же электронной конфигурации может быть несколько состояний с различными значениями моментов L и S . Они отличаются по энергии вследствие электрических взаимодействий в атоме.

Состояния при одних и тех же L и S имеют разную энергию вследствие релятивистских эффектов и магнитных взаимодействий (тонкая структура уровней).

18.3. Рентгеновские спектры атомов. Если оптические спектры атомов являются основным источником информации о внешних электронах, то характеристические рентгеновские спектры содержат информацию о внутренних электронах в атоме.

Рентгеновские спектры прежде всего удивительно единообразны. Спектры всех элементов состоят из сравнительно небольшого числа линий, одинаково расположенных относительно друг друга. Спектральные линии имеют одинаковую тонкую структуру. При переходе от одного элемента к другому линии смещаются по шкале частот. В 1913 г. Г. Мозли установил следующий закон для рентгеновских спектров:

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left[\frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} - \frac{(Z - \sigma_m)^2}{m^2} \right], \quad (18.8)$$

где n и m — целые числа, причем $m > n$; σ_n , σ_m — постоянные для серий, которые следует определить при фиксированном n .

Серии носят названия: K -серия ($n=1$), L -серия ($n=2$), M -серия ($n=3$) и т. д. Характерно, что для самых легких элементов имеется только одна серия K ; вместе с ростом Z растет и число серий.

Особенности рентгеновских спектров, отраженные в формуле (18.8), являются одним из прямых экспериментальных подтверждений справедливости предположения о том, что каждый внутренний электрон находится в центрально-симметричном стационарном электрическом поле. Действительно, теория атома, базирующаяся на этом предположении, дает в первом приближении для уровней энергии электронов выражение

$$E_n = -\frac{1}{n^2} Ry (Z^*)^2,$$

где Z^* — эффективный заряд ядра (в единицах, равных элементарному заряду). Если положить $Z^* = Z - \sigma_n$, то при переходах излучаемые частоты соответствуют эмпирической формуле Мозли (18.8).

Постоянная σ_n учитывает экранировку ядра электронами, расположенными ближе к ядру, чем данный. Эта поправка зависит от главного квантового числа n , т. е. от номера слоя, в котором находится электрон.

(Поправка на экранирование σ различна для состояний, определяемых разными квантовыми числами: n и l . Последнее не учитывается формулой (18.8), как не учитываются и распадение линий на мультиплеты за счет зависимости уровней энергии от орбитального квантового числа l и их тонкая структура.)

Поскольку переходы происходят на внутренних уровнях, в нормальном состоянии атома заполненных электронами, то для излучения необходимо удаление электрона с одного из этих уровней. Увеличение числа серий с ростом Z объясняется увеличением числа уровней, на которые возможны переходы, с ростом номера периода таблицы Менделеева. Значительная величина рентгеновских квантов обязана множителю $(Z^*)^2$, входящему в формулу (18.8).

18.4. Стационарные состояния и уровни энергии многоэлектронных атомов. Многоэлектронные атомы представляют собой систе-

мы электронов, взаимодействующих с ядром и друг с другом. Если внешнее переменное поле отсутствует, то для атома должны иметь место стационарные состояния, ибо гамильтониан замкнутой системы не содержит времени (см. § 9, п. 4). В нерелятивистской квантовой механике задача по отысканию функций состояния и значений энергии многоэлектронного атома в общем случае сводится к решению уравнения Шредингера для системы частиц, взаимодействующих между собой на расстоянии; поэтому следует учесть все попарные взаимодействия частиц. С решением подобной задачи в простейшем случае, для атома гелия с двумя электронами, мы познакомились ранее. Теперь произведем качественный анализ состояний других многоэлектронных атомов.

При самой общей постановке вопроса об атоме как замкнутой системе взаимодействующих частиц находятся сохраняющиеся величины, имеющие определенные значения и характеризующие стационарные состояния системы в целом. Прежде всего это энергия и момент импульса. При сохранении полной энергии системы энергия отдельных электронов не сохраняется. Не сохраняются ни по величине, ни по направлению орбитальные моменты электронов, не сохраняются по направлению их спиновые моменты. Что касается функции состояния, то она зависит от координат и спиновых переменных всех электронов, не распадаясь на отдельные множители. Стационарное состояние атома характеризуется уровнем энергии E и полным механическим моментом \vec{J} . Уровень может быть обозначен через E_j , где j — квантовое число полного механического момента системы. Энергия от направления момента не зависит, т. е. уровень E_j вырожден с кратностью $2j + 1$.

