

Лекция 10.

Тождественность микрочастиц.

Существенной особенностью квантовомеханического описания ансамбля одинаковых микрообъектов является принцип тождественности. Суть этого принципа заключается в неразличимости двух одинаковых микрочастиц, например, электронов. В отличие от двух одинаковых классических объектов, например, бильярдных шаров, их невозможно перенумеровать, и в любой момент времени различать, который из электронов первый, а который – второй. В конечном счете, принципиальная неразличимость квантовых микрообъектов связана с отсутствием у них классической траектории движения.

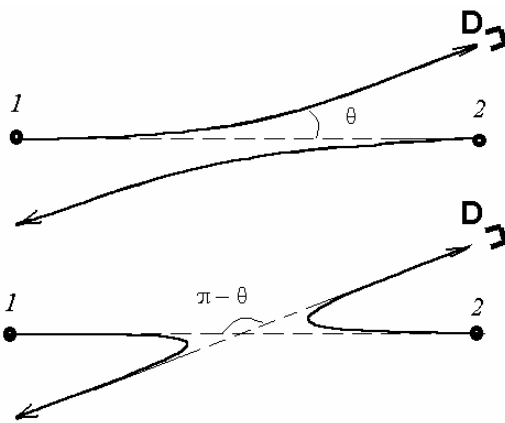


Рис.10.1. Рассеяние классических шаров. Два события являются различимыми.

Чтобы пояснить смысл сказанного рассмотрим в качестве примера процесс рассеяния двух бильярдных шаров (рис.10.1) и двух электронов (рис.10.2) друг на друга. Пусть в системе центра инерции шар 1 рассеивается на угол θ и регистрируется некоторым детектором D. Возможен и другой процесс: шар 1 рассеивается на угол $\pi - \theta$, при этом в тот же детектор попадает шар 2

(см. рис.10.1). Это разные события. Именно наличие траектории позволяет проследить, хотя бы мысленно, за движением каждого из шаров. Полная вероятность регистрации объекта детектором в рассматриваемом случае, есть просто сумма вероятностей рассеяния на угол θ и на угол $\pi - \theta$:

$$P_{cl} = P(\theta) + P(\pi - \theta). \quad (10.1)$$

В квантовом случае каждый из электронов описывается волновым пакетом, де-локализованным в некоторой области пространства. При сближении в какой-то момент времени волновые функции обоих электронов перекрываются, а, следовательно, утрачивается возможность их идентифицировать. В результате, мы знаем, что детектор, расположенный под углом θ к оси, вдоль которой движутся электроны, зарегистрировал попадание частицы, но оказывается принципиально невозможно определить, какой из двух электронов был зарегистрирован. Оба события, представленные на рис.10.2, эквивалентны друг другу. В квантовой теории вероятность какого-либо события определяется как квадрат модуля амплитуды, а полная амплитуда вероятности регистрации электрона детектором есть

$$F(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta).$$

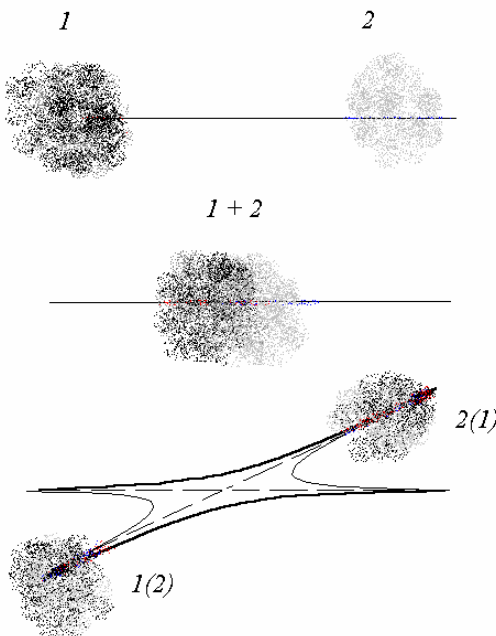


Рис.10.2. Рассеяние тождественных частиц в квантовой механике.

либо события определяется как квадрат модуля амплитуды, а полная амплитуда вероятности регистрации электрона детектором есть

Тогда для вероятности имеем

$$P_q = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + 2 \operatorname{Re} f(\theta) f^*(\pi - \theta). \quad (10.2)$$

Даже если $P(\theta) = |f(\theta)|^2$, классическая (10.1) и квантовомеханическая (10.2) вероятности отличаются друг от друга. В квантовомеханическом случае возникает интерференция амплитуд, связанная с неразличимостью двух рассматриваемых событий. Какое из выражений (10.1) или (10.2) является правильным – вопрос, ответ на который должен дать эксперимент. В настоящее время имеется много свидетельств того (в том числе и данных по рассеянию тождественных частиц), что правильным является выражение (10.2).

С математической точки зрения тождественность микрочастиц требует определенных свойств симметрии волновой функции системы частиц относительно перестановки их местами. Пусть, например, имеется система из двух электронов, описываемая волновой функцией $\psi(\xi_1, \xi_2)$ (здесь ξ_1 и ξ_2 – совокупности координат первого и второго электрона). Тождественность электронов означает, что $\psi(\xi_1, \xi_2)$ и $\psi(\xi_2, \xi_1)$ описывают одно и то же состояние двухэлектронной системы.

