

### § 49. Атом гелия

1. Простейшими после атома водорода являются атом гелия ( $Z = 2$ ) и аналогичные ему ионы  $\text{Li}^+$  ( $Z = 3$ ),  $\text{Be}^{++}$  ( $Z = 4$ ),  $\text{B}^{3+}$  ( $Z = 5$ ), ..., электронные оболочки которых содержат по два электрона. В спектрах этих двухэлектронных атомов и ионов встречаются те же спектральные серии, что и у атомов щелочных металлов, но каждая из серий представлена в двух экземплярах: есть две главные серии, две резкие, две диффузные и т. д. В одном экземпляре серии все линии простые (синглеты), тогда как в другом — триплеты, т. е. каждая из линий состоит из трех близко расположенных линий.

Наиболее известной в спектре гелия является желтая линия  $D_3$ , благодаря которой гелий впервые был обнаружен на Солнце в 1867 г. Это — триплет с длинами волн 587,5963; 587,5643 и 587,5601 нм и отношениями интенсивностей 1 : 3 : 5. Расстояние между двумя последними линиями составляет всего 0,0042 нм. Поэтому долгое время эти две линии принимали за одну, а триплет  $D_3$  — за дублет. Триплет  $D_3$  является первым членом первой побочной серии триплетов. Главная серия триплетов гелия лежит в инфракрасной части спектра. Соответствующие серии синглетов расположены преимущественно в области ультрафиолета.

Между синглетными и триплетными энергетическими уровнями гелия не осуществляются квантовые переходы (так называемый запрет интеркомбинаций). Этот факт послужил основанием для гипотезы, согласно которой гелий состоит из двух различных элементов: *ортогелия*, дающего триплетные линии, и *парагелия*, спектральные линии которого — синглеты. Гипотеза эта, как будет показано в дальнейшем, оказалась неправильной, а запрет интеркомбинаций — не абсолютно точным правилом. Это видно из того, что в спектре гелия имеется линия, правда единственная, с длиной волны 591,6 нм, получающаяся при переходе с триплетного уровня  ${}^3P_{1/2}$  на синглетный уровень  ${}^1S_0$ .

2. Теория многоэлектронных атомов в квантовой механике не встречает принципиальных трудностей, хотя практические вычисления весьма сложны и громоздки и могут быть выполнены только на машинах. В простейшем случае атома гелия и аналогичных ему ионов, если не учитывать спины, задача сводится к решению уравнения Шредингера с двумя электронами. Ниже рассматривается этот случай, хотя все вычисления и опускаются. Для стационарного состояния уравнение Шредингера записывается в виде

$$\hat{H}\psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12})\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (49.1)$$

где волновая функция  $\psi$  зависит от координат обоих электронов,  $\mathcal{E}$  — энергия стационарного состояния,  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  — гамильтонианы

первого и второго электронов в отсутствие взаимодействия между ними:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad (49.2)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (49.3)$$

а  $\hat{U}_{12}$  — часть полного гамильтониана, учитывающая взаимодействие между электронами:

$$\hat{U}_{12} = e^2/r_{12}. \quad (49.4)$$

Здесь  $\nabla_1^2$  и  $\nabla_2^2$  — операторы Лапласа для первого и второго электронов:

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Через  $r_1(x_1, y_1, z_1)$ ,  $r_2(x_2, y_2, z_2)$  обозначены радиусы-векторы и декартовы координаты первого и второго электронов, а через  $r_{12}$  — расстояние между ними. Заряд ядра для общности принят равным  $Z$  (в случае гелия  $Z = 2$ ). Ядро атома в рассматриваемом приближении считается неподвижным и принимается за начало координат.