При написании гамильтониана для многоэлектронного атома следует учесть кулоновское взаимодействие электронов с ядром и друг с другом, взаимодействие электронов между собой за счет орбитальных магнитных моментов, за счет спиновых магнитных моментов, взаимодействие спиновых и орбитальных моментов друг с другом. (Кроме того, как показывает детальное изучение атома водорода в § 16, п. 4, имеют место магнитные взаимодействия электронов с ядром, также обладающим магнитным моментом, взаимодействия электронов с вакуумом как особым возбужденным состоянием электромагнитного поля.)

Понятно, что уравнение с таким сложным гамильтонианом может быть решено только приближенными методами. При качественном анализе состояний мы будем учитывать взаимодействия последовательно, начиная с больших и переходя к меньшим. Поэтому слагаемые в гамильтониане, описывающие энергии взаимодействия частиц в системе, следует расположить в порядке убывания интенсивности соответствующих взаимодействий:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{\kappa Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{\kappa e^2}{r_{ik}} + \hat{w}_{o-c} + \hat{w}_{c-c} + \hat{w}_{o-o} + \hat{w}.$$

На первое место ставятся электрические взаимодействия электронов с ядром, затем — электронов между собой. Далее идут магнит-

ные взаимодействия орбита — спин, спин — спин, орбита — орбита, величины которых близки друг к другу, но меньше электрических. (Другие малые взаимодействия, обозначенные оператором ω , мы рассматривать не будем.)

На первом этапе анализа состояния и расчета уровня энергии атома рассматривается взаимодействие электронов с ядром, а взаимодействия электронов между собой не учитывается. Важно, что в этом приближении состояние электрона определяется четверкой квантовых чисел: n_i , l_i , m_i , m_{s_i} . Далее при учете следующих членов в гамильтониане это состояние используется как исходное. На его основе рассматриваются, например, слои и оболочки в теории периодической системы, строятся функции состояния атома гелия для следующих за нулевым приближений теории возмущений.

Однако при расчете уровня энергии считать все электроны движущимися в поле ядра с потенциалом $U = -\frac{\kappa Z e^2}{r_i}$ было бы слишком грубым приближением (это видно из задачи об атоме гелия с двумя электронами, см. § 17, п. 3). Поэтому каждый электрон рассматривается находящимся в некотором эффективном центрально-симметричном поле, созданном ядром вместе со всеми остальными электронами. Примером такого поля служит поле ядра и электронов — остова атомов щелочных элементов (см. § 18, п. 1), потенциал которого выражается формулой (18.1). В других случаях эффективный потенциал можно выразить формулой $U = -\frac{\kappa Z^* e^2}{r}$. Здесь при расчете потенциала учитывается не весь заряд ядра, так как оно экранируется электронным облаком других электронов, а некоторая его часть — эффективный заряд Z^* . Правомерность такого подхода подтверждается высокой точностью формулы Мозли (18.8) для рентгеновских спектров. В ней

$$Z^* = Z - \sigma_i(n)$$

эффективный заряд ядра меньше истинного на величину $\sigma_i(n)$, называемую константой экранирования. Для разных электронов в атоме она различна: растёт с ростом квантового числа n .

Для различных электронов в одном и том же атоме эффективные поля неодинаковы. Эффективные потенциалы для разных электронов должны определяться совместно, так как каждый из них зависит от движения всех остальных электронов, а движение — от поля. По этой причине эффективное поле называют самосогласованным. Представление о методах его нахождения можно получить из § 8, п. 5. Сейчас же подчеркнем, что и в этом случае сохраняют смысл указанные выше квантовые числа отдельного электрона.

Итак, если эффективный центрально-симметричный потенциал $V(r_i)$ известен, то в приближении эффективного поля состояние атома определяется перечислением квантовых чисел n_i и l_i всех электронов, т. е. заданием электронной конфигурации атома. Соответственно можно записать функции состояния системы как надлежащим образом симметризованные линейные комбинации произведений одночастичных функций при исходных значениях n_i , l_i , m_i , m_{s_i} , а энер-

гию уровня — как сумму энергий электронов в эффективном поле. Понятно, что сохраняются энергии и моменты импульса отдельных электронов. Это *одночастичное приближение*.

В следующем приближении учитываются электрические взаимодействия между электронами в виде так называемого *остаточного взаимодействия*. Под потенциалом остаточного взаимодействия понимается часть кулоновского потенциала взаимодействия между электронами, не сводящаяся к потенциалу эффективного поля:

$$V_{i \text{ ост}} = \sum_k \frac{\kappa e^2}{r_{ik}} - V(r_i), \quad k \neq i.$$

С учетом остаточных взаимодействий о состоянии отдельного электрона в атоме говорить не приходится. Теперь в системе сохраняются и могут иметь определенные значения полная энергия и полные моменты импульса — орбитальный и спиновый.