Введем оператор перестановки электронов местами

$$\hat{P}\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_2, \xi_1). \quad (10.3)$$

В силу тождественности частиц

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \lambda \psi(\xi_2, \xi_1). \quad (10.4)$$

Поддействуем на (10.3) оператором перестановки. Тогда

$$\hat{P}^2\psi(\xi_1, \xi_2) = \lambda \hat{P}\psi(\xi_1, \xi_2) = \lambda^2 \psi(\xi_1, \xi_2). \quad (10.5)$$

С другой стороны двойная перестановка частиц местами не меняет исходное состояние, т.е.

$$\hat{P}^2\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_1, \xi_2). \quad (10.6)$$

Сопоставляя (10.5) и (10.6), находим $\lambda = \pm 1$, т.е.

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1). \quad (10.7)$$

Таким образом, принцип тождественности ведет к определенной симметрии волновой функции двухчастичной системы: она должна быть симметрична ($\lambda = +1$), либо антисимметрична ($\lambda = -1$) относительно перестановки частиц местами.

Рассмотрим важный частный случай – систему двух невзаимодействующих электронов. В этом случае, как было показано в Л_5, волновая функция системы $\psi(\xi_1, \xi_2)$ представима в виде произведения одночастичных функций

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2). \quad (10.8)$$

Выражение (10.8) не удовлетворяет принципу тождественности. Перестановка частиц местами ведет к другому состоянию $\psi_1(\xi_2)\psi_2(\xi_1)$. Однако, из двух введенных одночастичных функций $\psi_1(\xi)$ и $\psi_2(\xi)$ можно построить две комбинации, удовлетворяющих необходимым свойствам симметрии. Одна из них является симметричной

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) + \psi_1(\xi_2)\psi_2(\xi_1)), \quad (10.9)$$

а другая – антисимметричной относительно перестановки электронов местами

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) - \psi_1(\xi_2)\psi_2(\xi_1)). \quad (10.10)$$

Наиболее важным свойством полученных состояний является то, что даже в отсутствие взаимодействия в общем случае волновая функция системы тождественных частиц не может быть представлена в виде произведения одночастичных функций, т.е.

$$\Psi_{S(A)}(\xi_1, \xi_2) \neq \phi_1(\xi_1)\phi_2(\xi_2). \quad (10.11)$$

Состояния, для которых выполнено условие (10.11), называются перепутанными (от английского «entanglement» - перепутывание) и лежат в основе многих современных приложений квантовой теории, включая квантовые компьютеры и квантовую телепортацию.

До сих пор мы рассматривали лишь систему из двух частиц. Обобщение на случай N - частичной системы делается элементарно. Волновая функция системы из N частиц должна быть симметрична или антисимметрична относительно перестановки любой пары частиц местами:

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \pm \Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N). \quad (10.12)$$

В частном случае невзаимодействующих частиц правильная (то есть удовлетворяющая принципу тождественности) антисимметричная волновая функция N - частичной системы может быть записана в виде

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \dots & \psi_1(\xi_N) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_2(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\xi_1) & \psi_N(\xi_2) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (10.13)$$

Здесь $\psi_i(\xi_i)$ - «обычные» одночастичные волновые функции. Многочастичная волновая функция, записанная в виде (10.13), называется детерминантом Слэтера¹. Перестановка частиц местами означает перестановку пары столбцов в определителе (10.13). Хорошо известно, что при такой перестановке определитель меняет свой знак, то есть волновая функция (10.13) действительно является антисимметричной относительно перестановки любой пары частиц местами.

Бозоны и фермионы. Принцип Паули.

Итак, мы видели, что с математической точки зрения принцип тождественности частиц означает свойство симметрии: волновая функция системы частиц должна быть либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки частиц местами. А какой из этих случаев реализуется в природе? Оказывается - оба. Причем симметричная волновая функция описывает совокупность частиц с целым спином ($s = 0, 1, 2, \dots$), а антисимметричная - совокупность частиц с полуцелым спином ($s = 1/2, 3/2, \dots$). Таким образом, спин оказывается важнейшей характеристикой, описывающей свойства симметрии частиц.

Помимо электронов к числу частиц с полуцелым спином относятся протон и нейтрон, мюон (их спин - $1/2$) и многие другие частицы. Целым спином характеризуются, например, фотон, нейтральный и заряженные пионы (π^0, π^\pm), частицы - кванты переносчики слабого взаимодействия (W^\pm, Z^0 - бозоны) и другие частицы. Понятие спина может быть введено и для составного объекта в случае, если энергия связи этого объекта значительно превышает его энергию взаимодействия с окружающим миром. Например, энергия связи атомных ядер на много порядков превышает энергию взаимодействия ядра с электронной оболочкой атома. Это позволяет рассматривать ядро как единый объект и ввести понятие его спина. Аналогично, если в газе или жидкости энергия взаимо-

¹ J. Slater (1900-1976) - американский физик - теоретик.

действия атомов (молекул) мала по сравнению с их внутренней энергией (потенциалами ионизации и (или) диссоциации), то можно говорить о спине атома или молекулы.

Из рассмотренных свойств симметрии волновой функции системы частиц с очевидностью следует принцип Паули. *Две частицы с полуцелым спином не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии.* Действительно, пусть $\psi_1(\xi) = \psi_2(\xi)$. Тогда

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\xi_1)\psi_1(\xi_2) - \psi_1(\xi_2)\psi_1(\xi_1)) \equiv 0, \quad (10.14)$$

т.е. такое состояние невозможно. Этот принцип (известный также как принцип запрета Паули) был сформулирован В.Паули еще до создания квантовой механики на основе анализа атомных спектров.