3. Сформулированная задача аналогична классической задаче трех тел, рассматриваемой в небесной механике. В ней речь идет о движении двух планет в гравитационном поле Солнца с учетом гравитационного взаимодействия между самими планетами. Такая задача, хотя в принципе и допускает аналитическое решение в виде рядов, но эти ряды абсолютно непригодны для практических расчетов (см. подстрочное примечание к § 16 на стр. 91). Но в небесной механике разработаны пре-восходные приближенные методы расчета, вполне удовлетворяющие высоким требованиям наблюдательной астрономии. В их основе лежит теория возмущений, использующая тот факт, что взаимодействие между планетами мало по сравнению с взаимодействием каждой планеты с Солнцем. В нулевом приближении взаимодействием между планетами можно совсем пренебречь. Используя решение, полученное в нулевом приближении, можно затем учесть взаимодействие между планетами в первом приближении, после этого найти второе приближение и т. д. Поэтому же пути идет и теория возмущений квантовой механики в случае атома с двумя электронами. Она также в нулевом приближении отбрасывает взаимодействие между электронами. Правда, здесь ситуация значительно менее благоприятна, чем в небесной механике, так как взаимодействие между электронами отнюдь не мало по сравнению с взаимодействием каждого из них с атомным ядром. Однако получающиеся результаты

довольно удовлетворительны, чем и оправдывается использование методов теории возмущений.

Трудность задачи об атоме гелия обусловлена наличием в уравнении (49.1) члена  $U_{12}\psi$ , зависящего от координат обоих электронов. Благодаря этому уравнение (49.1) не имеет решений с разделяющимися переменными. В теории возмущений член  $U_{12}\psi$  рассматривается как «малая» поправка и в нулевом приближении отбрасывается. Таким образом, уравнение нулевого приближения имеет вид

$$\hat{H}^0\psi^0 = \mathcal{E}^0\psi^0, \quad (49.5)$$

где через  $\hat{H}^0$  обозначен гамильтониан в нулевом приближении, т. е. оператор  $\hat{H}^0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ , в котором возмущающий член  $U_{12}$  отброшен. Аналогично, через  $\psi^0$  и  $\mathcal{E}^0$  обозначены волновая функция и собственное значение энергии в нулевом приближении. Найдя величины  $\psi^0$  и  $\mathcal{E}^0$ , ищем решение в первом приближении  $\psi = \psi^0 + \psi^1$ ,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \mathcal{E}^1$ . Для этого служит уравнение

$$(\hat{H}^0 + \hat{U}_{12})(\psi^0 + \psi^1) = (\mathcal{E}^0 + \mathcal{E}^1)(\psi^0 + \psi^1),$$

или на основании (49.5)

$$\hat{H}^0\psi^1 + \hat{U}_{12}\psi^0 + \hat{U}_{12}\psi^1 = \mathcal{E}^1\psi^0 + \mathcal{E}^0\psi^1 + \mathcal{E}^1\psi^1.$$

Здесь величины  $\hat{U}_{12}\psi^1$  и  $\mathcal{E}^1\psi^1$  следует рассматривать как «малые» более высокого порядка и в первом приближении отбросить. Таким образом, в первом приближении

$$(\hat{H}^0 - \mathcal{E}^0)\psi^1 = (\mathcal{E}^1 - \hat{U}_{12})\psi^0. \quad (49.6)$$

Это — неоднородное уравнение, правая часть которого известна. Можно весьма просто доказать (на чем мы не останавливаемся), что уравнение (49.6) имеет решение только при таких значениях параметра  $\mathcal{E}^1$ , когда правая часть ортогональна к волновой функции  $\psi^0$  нулевого приближения, т. е.

$$\int \psi^{0*}(\mathcal{E}^1 - \hat{U}_{12})\psi^0 d\tau = 0,$$

причем интегрирование производится по шестимерному объему  $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$  обоих электронов. Таким образом, если функция  $\psi^0$  нормирована к единице, то получается

$$\mathcal{E}^1 = \int \psi^{0*}U_{12}\psi^0 d\tau. \quad (49.7)$$

т. е. поправка  $\mathcal{E}^1$  к энергии в первом приближении равна потенциальной энергии  $U_{12}$  взаимодействия электронов, усредненной с помощью волновых функций нулевого приближения. Вычислив  $\mathcal{E}^1$ , можно затем решить уравнение (49.6) и найти  $\psi^1$ , на чем мы не останавливаемся.

Аналогичным путем можно найти второе приближение  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \mathcal{E}^1 + \mathcal{E}^2$ ,  $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \psi^2$ , рассматривая поправки  $\mathcal{E}^2$  и  $\psi^2$  как величины еще более высокого порядка малости, и т. д.