На примере атома гелия мы видели, что благодаря взаимодействию электронов между собой уровень энергии зависит от орбитального квантового числа системы l и от класса симметрии координатных функций, а последний — от полного спина системы s . (В рассматриваемом приближении спин в оператор гамильтона не входит.) И для других атомов стационарные состояния характеризуются определенными значениями: E , \bar{L} , \bar{S} . Поскольку уровень энергии не зависит от направлений векторов \bar{L} и \bar{S} в пространстве, то он вырожден с кратностью $(2l+1)(2s+1)$.

Уровень энергии можно было бы обозначить через E_{ls} . Однако по историческим причинам используются специальные обозначения для стационарных состояний атома и соответствующих уровней энергии (они нами уже введены в § 17). По квантовому числу l состояния обозначаются прописными латинскими буквами: S -, P -, D -, F -, G -, H -состояния или термы. Вверху слева от буквы ставится число $2s+1$, называемое мультиплетностью терма и определяемое спином системы: ^{2s+1}S , ^{2s+1}P и т. д.

Последний этап анализа состояния многоэлектронного атома — учет магнитных взаимодействий между электронами. Если рассматривать магнитные взаимодействия как возмущения, то к уровням энергии P , D , F и т. д., найденным в приближении остаточного взаимодействия, найдутся поправки, расщепляющие уровни на тесные подуровни. Поправки возникают за счет магнитного взаимодействия орбита — спин; полный магнитный момент орбитального движения электронов, объединенных в систему остаточным взаимодействием, взаимодействует с полным спиновым магнитным моментом этой системы, где спины объединены взаимодействием спин — спин.

Так как величина энергии взаимодействия магнитных моментов зависит от их ориентации, то при $l > s$ уровни E_{ls} распадаются на $2s+1$ подуровней (число подуровней в этом случае равно мультиплетности). В случае S -термов распадаения нет, а если $l < s$, то число подуровней $2l+1$ меньше мультиплетности.

Взаимодействия спин — спин и орбита — орбита не вызывают расщепления уровня E_{ls} , так как не зависят от взаимной ориентации \vec{L} и \vec{S} . Они приводят лишь к небольшим сдвигам уровней.

Итак, магнитные взаимодействия орбита — спин снимают вырождение по различным взаимным ориентациям векторов \vec{L} и \vec{S} . Теперь каждому значению энергии атома соответствует квантовое число полного момента импульса атома j . (Вырождение осталось только по его проекциям.) В записи терма внизу справа у буквы ставится число j . Каждому его значению соответствуют определенные состояния и энергетический подуровень. Полное обозначение стационарных состояний — атомных термов — в этом приближении таково: $^{2s+1}S_j$, $^{2s+1}P_j$, $^{2s+1}D_j$ и т. д. Так как термы при разных конфигурациях могут иметь одинаковые обозначения, но разные энергии, то для однозначного задания состояния атома следует задать его конфигурацию и терм. Например, конфигурация электронов атома гелия $(1s)^1(2s)^1$ дает синглетный терм парагелия 1P_1 и один триплетный ортогелия 3S_1 (при мультиплетности 3 для S -терма существует один уровень энергии). Для конфигурации $(1s)^1$ и $(2p)^1$ имеется синглетный терм парагелия 1P_1 и триплет ортогелия: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 — с тремя тесными подуровнями энергии.

Что касается количественных расчетов уровня E_{ls} и соответствующих функций состояния, то они выполняются в рамках рассмотренной выше схемы различными приближенными методами. Так, теория возмущений была применена выше, к атому гелия. В следующем пункте рассмотрим метод самосогласованного поля.

Описанная схема расчета уровней энергии многоэлектронного атома применима при условии, что взаимодействия можно расположить в последовательности: действие на электроны эффективного потенциала (одночастичное приближение), остаточное взаимодействие, спин-орбитальное взаимодействие. У большинства атомов величина магнитного взаимодействия спин — спин и спин — орбита имеет один и тот же порядок и меньше остаточных. В таком случае рассмотренная схема применима и говорят об $L-S$ -связи, для которой характерно сложение при расчете *отдельно орбитальных и отдельно спиновых* моментов. Исключения представляют некоторые тяжелые атомы с почти полностью заполненными оболочками: у них взаимодействия спин — спин много больше взаимодействий орбита — спин и больше остаточных. В таком случае правомерен другой порядок сложения моментов импульса и другой метод определения терма. Кроме того, нередки случаи, когда спин-орбитальные и остаточные взаимодействия близки по величине. Для изучения этих вопросов мы отсылаем читателя к специальной литературе (см [3], [7]).