Как мы увидим в дальнейшем, принцип Паули необходим для понимания строения электронных оболочек атомов. Поэтому дадим и другую формулировку принципа, часто используемую в атомной физике. Поскольку волновая функция атомного электрона однозначно задается квантовыми числами n, ℓ, m_ℓ, m_s , то можно утверждать, что *в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одним и тем же набором квантовых чисел.*

Из сказанного ясно, что статистические свойства ансамбля частиц с различным значением спина (целого, или полуцелого) оказываются различными. Принцип Паули не позволяет частицам с полуцелым спином (например, электронам) занять состояние с минимальной энергией. Частицы оказываются распределены по энергетическим уровням, причем чем больше число частиц в ансамбле, тем более высокие состояния оказываются заселены. В результате средняя энергия ансамбля частиц зависит от их количества и отлична от нуля даже при нулевой температуре. Как следствие, ансамбль макроскопически большого числа частиц не подчиняется законам классической статистики, остается квантовым при достаточно низких температурах². Типичным примером такого ансамбля является электронный газ в металлах, который остается квантовым объектом при температурах вплоть до температуры кипения вещества. Статистические свойства ансамбля частиц с полуцелым спином описываются распределением Ферми³ – Дирака. Поэтому частицы с полуцелым спином называют ферми- частицами, или фермионами.

Что касается частиц с целым спином, то они могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, более того, учет свойств симметрии волновой функции приводит к увеличению вероятности оказаться в одном и том же состоянии по сравнению с расчетами, не учитывающими это свойство. В результате для частиц с целым спином заселенность основного энергетического состояния оказывается больше, чем в теории, не учитывающей свойства симметрии волновой функции относительно их перестановки местами⁴. В результате при отличных от нуля температурах макроскопически большое число частиц оказывается в состоянии с минимальной энергией – наблюдается явление Бозе⁵- Эйнштейновской конденсации. Это означает, что статистические свойства ансамбля частиц с целым спином также отличаются от свойств ансамбля классических частиц и

² С повышением температуры частицы заселяют все более высокие энергетические состояния, в результате вероятность для двух частиц попасть в одно и то же состояние падает, и мы постепенно переходим к классическому статистическому распределению.

³ E.Fermi (1901-1954) – итальянский физик, Нобелевская премия (1938) «За открытие искусственной радиоактивности ...»

⁴ Такой случай соответствует классической статистической теории.

⁵ Sh.Bose (1894-1974) – индийский физик.

описываются распределением Бозе - Эйнштейна. Соответственно, частицы с целым значением спина принято называть бозе- частицами или бозонами.

Именно с возникновением бозе-конденсата связаны такие макроскопические квантовые явления как сверхтекучесть и сверхпроводимость. Причем для возникновения сверхпроводящего состояния необходимо, чтобы в электронном газе произошло спаривание электронов с противоположными спинами. Такие электронные пары (их называют куперовскими⁶) возникают при определенных условиях в результате взаимодействия электронов с кристаллической решеткой и могут быть рассмотрены как бозе – частицы. Бозе-конденсация куперовских пар и означает переход в сверхпроводящее состояние.

Таким образом, свойства симметрии волновой функции системы тождественных частиц относительно их перестановки местами ведут к совершенно различным статистическим распределениям в ансамбле частиц⁷. В качестве еще одного примера проявления свойств симметрии волновой функции в макроскопическом мире рассмотрим возникновения сверхтекучести в жидком гелии. Наиболее широко распространенным изотопом гелия является ${}^4_2\text{He}$. Атомное ядро этого изотопа имеет нулевой спин (является бозоном). Электронная оболочка атома в основном состоянии также характеризуется нулевым значением полного механического момента. Поэтому атом в целом имеет нулевой механический момент количества движения и может быть рассмотрен как бозе-система. При определенном значении температуры ($T^* = 2.17 \text{ K}$) в жидком гелии наблюдается явление бозе-конденсации, что и означает возникновение сверхтекучей фазы вещества. Известен и другой изотоп гелия - ${}^3_2\text{He}$. У этого атома точно такое же строение электронной оболочки, в ядре же имеется один нескомпенсированный спин нейтрона, в результате чего атомное ядро, а, следовательно, и атом в целом оказывается ферми – системой. В системе фермионов возникновение бозе-конденсации невозможно, а, следовательно, невозможно и явление сверхтекучести. И действительно, при температурах в несколько градусов Кельвина в жидком гелии ${}^3\text{He}$ сверхтекучесть не наблюдается. В 1972-74 годах было установлено, что в ${}^3\text{He}$ сверхтекучесть возникает лишь при температурах меньших $T^* = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}$. Возможность возникновения сверхтекучести в ${}^3\text{He}$ обусловлена следующим. При таких низких температурах силы притяжения между атомами (силы Ван-дер-Ваальса) приводят к образованию молекулярных комплексов $({}^3\text{He})_2$. В отличие от атомов ${}^3\text{He}$ эти молекулярные комплексы являются бозе-частицами, что и приводит, в конечном счете, к возникновению сверхтекучести. Подводя итог сказанному, мы бы хотели отметить еще раз, что совершенно различные свойства систем из ферми- и бозе – частиц не связаны с каким-либо новым физическим взаимодействием между ними, а являются проявлением свойств симметрии волной функции системы частиц.