4. Обратимся теперь к уравнению (49.5), т. е. к решению в нулевом приближении. В более подробной записи это уравнение гласит

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi^0 = \mathcal{E}^0 \psi^0, \quad (49.8)$$

где оператор  $\hat{H}_1$  зависит только от координат первого электрона, а оператор  $\hat{H}_2$  — только от координат второго. Поэтому решение  $\psi^0$  будет решением с разделяющимися переменными:

$$\psi^0 = \psi^0(1) \psi^0(2), \quad (49.9)$$

где цифрой 1 обозначена совокупность координат первого, а цифрой 2 — второго электронов. После подстановки в предыдущее уравнение и деления на  $\psi^0 = \psi^0(1) \psi^0(2)$  получится

$$\frac{\hat{H}_1 \psi^0(1)}{\psi^0(1)} + \frac{\hat{H}_2 \psi^0(2)}{\psi^0(2)} = \mathcal{E}^0.$$

Первое слагаемое в левой части зависит только от координат 1, а второе — только от координат 2. Так как сумма этих слагаемых  $\mathcal{E}^0$  постоянна, то должно быть постоянно и каждое из слагаемых в отдельности. Иными словами, должны выполняться уравнения

$$\hat{H}_1 \psi^0(1) = \mathcal{E}_1^0 \psi^0(1), \quad \hat{H}_2 \psi^0(2) = \mathcal{E}_2^0 \psi^0(2), \quad (49.10)$$

где  $\mathcal{E}_1^0$  и  $\mathcal{E}_2^0$  — постоянные, удовлетворяющие условию

$$\mathcal{E}_1^0 + \mathcal{E}_2^0 = \mathcal{E}^0. \quad (49.11)$$

Оба уравнения (49.10) по существу тождественны. Они отличаются друг от друга только обозначениями координат первого и второго электронов, а также численными значениями постоянных  $\mathcal{E}_1^0$  и  $\mathcal{E}_2^0$  (поскольку электроны могут находиться в различных состояниях; если же эти состояния одинаковы, то  $\mathcal{E}_1^0 = \mathcal{E}_2^0$ ). Каждое из уравнений (49.10) описывает стационарное состояние электрона в поле ядра в предположении, что взаимодействие между электронами не учитывается. В этом предположении

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}. \quad (49.12)$$

Тем самым задача в нулевом приближении сведена к задаче нахождения собственных функций и собственных значений одиночного водородоподобного атома. Решение последней задачи хорошо известно.

5. Найдем прежде всего в нулевом приближении энергию полной ионизации нейтрального атома гелия, т. е. работу по

удалению в бесконечность обоих его электронов, когда сам атом находится в основном состоянии. Работа по удалению электрона в бесконечность из атома водорода в основном состоянии равна  $\mu e^4/2\hbar^2 \approx 13,539$  эВ. Для однократно ионизованного гелиеподобного атома эта работа в  $Z^2$  раз больше (см. формулу (13.12)). Поэтому, согласно формуле (49.11), работа по удалению обоих электронов гелиеподобного атома в бесконечность в нулевом приближении будет

$$\mathcal{E}_{\text{иониз}}^0 = 2Z^2 \cdot \mu e^4 / 2\hbar^2. \quad (49.13)$$

Результат этот вполне очевиден, поскольку в нулевом приближении взаимодействие электронов не учитывается. В частности, для атома гелия формула (49.13) дает  $\mathcal{E}_{\text{иониз}} = 108,3$  эВ.

Зная волновую функцию (49.9) в нулевом приближении, можно по формуле (49.7), в которой следует положить  $U_{12} = -e^2/r_{12}$ , найти поправку к энергии полной ионизации гелиеподобного атома, которую дает первое приближение. Вычисления приводят к результату

$$(\mathcal{E}^0 + \mathcal{E}^1)_{\text{иониз}} = \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}. \quad (49.14)$$

Численные результаты приведены в табл. 5. В нулевом приближении, как и следовало ожидать, получается большое различие

Таблица 5

Атом или ион	Энергия полной ионизации, эВ			
	Наблюдено	Вычислено		
		в нулевом приближении	в первом приближении	по Хиллераасу
He	78,98	108,3	74,46	78,98
Li <sup>+</sup>	198,04	243,7	192,9	198,03
Be <sup>2+</sup>	371,51	433,2	365,5	371,49
B <sup>3+</sup>	599,43	676,9	592,3	599,40
C <sup>4+</sup>	881,83	974,8	873,3	881,82