Пример 18.1. Определение возможных состояний атома с учетом тождественности электронов.

Если квантовые числа n и l у двух или более электронов в электронной конфигурации совпадают, то для определения возможных состояний необходимо учитывать запрет Паули. Пусть имеется конфигурация $(1s)^2$. В этом случае $m_1=0$ и $m_2=0$; поэтому возможны лишь состояния системы с различными значениями m_s , т. е.

спины противоположны. Возможно состояние 1S_0 . Найденный результат соответствует отсутствию у атома гелия, а также у других атомов с двумя валентными электронами: Be, Mg, Ca — триплетного основного состояния.

Пример 18.2. Анализ состояний атома углерода.

Для атома с одной незаполненной верхней оболочкой справедливо правило: при заданной конфигурации наименьшему по энергии состоянию атома соответствует наибольшее возможное значение s . Если есть несколько состояний с одним и тем же значением s , то следует выбрать состояние с наименьшим l .

Для основного состояния $j=l+s$, если число электронов больше половины от максимального. Если оболочка заполнена менее чем наполовину, то $j=|l-s|$.

Используя это правило, найдем значения l , s и j для основного состояния атома углерода. Конфигурация его $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Заполненные слои и оболочки не рассматриваем, т. е. анализируем конфигурацию $2p, 2p$. (Это значит, что $n_1=n_2=2$, $l_1=l_2=1$, и электроны должны отличаться либо проекциями спинов, либо проекциями орбитальных моментов.) Спин системы принимает значения $s=0,1$, орбитальный момент — $l=0, 1, 2$. Для низших энергий спин максимален, т. е. $s=1$, и спины электронов параллельны. Запрет Паули оставляет только состояния с различными m_l и m_s . Возможны две комбинации: $0, 1$ и $0, -1$; они соответствуют полному орбитальному моменту $l=1$.

Итак, получен триплет $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$. Поскольку оболочка заполнена менее чем наполовину, то для основного состояния $j=0$. Основной терм 3P_0 .

18.5. Понятие о методе самосогласованного поля. Познакомимся с приближенным методом решения квантово-механических задач, называемым методом самосогласованного поля, на примере атома гелия. Пусть волновые функции $\varphi_{n1}(\vec{r}_1)$ и $\varphi_{n2}(\vec{r}_2)$ описывают движение электронов в эффективных полях $U_1(\vec{r}_1)$ и $U_2(\vec{r}_2)$. Эти функции — решения уравнений Шредингера:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{n1} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_1 - U_1(\vec{r}_1)] \varphi_{n1} &= 0, \\ \Delta\varphi_{n2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_2 - U_2(\vec{r}_2)] \varphi_{n2} &= 0. \end{aligned} \quad (18.9)$$

Потенциалы U_1 и U_2 описывают взаимодействие электронов с ядром и друг с другом. Поэтому можно предположить, что

$$\begin{aligned} U_1 &= -\frac{\kappa Ze^2}{r_1} + \kappa e^2 \int \frac{|\varphi_{n2}|^2 dV_2}{r_{12}}, \\ U_2 &= -\frac{\kappa Ze^2}{r_2} + \kappa e^2 \int \frac{|\varphi_{n1}|^2 dV_1}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (18.10)$$

Чтобы получить явные выражения для эффективных потенциалов, нужно знать φ_{n1} и φ_{n2} . Они находятся из уравнений (18.9). Но эти уравнения нельзя решить, не зная потенциалов. Поэтому применяется итерационный процесс: задают U_1 и U_2 некоторыми пробными выражениями (например, $U = -\frac{\kappa Ze^2}{r}$), по ним находят функции φ_{n1} и φ_{n2} и подставляют в формулы (18.10). Далее процедура повторяется. После нескольких циклов вид функций φ_{n1} и φ_{n2} стабилизируется и оказывается согласованным с видом полей U_1 и U_2 . Отсюда термин *самосогласование*.

Заметим, что обычно зависимость $U_1(\vec{r}_1)$ и $U_2(\vec{r}_2)$ усредняют по всем направлениям радиус-вектора, чтобы на каждом шаге расчета иметь центрально-симметричное поле. Поэтому первоначально введенные квантовые числа n_1 и n_2 сохраняют

свой смысл. Функция состояния для многоэлектронного атома есть произведение одночастичных волновых функций или их линейная комбинация. Таким образом, достаточно сложная система взаимодействующих частиц сводится к системе невзаимодействующих частиц.