В заключение этого раздела ответим на важный вопрос, который обсуждался нами при анализе корпускулярных и волновых свойств микрочастиц (Л1_2). А именно, почему, несмотря на то, что отдельным микрочастицам (например, фотонам, электронам) присущи как корпускулярные, так и волновые свойства, когда мы говорим об электромагнитном излучении, мы обычно говорим о волновом поле, которое при определенных условиях проявляет корпускулярные свойства. И, наоборот, когда мы говорим об элек-

⁶ Куперовские пары – по имени Л.Купера (L.Коoper, р.1930) - одного из создателей современной теории сверхпроводимости, Нобелевская премия (1972).

⁷ В квантовой теории доказывается теорема, утверждающая, что совокупности частиц с целым и полуцелым спином должны описываться соответственно симметричной и антисимметричной волновой функцией относительно перестановки частиц местами (теорема о связи спина и статистики).

тронах, то обычно имеем в виду частицы, которым, бывает, присущи и волновые свойства. То есть для ансамбля частиц возникает некоторая асимметрия в описании. Причина здесь в связи спина со статистикой. Совокупность большого числа фотонов, которые являются бозонами, может находиться в одном и том же квантовом состоянии, что приводит к возможности возникновения классического электромагнитного поля⁸. При рассмотрении электромагнитных явлений, как правило, мы имеем дело с огромным количеством фотонов, которые практически всегда образуют классическое поле.⁹ В такой ситуации обнаружить квантовые свойства излучения оказывается не всегда возможно. Наоборот, если говорить о совокупности электронов, образование классического электронного поля принципиально невозможно. Принцип Паули не позволяет даже двум электронам занять одно и то же квантовое состояние. В результате волновое поле оказывается всегда квантовым, и прежде всего проявляются корпускулярные свойства объекта.

Многоэлектронный атом.

Приближение самосогласованного поля.

Перейдем теперь к изучению свойств многоэлектронных атомов. В общем случае волновая функция такой системы есть $\psi(\xi_1, \dots, \xi_Z)$, где ξ_i ($i = 1, \dots, Z$) - совокупность координат всех атомных электронов. Мы уже отмечали, что взаимодействие между электронами делает невозможным введение одноэлектронных волновых функций. Поэтому для описания стационарных состояний атома с Z электронами, вообще говоря, необходимо решать стационарное уравнение Шредингера в $3Z$ - мерном пространстве. Такая задача не может быть решена точно даже для случая $Z = 2$, поэтому необходимо искать приближенные подходы к решению задачи.

Многоэлектронный атом, как правило, рассматривают в приближении самосогласованного поля Хартри. Как уже отмечалось ранее (см. Л_5), основная идея этого подхода заключается в следующем. Состояние каждого из электронов описывается своей волновой функцией $\psi_i(\xi_i)$, которая определяется из одночастичного уравнения Шредингера, описывающего движение i -го электрона в самосогласованном потенциале, созданным ядром плюс всей совокупностью электронов, кроме заданного. При этом существенно, что самосогласованный потенциал сохраняет центральную симметрию, поэтому оказывается возможным выделение угловой части одноэлектронной волновой функции и введение квантовых чисел n, ℓ, m_ℓ , характеризующих координатную волновую функцию. Кроме того, спиновое состояние электрона характеризуется квантовым числом m_s , то есть в приближении самосогласованного поля возникает тот же самый набор квантовых чисел, который мы использовали при описании состояния одноэлектронного атома¹⁰.

Более подробно рассмотрим эту схему на примере двухэлектронного атома (атома гелия). Пусть состояние одного из электронов описывается функцией $\psi_1(\xi_1)$, а вто-

⁸ Понятие классического электромагнитного поля является значительно более сложным, чем представление о состоянии с большим числом фотонов. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в Л_13.

⁹ В настоящее время экспериментально получены и неклассические электромагнитные поля, несущие макроскопически большую энергию и содержащие огромное количество фотонов – так называемый «сжатый свет». Такие поля представляют собой еще один макроскопический квантовый эффект и широко изучаются в современной квантовой оптике.

¹⁰ Сказанное нуждается в некотором уточнении. Как мы увидим в дальнейшем, в тяжелых системах крайне существенным оказывается спин-орбитальное взаимодействие. В этом случае состояние атомного электрона правильнее характеризовать квантовыми числами n, ℓ, j, m_j .

рого - $\psi_2(\xi_2)$. Тогда каждый из электронов создает в пространстве электростатический потенциал, определяемый как

$$\varphi_1(\vec{r}) = \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3 r_1, \quad \varphi_2(\vec{r}) = \int \frac{\rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d^3 r_2, \quad (10.15)$$

где $\rho_i(\vec{r}_i) = e|\psi_i(\vec{r}_i)|^2$ - плотность заряда, создаваемая в пространстве каждым из электронов. Поэтому самосогласованный потенциал, в котором движется каждый их электронов, имеет вид

$$V_1^{(eff)}(\vec{r}_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + e\varphi_2(\vec{r}_1), \quad V_2^{(eff)}(\vec{r}_2) = -\frac{Ze^2}{r_2} + e\varphi_1(\vec{r}_2), \quad (10.16)$$

а уравнения самосогласованного поля записываются в виде

$$\begin{aligned} (\hat{T}_1 + \hat{V}_1^{(eff)}(\vec{r}_1))\psi_1(\vec{r}_1) &= E_1\psi_1(\vec{r}_1), \\ (\hat{T}_2 + \hat{V}_2^{(eff)}(\vec{r}_2))\psi_2(\vec{r}_2) &= E_2\psi_2(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (10.17)$$