между вычислением и опытом: ошибка составляет примерно 40 % для He и 10 % для C<sup>4+</sup>. Но уже в первом приближении получается хорошее согласие теории с опытом. Это тем более удивительно, что энергия взаимодействия между электронами отнюдь не мала по сравнению с энергией их взаимодействия с атомными ядрами. Многие авторы вычисляли в высших приближениях энергии ионизации и возбуждения атома гелия, а также разработали более совершенные методы, отличные от теории возмущений. Не имея возможности останавливаться на этих вопросах, приводим в последнем столбце таблицы результаты рас-

четов Хиллерааса (1898—1965), полученные без учета конечности масс ядер и поправок на теорию относительности. Согласие с опытом изумительно хорошее.

6. Обратимся теперь к объяснению, почему в спектрах гелия и гелиеподобных ионов происходит удвоение спектральных серий, о котором говорилось в начале этого параграфа. Заметим прежде всего, что все серии получаются путем возбуждения одного электрона, а не обоих электронов сразу. Последний процесс значительно менее вероятен, чем первый, и рассматриваться не будет. Поэтому рассмотрим в нулевом приближении такое состояние атома, когда один электрон не возбужден, а другой находится в возбужденном состоянии. Состояние первого электрона в нулевом приближении описывается волновой функцией  $\Psi_1^0(1)$ , а второго — функцией  $\Psi_k^0(2)$ . Нижний индекс означает совокупность трех квантовых чисел  $(n, l, m_l)$ , характеризующих состояние электрона. В частности, нижнему индексу 1 соответствует нормальное (невозбужденное) состояние  $(n = 1, l = 0, m_l = 0)$ . От наличия спина электрона мы временно отвлекаемся.

Волновая функция обоих электронов в нулевом приближении представится произведением  $\Psi_1^0(1)\Psi_k^0(2)$ . Однако такая функция не удовлетворяет требованию тождественности одинаковых частиц (электронов). Если в ней поменять местами первый и второй электроны, то получится функция  $\Psi_k^0(1)\Psi_1^0(2)$ , описывающая то же состояние атома: имеет место обменное вырождение (см. § 46). Линейной суперпозицией обоих квантовых состояний получается множество мыслимых состояний одной и той же энергии. Из них из-за тождественности электронов могут реализоваться только состояния, описываемые симметричными и антисимметричными волновыми функциями

$$\begin{aligned}\Psi_s^0(1, 2) &= \Psi_1^0(1)\Psi_k^0(2) + \Psi_k^0(1)\Psi_1^0(2), \\ \Psi_a^0(1, 2) &= \Psi_1^0(1)\Psi_k^0(2) - \Psi_k^0(1)\Psi_1^0(2).\end{aligned}\tag{49.15}$$

[Симметрия и антисимметрия функций (49.15) относится к операции, в которой электроны обмениваются своими местами, т. е. аргументами в волновой функции, причем «место» характеризуется значениями только пространственных координат: спиновые координаты во внимание не принимаются. Между тем принцип антисимметрии волновых функций, которому должны подчиняться электроны, имеет в виду *полные* волновые функции, т. е. функции, зависящие не только от пространственных, но и от спиновых координат электронов. Здесь «место» электрона в волновой функции определяется не тремя, а четырьмя координатами. Поэтому обе неполные, т. е. пространственные функции (49.15), поскольку они удовлетворяют требованию

неразличимости тождественных частиц, допустимы при квантовом описании состояния атома. Это утверждение содержится также в первоначальной упрощенной формулировке принципа Паули. Последний исключает такие состояния атома, в которых оба электрона имеют одинаковые четверки квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ , но не запрещает, чтобы у электронов были одинаковыми три квантовых числа при различии четвертых. В частности, возможны состояния, у которых  $k = 1$ , когда оба электрона находятся в основном состоянии, которое характеризуется значениями квантовых чисел  $n = 1, l = 0, m_l = 0$ . Для такого состояния, понятно, из двух возможных функций (49.15) надо взять только симметричную, так как антисимметричная тождественно обращается в нуль. В этом случае обменное вырождение отсутствует, а потому основному состоянию соответствует только одна волновая функция и один уровень энергии.]