Приведенное выше описание метода самосогласованного поля опирается на идеи, впервые выдвинутые Д. Хартри. Дальнейшее его развитие связано с работами советского физика В. А. Фока. Он показал, что соотношения (18.9) и (18.10) можно получить исходя из вариационного принципа:

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi dx = 0, \quad (18.11)$$

где \hat{H} и ψ — гамильтониан и волновая функция атома; x — совокупность координат электронов.

Применение вариационного принципа позволяет учесть обменное взаимодействие. При использовании вариационного соотношения (18.11) волновая функция ψ строится из одночастичных волновых функций $\varphi_i(\vec{r}_i)$, вид которых выбирается в соответствии с представлениями об эффективных полях внутри атома. Функция состояния ψ строится так, чтобы она отвечала определенному набору характеристик атома (энергия, суммарный орбитальный момент и т. д.), а также имела заданную симметрию относительно перестановок координат частиц. Обычно функции φ_i и ψ содержат свободные параметры, по которым и производится варьирование.

Мы проследим за количественным расчетом по методу самосогласованного поля в простейшем случае основного состояния $(1s)^2$ атома гелия. Функция состояния без учета взаимодействия электронов между собой найдена ранее:

$$\psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}. \quad (18.12)$$

Подставим ее вместе с гамильтонианом (17.1) в интеграл формулы (18.11), определяя тем самым энергию состояния. Для вычислений интеграл удобно записать в виде трех слагаемых:

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \iint \psi (\Delta_1 + \Delta_2) \psi dV_1 dV_2, \\ E_2 &= -\kappa Z e^2 \iint \psi^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dV_1 dV_2, \\ E_3 &= \kappa e^2 \iint \psi^2 \frac{1}{r_{1,2}} dV_1 dV_2, \quad \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{\kappa a e^2}{2}. \end{aligned}$$

Первые два интеграла берутся легко; значение третьего интеграла встречалось ранее, в § 17, п. 3. В итоге имеем

$$E = Z^2 \frac{\kappa e^2}{a} - 4Z \frac{\kappa e^2}{a} + \frac{5}{8} Z \frac{\kappa e^2}{a}. \quad (18.13)$$

Энергия состояния может рассматриваться как функция параметра Z , а при варьировании в соответствии с (18.11) Z следует считать переменной величиной, подлежащей определению. Введем

поэтому эффективное число Z^* , для которого выполняется условие экстремума функции (18.13):

$$2Z^* \frac{\kappa e^2}{a} - 4 \frac{\kappa e^2}{a} + \frac{5}{8} \frac{\kappa e^2}{a} = 0.$$

Отсюда следует

$$Z^* = \frac{27}{16}.$$

Осталось записать «согласованные» значения функции состояния и уровня энергии, опираясь на исходное приближение и уточняя в нем лишь параметр Z :

$$\psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{27}{16a} \right)^3 e^{-\frac{27}{16a}(r_1+r_2)},$$

$$E = -\frac{\kappa e^2}{a} \left(\frac{27}{16} \right)^2.$$

(Можно произвести сравнение с результатом в первом приближении теории возмущений. Там было $|E| = 2,75 \frac{\kappa e^2}{a}$; теперь $|E| = 2,85 \frac{\kappa e^2}{a}$; экспериментальное значение: $|E| = 2,90 \frac{\kappa e^2}{a}$.)

Для возбужденных состояний атома гелия, а также для других более сложных атомов вычисления значительно сложнее, но общие направления их те же: в интеграл подставляют функцию, которую хотят улучшить, варьируют интеграл, уточняют функцию, снова подставляют ее в интеграл и т. д., пока результаты не станут повторяться, что свидетельствует о достижении предельно возможной точности. В рассмотренном нами примере процедура заканчивается на первом этапе — найденные значения оказываются лучшими из тех, какие можно получить по данному методу.

§ 19. ПОНЯТИЕ О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

19.1. Расчет энергии связи молекулы водорода по методу Гайтлера — Лондона. Для исследования молекулы водорода средствами квантовой механики требуется решить уравнение Шредингера с оператором Гамильтона:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{\kappa e^2}{r_{1b}} - \frac{\kappa e^2}{r_{2c}} - \frac{\kappa e^2}{r_{1c}} - \frac{\kappa e^2}{r_{2b}} + \frac{\kappa e^2}{r_{1,2}} + \frac{\kappa e^2}{R} \quad (19.1)$$

Обозначения операторов расстояний ясны из схемы на рисунке 19.1. Ядра атомов считаются неподвижными. Магнитными взаимодействиями пренебрегаем. Для решения задачи применим теорию возмущений в варианте, предложенном В. Гайтлером и Г. Лондоном в 1927 г.