Отметим, что полученные уравнения Хартри не удовлетворяют принципу тождественности. Полная волновая функция системы двух электронов

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$$

не является ни симметричной, ни антисимметричной относительно перестановки электронов местами. Модификация уравнений самосогласованного поля Хартри с целью удовлетворить принципу тождественности была выполнена В.А.Фоком¹¹. Поэтому в современной литературе по атомной физике приближение самосогласованного поля известно также как метод Хартри – Фока. Следует иметь в виду, что эффективность использования метода Хартри или Хартри - Фока для описания структуры многоэлектронного атома в значительной мере обусловлена тем, что главной частью самосогласованного потенциала является потенциал взаимодействия с атомным ядром, а энергия межэлектронного взаимодействия, как правило, существенно меньше. Это позволяет в ряде случаев (особенно при качественном анализе атомной структуры) существенно упростить задачу и рассматривать структуру многоэлектронного атома в рамках теории возмущений, выбирая в качестве нулевого приближения приближение невзаимодействующих электронов.

Атомные оболочки и подоболочки. Электронная конфигурация.

Принцип Паули оказывается ответственным за существование оболочечной структуры атомов и многообразие их свойств. Если бы не принцип запрета, все электроны заняли основное состояние с минимальной энергией. Как мы уже отмечали, состояние атомного электрона может быть задано с помощью набора из четырех квантовых чисел n, ℓ, m_ℓ, m_s , причем не может быть двух электронов, у которых эти наборы квантовых чисел совпадают. В результате, по мере увеличения числа электронов, они должны занимать состояния со все более высокими значениями главного и орбитального квантового чисел.

Договоримся о следующей терминологии. Атомной оболочкой (слоем) мы будем называть совокупность электронов с одинаковым значением главного квантового числа. Оболочки принято обозначать буквами латинского алфавита. Оболочку, соответствующую $n = 1$, называют K – оболочкой. Далее используют последующие буквы латинского алфавита L, M, \dots Атомной подоболочкой мы будем называть совокупность электронов в атоме с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел. Очевидно,

¹¹ В.А.Фок (1898 - 1974)- советский физик – теоретик.

число мест в подоболочке определяется набором различных значений m_ℓ и m_s для заданного ℓ и равно $2(2\ell + 1)$. Для данного значения n главного квантового числа орбитальное число может принимать n различных значений. Например, K - оболочка состоит из единственной подоболочки $1s$, L - оболочка ($n = 2$) состоит из двух подоболочек $2s$ и $2p$, и так далее. Общее число мест в оболочке - $2n^2$. Суммируем все вышесказанное в следующей таблице:

n	1	2	3	4
оболочки	K	L	M	N
подоболочки	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$
число мест	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14

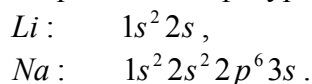
Электроны, которые находятся в одной подоболочке, называются эквивалентными.

Распределение электронов по оболочкам и подоболочкам называется электронной конфигурацией. Принято следующее обозначение электронной конфигурации: записываются обозначения подоболочек, в которых имеются электроны, и справа сверху указывается их количество. Например, имеется конфигурация $1s^2 2s^2 2p^3$. Эта запись означает, что имеется семь электронов, два из них находятся на K - оболочке (значит, эта оболочка является полностью занятой), на L - оболочке находится пять электронов, из них два - в $2s$ и три - в $2p$ - подоболочках. При этом $2s$ - подоболочка также является полностью занятой, а в $2p$ - подоболочке имеется еще три свободных места. Рассмотренная конфигурация соответствует атому азота, причем электроны в этой конфигурации занимают состояния с минимальным значением энергии.

Отметим, что задание электронной конфигурации позволяет грубо оценить энергию атома. Фактически мы учли энергию взаимодействия атомных электронов с ядром и некоторую часть энергии электростатического взаимодействия электронов друг с другом. Для лучшего понимания общих принципов, используемых для описания строения электронных оболочек многоэлектронных атомов, мы сначала рассмотрим ряд простейших многоэлектронных систем. К простейшим системам мы относим, во-первых, атомы щелочных металлов, содержащие единственный электрон сверх полностью заполненных оболочек и подоболочек, а, во-вторых, двухэлектронную систему - атом гелия и гелие-подобные ионы. Затем эти принципы будут обобщены на случай атомов с произвольным числом электронов.

Атомы щелочных металлов.

К атомам щелочных металлов относятся литий Li , натрий Na , калий K , рубидий Rb и цезий Cs . Это элементы, которые стоят в первой группе таблицы Д.И.Менделеева, и имеют по одному электрону во внешней оболочке атома. В качестве примера приведем электронные конфигурации для атомов лития и натрия:



У более тяжелых атомов щелочных металлов (калий K , рубидий Rb и цезий Cs) внешний электрон находится в $4s$, $5s$ и $6s$ подоболочках соответственно.