Теперь каждое из выражений (49.15) можно принять в качестве нулевого приближения и по методу теории возмущений стысовать первое приближение. Таким путем будут найдены две волновые функции, одна из которых симметрична по координатам, а другая антисимметрична. Их можно обозначить соответственно через  $\psi_s(1, 2)$  и  $\psi_a(1, 2)$  без верхнего индекса 0. Состояние с антисимметричной волновой функцией  $\psi_a(1, 2)$  называется *ортосостоянием*, а с симметричной волновой функцией  $\psi_s(1, 2)$  — *парасостоянием*. Таким образом, двух гелиев, как различных химических элементов, не существует. Орто- и парагелий суть *один и тот же химический элемент, но находящийся в различных квантовых состояниях*. Тем самым объяснено происхождение двух систем термов и соответствующих спектральных переходов между ними. Понятно, что такие переходы, если они сопровождаются излучением света, должны подчиняться правилам отбора, о которых говорилось в § 39.

7. Знание волновых функций нулевого приближения позволяет вычислить по формуле (49.7) поправку к энергии атома в первом приближении. Эта формула предполагает, однако, что волновая функция нормирована к единице. Поэтому и обе функции (49.15), симметричную и антисимметричную, надо предварительно нормировать. Обозначим соответствующие постоянные нормирующие множители через  $C_s$  и  $C_a$ . Для фактического проведения расчета, конечно, эти нормирующие множители надо вычислить. Мы не будем этого делать, так как нашей целью является только выяснение *принципиальной физической стороны вопроса*, а для этого знания численных значений  $C_s$  и  $C_a$  не требуется. Однако различие  $C_s$  и  $C_a$  должно быть учтено. (Если бы  $C_s$  и  $C_a$  были одинаковы, то нормирующие множители можно было бы опустить, предполагая, что комбинации (49.15) уже нормированы.)

Для состояний, описываемых симметричной волновой функцией, поправка к энергии равна

$$\mathcal{E}_s^1 = |C_s|^2 \int \Psi_s^{0*} \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_s^0 d\tau = |C_s|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_s^0|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (46.16)$$

где  $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ ,  $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ , а для состояний, описываемых антисимметричной волновой функцией,

$$\mathcal{E}_a^1 = |C_a|^2 \int \Psi_a^{0*} \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_a^0 d\tau = |C_a|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_a^0|^2 d\tau_1 d\tau_2. \quad (49.17)$$

Подставив сюда значения волновых функций из (49.15) и выполнив умножение с учетом тождественности электронов, получим

$$\mathcal{E}_s^1 = |C_s|^2 (I_k + I_{ob}), \quad \mathcal{E}_a^1 = |C_a|^2 (I_k - I_{ob}), \quad (49.18)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} I_k &= 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_1^0(1)|^2 |\Psi_k^0(2)|^2 d\tau, \\ I_{ob} &= 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1^0(1) \Psi_1^{0*}(1) \Psi_k^0(2) \Psi_k^{0*}(2) d\tau. \end{aligned} \quad (49.19)$$

Из формул (49.16) и (49.17) видно, что энергии  $\mathcal{E}_s^1$  и  $\mathcal{E}_a^1$  существенно положительны. Величина  $I_k$  также существенно положительна, как это ясно из первой формулы (49.19). Таким образом,

$$I_k + I_{ob} > 0, \quad I_k - I_{ob} > 0.$$

Величина  $I_{ob}$  также положительна, как показывает фактическое вычисление ее с использованием явных выражений волновых функций водородоподобных атомов. Таким образом, как видно из формул (49.18), *энергетические уровни парасостояния лежат ниже энергетических уровней ортосостояния*. Поэтому *нормальным состоянием гелия является парасостояние*.

Член  $I_k$  имеет наглядное классическое истолкование. Заряд одного электрона как бы «размазан» в пространстве с объемной плотностью  $\rho_1 = e |\Psi_1^0(1)|^2$ , а другого — с объемной плотностью  $\rho_2 = e |\Psi_k^0(2)|^2$ . Подынтегральное выражение в  $I_k$  имеет смысл потенциальной энергии отталкивания зарядов  $\rho_1 d\tau_1$  и  $\rho_2 d\tau_2$ , а интеграл в целом — потенциальной энергии взаимодействия обоих размазанных по пространству зарядов. Член  $I_{ob}$  не имеет классического истолкования и является сугубо квантовым. Выражаясь образно, можно сказать, что  $I_{ob}$  появляется потому, что каждый электрон как бы одновременно находится и в состоянии  $\Psi_1^0$ , и в состоянии  $\Psi_k^0$ . Величина  $I_{ob}$  называется *обменной энергией*, а соответствующее ей взаимодействие — *обменным взаимодействием*. Наличием обменной энергии и объясняется пони-

жение энергетических уровней парасостояния и повышение уровней ортосостояния.