Внешний электрон находится достаточно далеко по сравнению с остальными электронами, образующими атомный остов. Поэтому в первом приближении можно считать, что внешний электрон движется в поле остова, состоящего из ядра с зарядом Z и $Z - 1$ атомных электронов. Полный заряд остова оказывается единичным, однако, по сравнению с атомом водорода он не является точечным, а распределен по размеру по-

рядка боровского радиуса (размер остова). Схематически такая структура атома щелочного металла изображена на рис.10.3. На расстояниях, превышающих размер атомного остова, очевидно, потенциал совпадает с потенциалом поля точечного заряда, наоборот,

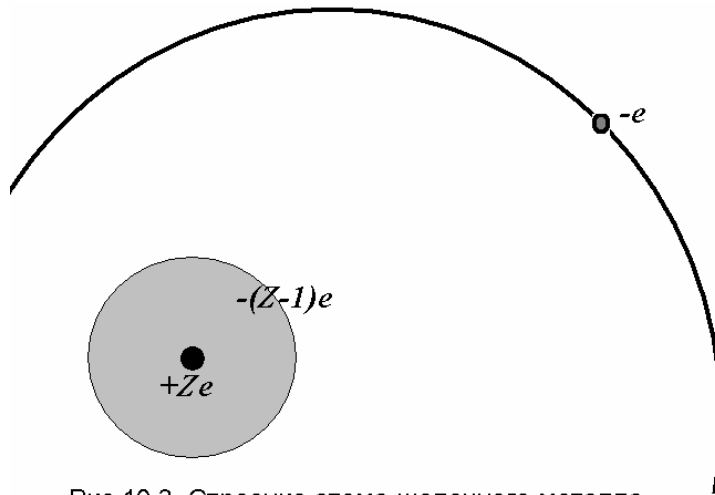


Рис.10.3. Строение атома щелочного металла.

вблизи атомного ядра экранирующее действие остова пропадает и потенциал определяется зарядом атомного ядра Z . В общем виде это потенциал можно задать как

$$V(r) = -\frac{Z_{\text{eff}}(r)e^2}{r}, \quad (10.18)$$

где $Z_{\text{eff}}(r)$ - эффективный заряд, учитывающий степень экранировки ядра атомным остовом. Конкретный вид функции $Z_{\text{eff}}(r)$ определяется распределением заряда по атомному остову, однако, при

любом распределении заряда она должна удовлетворять следующим условиям

$$Z_{\text{eff}}(r) \rightarrow \begin{cases} 1, & r \rightarrow \infty, \\ Z, & r \rightarrow 0. \end{cases} \quad (10.19)$$

Качественный вид распределения потенциала, в котором движется внешний атомный электрон приведен на рис.10.4. Как видно, потенциальная яма для этого электрона оказывается глубже, чем для электрона в атоме водорода, а, значит, уровни сместятся вниз по оси энергий. Качественный анализ ситуации можно провести в рамках теории возмущений аналогично тому, как мы рассматривали смещение атомных уровней, обуслов-

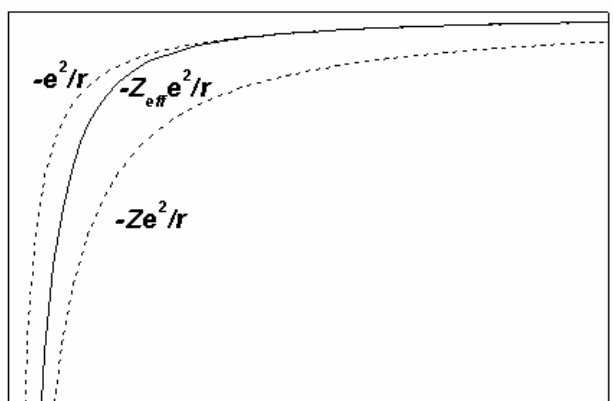


Рис.10.4. Эффективный потенциал, создаваемый атомным остовом в атоме щелочного металла.

ленное конечным размером атомного ядра (см. Л_9). Отличие заключается в знаке и величине эффекта. Учет конечного размера ядра делал потенциальную яму, в которой движется атомный электрон, менее глубокой - в результате энергия уровней возрастала. Сейчас - ситуация обратная. Более существенным является то, что размер атомного остова на несколько порядков больше радиуса атомного ядра и составляет величину порядка боровского радиуса. Как следствие, происходит не только смеще-

ние s - уровней, но и состояний с ненулевым значением орбитального момента. Если воспользоваться теорией возмущений, то величину сдвига уровней в атоме щелочного металла относительно их положения в атоме водорода можно определить как

$$\delta E_{n\ell} = \int R_{n\ell}^2(r) \cdot \delta V(r) r^2 dr, \quad (10.20)$$

где n, ℓ квантовые числа внешнего электрона, $\delta V = -(Z_{eff}(r) - 1)e^2/r$, а интеграл фактически берется по размеру остова. Вычисление интеграла должно быть проведено для конкретного вида функции $Z_{eff}(r)$. Мы ограничимся лишь общими соображениями. Наибольшая величина поправки к энергии будет наблюдаться для s -состояний, т.к. для этих состояний отсутствует центробежный потенциальный барьер, и электрон с наибольшей вероятностью может оказаться внутри остова. По мере увеличения орбитального квантового числа центробежный потенциал возрастает, что приводит к уменьшению вероятности обнаружить электрон внутри остова. В результате положение уровня оказывается все ближе к положению аналогичного уровня в атоме водорода. Расчет показывает, что с учетом конечного размера атомного остова положение энергетических уровней в атомах щелочных металлов можно описать следующей формулой

$$E_{n\ell} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_{n,\ell})^2}, \quad (10.21)$$

где $\Delta_{n,\ell}$ - квантовый дефект, зависящий от квантовых чисел n и ℓ . Спектр получился водородоподобным. Отметим только, что учет неточности кулоновского центра привел к снятию «случайного» вырождения по величине орбитального момента.

Для проведения более точных расчетов следует еще учесть поляризацию атомного остова внешним электроном. Поляризация остова приводит к появлению у остова наведенного дипольного момента и к дополнительному взаимодействию типа «заряд - диполь». С учетом эффекта поляризации взаимодействие электрона с атомным остовом может быть записано в виде:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} - C_1 \frac{a_0 e^2}{r^2}. \quad (10.22)$$

Здесь постоянная C_1 фактически определяет величину наведенного дипольного момента. Радиальное уравнение Шредингера для функции $u_{n\ell}(r) = rR_{n\ell}(r)$ записывается в виде

$$\frac{d^2 u_{n\ell}}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_{eff}(r)) u_{n\ell} = 0, \quad (10.23)$$

где

$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{r} - C_1 \frac{a_0 e^2}{r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}. \quad (10.24)$$

Как видно, поляризационная добавка к эффективному потенциалу не меняет его вида¹². Поэтому, вводя эффективное орбитальное квантовое число ℓ^* , мы можем записать эффективный потенциал (10.24) в обычном виде:

$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell^*(\ell^*+1)}{2mr^2}.$$

Здесь $\ell^*(\ell^*+1) = \ell(\ell+1) - 2C_1$. Отсюда находим

$$\ell^* = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell+1)^2 - 2C_1} \approx \ell - \frac{C_1}{\ell+1/2}.$$

Вспоминая, что решение уравнения (10.23) записывается в виде (Л_7)

$$E_{n\ell} = -\frac{Ry}{(n_r + \ell^* + 1)^2}$$

¹² Это утверждение, конечно, не справедливо для состояний с нулевым значением орбитального момента. Для s -состояний решение уравнения (10.23) с потенциалом (10.24) требует отдельного рассмотрения.

(n_r - радиальное квантовое число), введем квантовый дефект¹³ в соответствии с выражением $\Delta_\ell = \frac{C_1}{\ell + 1/2}$. Тогда выражение для энергетического спектра также может быть записано в виде

$$E_{n\ell} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_\ell)^2}. \quad (10.25)$$

Как видно, с увеличением орбитального момента величина квантового дефекта падает, и в пределе больших ℓ мы переходим к спектру атома водорода. Такая зависимость квантового дефекта от орбитального квантового числа обусловлена наличием центробежного потенциального барьера, который возрастает с увеличением ℓ . Как уже отмечалось, в общем случае величина квантового дефекта зависит не только от орбитального, но и от главного квантового числа, хотя зависимость от главного квантового числа является слабой и ей часто пренебрегают.

Данные по величинам квантового дефекта основных состояний атомов щелочных металлов в состояниях с различными значениями орбитального момента приведены в таблице¹⁴. В той же таблице приведены значения потенциалов ионизации тех же атомов.

Z	Элемент	Δ_s	Δ_p	Δ_d	Δ_f	Потенциал ионизации, эВ
3	<i>Li</i>	0.412*	0.041	0.002	0.000	5.37
11	<i>Na</i>	1.373*	0.883*	0.010	0.001	5.12
19	<i>K</i>	2.230*	1.776*	0.146*	0.007	4.32
37	<i>Rb</i>	3.195*	2.711*	1.233*	0.012	4.16
55	<i>Cs</i>	4.131*	3.649*	2.448*	0.022	3.89

Как видно из данных, представленных в таблице, величины квантовых дефектов, обусловленные неточечностью остова, существенно превышают по величине значения «поляризационных» дефектов. Отметим также, именно возрастание размера атомного остова у тяжелых атомов щелочных металлов приводит к увеличению квантовых дефектов атомных состояний по мере увеличения заряда ядра.

В заключение, в качестве примера, приведем диаграмму энергетических уровней атома натрия (см. рис.10.5), наглядно иллюстрирующую отмеченные выше особенности спектров атомов щелочных металлов. Нижнее состояние атома натрия - $3s_{1/2}$. Выше по энергии лежит дублет $3p_{1/2,3/2}$, еще выше – дублет $3d_{3/2,5/2}$. Положение этого дублета практически не отличается от положения уровней с $n = 3$ в атоме водорода¹⁵. В результате оказывается, что уровень $4s_{1/2}$ лежит по энергии даже ниже, чем $3d_{3/2,5/2}$, но выше, чем $3p_{1/2,3/2}$. Такое же расположение s , p и d - состояний реализуется и для более вы-

¹³ Иногда в литературе вводят поправку Ридберга $\delta_\ell = -\Delta_\ell$. В этом случае в знаменателе выражения (10.25) знак меняется на противоположный.

¹⁴ Знаком «*» в таблице помечены квантовые дефекты, при расчете которых поправка, связанная с конечным размером остова, доминирует.

¹⁵ Расщепление этих и вышележащих дублетов обусловлено спин – орбитальным взаимодействием и в данном разделе не рассматривается.

соких значений главного квантового числа. На диаграмме указаны также f - состояния, существующие для $n \geq 4$. В дальнейшем мы увидим, что именно такое расположение энергетических уровней определяет последовательность заполнения атомных оболочек и подоболочек в многоэлектронных атомах.