Не следует думать, что обменная энергия есть какой-то особый вид энергии. Она появляется только в результате *принципиальной неразличимости* двух квантовых состояний, из которых одно получается из другого в результате перестановки двух тождественных взаимодействующих частиц. Поэтому обменное взаимодействие специфично не только для кулоновских сил, а имеет место в системе любых тождественных частиц независимо от природы сил взаимодействия между ними. Например, обменное взаимодействие существует между нуклонами атомного ядра и проявляется в так называемом *насыщении ядерных сил*. Обменным взаимодействием объясняется явление ферромагнетизма.

8. Объясним теперь разделение спектральных термов атома гелия и соответствующих им спектральных линий на синглетные и триплетные. Для этого надо учесть наличие спинов у электронов. В нулевом приближении пространственная и спиновая части полной волновой функции разделяются, так что она может быть представлена в виде произведения пространственной и спиновой волновых функций. Конечно, как и пространственные, спиновые волновые функции должны удовлетворять требованию либо симметрии, либо антисимметрии. Поэтому спиновых функций может быть только четыре, а именно:

$$\begin{aligned}\Phi_s^{(1)} &= \varphi_+(1) \varphi_+(2) \uparrow\uparrow, \\ \Phi_s^{(2)} &= \varphi_-(1) \varphi_-(2) \downarrow\downarrow, \\ \Phi_s^{(3)} &= \varphi_+(1) \varphi_-(2) + \varphi_-(2) \varphi_+(1) \uparrow\downarrow, \\ \Phi_s^{(4)} &= \varphi_+(1) \varphi_-(2) - \varphi_-(2) \varphi_+(1) \uparrow\downarrow.\end{aligned}\tag{49.20}$$

Здесь спиновые функции, в отличие от пространственных, обозначены буквой  $\varphi$ . Знак  $+$  у функции указывает, что проекция  $m_s$  спина электрона на направление, выделяемое орбитальным моментом, равна  $+1/2$ , а минус означает, что она равна  $-1/2$ . Это для наглядности отмечено направлениями стрелок, поставленных справа у волновых функций. Первая симметричная функция  $\Phi_s^{(1)}$  означает, что проекции  $m_s$  спинов обоих электронов равны  $+1/2$ , вторая  $\Phi_s^{(2)}$  — что обе они равны  $-1/2$ . В третьей симметричной функции  $\Phi_s^{(3)}$  проекции спинов обоих электронов имеют противоположные знаки. Таким образом, в первых двух случаях полный спин обоих электронов будет 1, причем его проекции соответственно равны  $+1$  и  $-1$ . Но если полный спин равен 1, то его проекции на избранное направление могут иметь три значения:  $+1$ ,  $-1$  и 0. Третий случай и осуществляется оставшейся симметричной волновой функцией  $\Phi_s^{(3)}$ .

Что касается антисимметричной спиновой функции  $\Phi_a^{(4)}$ , то ей соответствует проекция спина, равная нулю. А так как это единственная проекция, то полный спин в этом состоянии также равен нулю.

Четыре спиновые функции (49.20) можно комбинировать с пространственными функциями  $\psi_s$  и  $\psi_a$ , чтобы получить полную волновую функцию. Однако, поскольку речь идет о системах двух электронов, полная волновая функция их должна быть антисимметрична относительно операции перестановки частиц в полной волновой функции, характеризующейся пространственными и спиновыми координатами. Этому условию удовлетворяют только четыре комбинации:

$$\Phi_s^{(1)}\psi_a, \quad \Phi_s^{(2)}\psi_a, \quad \Phi_s^{(3)}\psi_a \quad \text{и} \quad \Phi_a^{(4)}\psi_s.$$

От их нормировки, не играющей роли в разбираемом вопросе, можно отвлечься. Пока что речь шла только о комбинациях в нулевом приближении. Но и во всех последующих приближениях из-за симметрии энергии взаимодействия  $Ze^2/r_{12}$  возникают волновые функции того же типа симметрии. Первые три функции образуют триплет с полным спином 1 и его проекциями +1, -1, 0. Этому триплету соответствует ортосостояние. Его энергетические уровни и спектральные линии, подчиняющиеся правилам отбора, расщепляются на три подуровня и три компоненты из-за спин-орбитального взаимодействия. В этом состоянии атомы гелия имеют отличные от нуля магнитные моменты, а потому в магнитном поле дают зеемановское расщепление.