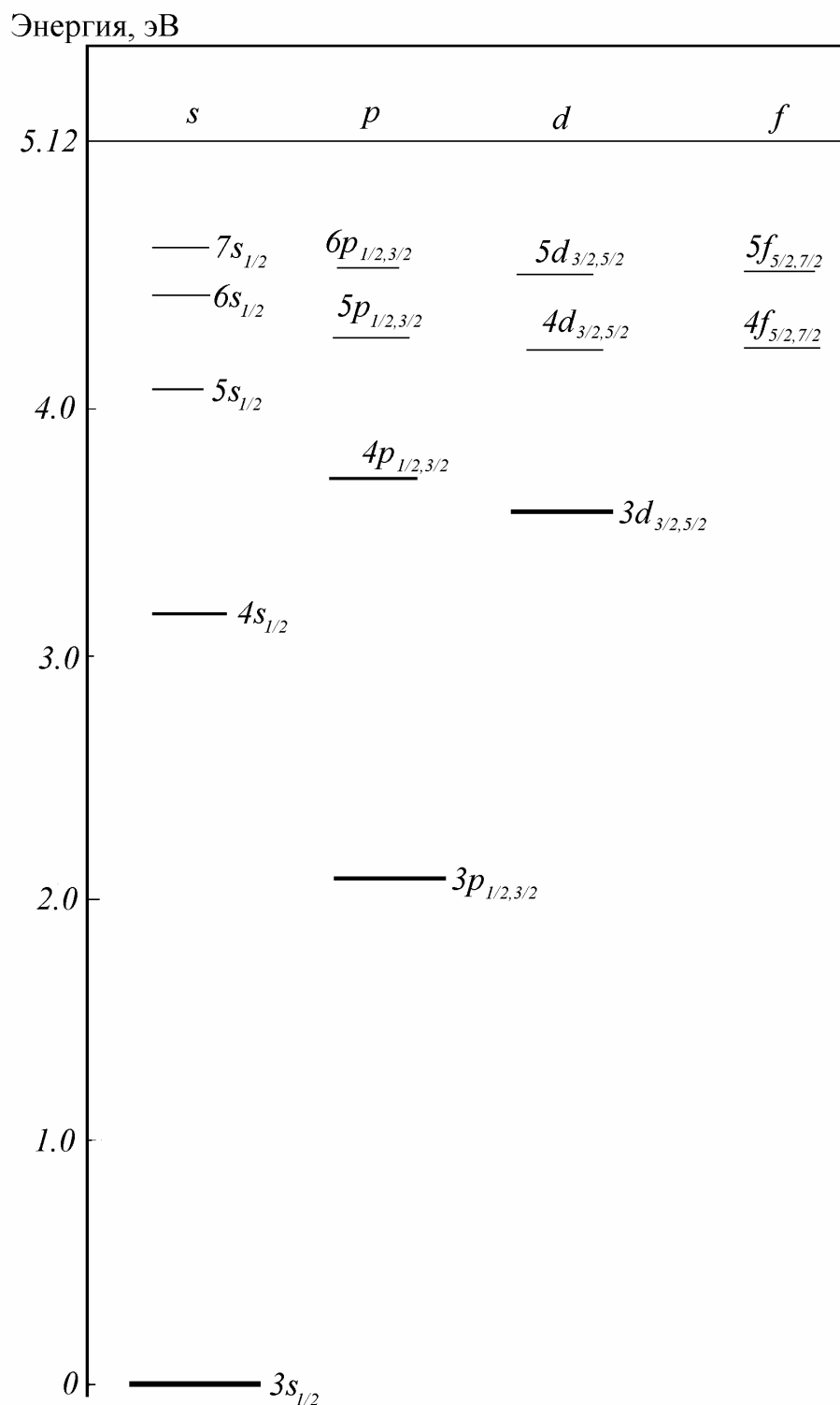


Рис.10.5. Схема энергетических уровней атома Na.

Задачи.

- 10.1. В потенциальной яме трехмерного изотропного гармонического осциллятора $V = m\omega^2 r^2/2$ находятся восемь одинаковых ферми-частиц. Пренебрегая их взаимодействием между собой, определить энергию основного состояния такой системы. Как изменится эта энергия при добавлении еще одной такой же частицы?
- 10.2. Оценить среднее значение кинетической энергии электронного ферми-газа в металлах при нулевой температуре. Сравнить полученную величину с характерной энергией кулоновского взаимодействия электронов. *Указание: Определить число энергетических состояний в интервале энергий от E до $E + dE$ и, считая, что концентрация свободных электронов в металле $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$, найти максимально возможную энергию электрона в металле.*
- 10.3. Атом щелочного металла можно рассматривать, как одноэлектронную систему, в которой единственный электрон движется в поле атомного остова, представляющего ядро с зарядом Z и совокупность $Z - 1$ электронов. Оценить размер атомного остова атома лития ($Z = 3$), считая, что по объему остова отрицательный заряд распределен равномерно. Потенциал ионизации атома лития $I_i = 5.37$ эВ.
- 10.4. Определить энергии и волновые функции стационарных состояний в центрально-симметричном потенциале $V(r) = -\frac{e^2}{r} - \alpha \frac{e^2 a_0}{r^2}$, a_0 - боровский радиус, $\alpha < 1$ - безразмерный численный множитель.
- 10.5. Потенциал ионизации атома цезия ($Z=55$) равен 3.89 эВ. Определить квантовый дефект основного состояния.
- 10.6. Определить энергию кванта головной линии диффузной серии в атоме лития ($Z=3$). Квантовые дефекты p - и d - состояний равны $\Delta_p = 0.041$ и $\Delta_d = 0.002$ соответственно.
- 10.7. Потенциал ионизации иона Be^+ ($Z=4$) равен 18.3 эВ. Определить квантовый дефект основного состояния.
- 10.8. Сколько компонент имеет тонкая структура нижнего возбужденного состояния атома натрия ($Z=11$). Оценить величину расщепления.