Волновая же функция  $\Phi_a\psi_s$  описывает парасостояние. В этом случае проекция полного спина равна нулю. А так как это синглетное состояние, то и полный спин в парасостоянии будет нуль. Атомы гелия в синглетном состоянии не имеют магнитных моментов, а потому не дают зеемановского расщепления.

Что касается запрета интеркомбинаций, о котором было сказано в начале этого параграфа, то этот запрет связан с сохранением спина электронов при излучении, а потому не является абсолютно жестким и допускает исключения (см. § 39, пункт 5).

### ЗАДАЧИ

1. Зная энергию полной ионизации нейтрального атома гелия (см. табл. 5) в основном состоянии, найти энергию однократной ионизации того же атома, а затем энергию ионизации образовавшегося иона  $\text{He}^+$ .

**Решение.** После удаления одного электрона нейтральный атом гелия переходит в водородоподобный ион с зарядовым числом  $Z = 2$ . Энергия ионизации такого иона равна  $13,539Z^2 = 54,156$  эВ. Поэтому для удаления первого электрона надо совершить работу  $78,98 - 54,16 = 24,82$  эВ, а для удаления второго  $54,156$  эВ.

2. Оценить по порядку величины энергию однократной ионизации атома лития в основном состоянии.

**Решение.** Для оценки можно предположить, что два  $K$ -электрона атома лития экранируют поле ядра, как бы уменьшая зарядовое число до  $Z = 3 - 2 = 1$ . При таком рассмотрении сформулированная задача сводится к определению работы ионизации водородоподобного атома при удалении электрона из  $L$ -слоя. Она равна

$$13,539/n^2 = 13,539/4 = 3,38 \text{ эВ.}$$

Экспериментальное значение равно 5,37 эВ (см. табл. 4).

Зная энергию однократной ионизации атома лития из основного состояния (см. предыдущую задачу), а также энергию полной ионизации гелиеподобного иона  $\text{Li}^+$  (см. табл. 5), найти энергию ионизации нейтрального лития в основном состоянии при удалении из него двух электронов.

Ответ. 81,56 эВ.

## § 50. Химическая связь. Молекула водорода

1. Первоначально химия была вынуждена ввести предположение о существовании особых «химических сил», чтобы объяснить образование молекул из атомов, а также химические реакции между атомами или молекулами. На самом деле таких сил не существует — они сводятся к обычным электрическим (кулоновым) силам взаимодействия между заряженными частицами, т. е. электронами и ядрами, из которых состоят атомы. Но такое сведение возможно только на основе квантовой механики.

Различают два рода химических связей: *ионную* (гетерополярную) и *ковалентную* (гомеополярную). Ионная связь реализуется в тех случаях, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов: положительного и отрицательного (например, молекула  $\text{NaCl}$  состоит из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ). Если же это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной.

Теория гетерополярной связи (носящая, впрочем, полуэмпирический характер) разрабатывалась, и не без успеха, еще до создания квантовой механики. Гомеополярная же связь не поддается классическому объяснению. Причина этого состоит в том, что силы, приводящие к такой связи, являются *обменными*, а потому требуют принципиально квантового рассмотрения. Уясним этот вопрос на примере простейшей гомеополярной молекулы — молекулы водорода. Впервые это было сделано в 1927 г. Гайтлером (1904—1981) и Ф. Лондоном (1900—1954), решившими задачу о молекуле водорода по методу теории возмущений. Впоследствии та же задача рассматривалась математически более совершенными методами, дающими значительно лучшую точность. Но прием Гайтлера и Лондона проще всего приводит к цели. Мы ограничимся принципиальным рассмотрением работы Гайтлера и Лондона, опуская фактическое проведение расчетов, так как нашей задачей является только уяснение физической природы гомеополярной связи, а не теоретический расчет численных значений величин, характеризующих ее.