

11.1.2 Симметричные и антисимметричные спиновые волновые функции двух электронов

Распишем спиновые волновые функции через одноэлектронные спиновые волновые функции

$$\begin{aligned}\chi_{\text{сим.}}(1, 2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\chi_{\sigma_1}(1)\chi_{\sigma_2}(2) + \chi_{\sigma_2}(1)\chi_{\sigma_1}(2)], \\ \chi_{\text{a.c.}}(1, 2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\chi_{\sigma_1}(1)\chi_{\sigma_2}(2) - \chi_{\sigma_2}(1)\chi_{\sigma_1}(2)],\end{aligned}\quad (11.12)$$

где $\chi_{\sigma}(1)$ и $\chi_{\sigma}(2)$ — спиновые волновые функции первого и второго электрона с проекцией спина на ось z равную σ . В (11.12) предполагается, что $\sigma_1 \neq \sigma_2$. Случай $\sigma_1 = \sigma_2$ требует особого рассмотрения. Если $\hat{S}(i)$ — оператор спина i -го электрона, то волновые функции $\chi_{\sigma}(1)$ и $\chi_{\sigma}(2)$ удовлетворяют следующим уравнениям на собственные значения

$$\hat{S}^2(i)\chi_{\sigma}(i) = \frac{3}{4}\hbar^2\chi_{\sigma}(i), \quad \hat{S}_3(i)\chi_{\sigma}(i) = \sigma\frac{\hbar}{2}\chi_{\sigma}(i), \quad (11.13)$$

где $\sigma = +$ или $-$. Если через $\chi_{\sigma}^{\dagger}(i)$ обозначить эрмитово-сопряженную функцию к $\chi_{\sigma}(i)$, то спиновые волновые функции электронов должны удовлетворять условию нормировки

$$\chi_{\sigma}^{\dagger}(i)\chi_{\sigma'}(i) = \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (11.14)$$

Используя (11.14) легко убедиться, что волновые функции (11.12) нормированы на единицу, например

$$\begin{aligned}\chi_{\text{сим.}}^{\dagger}(1, 2)\chi_{\text{сим.}}(1, 2) &= \\ &= \frac{1}{2} [\chi_{\sigma_1}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_2}^{\dagger}(2) + \chi_{\sigma_2}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_1}^{\dagger}(2)] \times [\chi_{\sigma_1}(1)\chi_{\sigma_2}(2) + \chi_{\sigma_2}(1)\chi_{\sigma_1}(2)] = \\ &= \frac{1}{2} [\chi_{\sigma_1}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_1}(1)\chi_{\sigma_2}^{\dagger}(2)\chi_{\sigma_2}(2) + \chi_{\sigma_1}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_2}(1)\chi_{\sigma_2}^{\dagger}(2)\chi_{\sigma_1}(2) + \\ &\quad + \chi_{\sigma_2}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_1}(1)\chi_{\sigma_1}^{\dagger}(2)\chi_{\sigma_2}(2) + \chi_{\sigma_2}^{\dagger}(1)\chi_{\sigma_2}(1)\chi_{\sigma_2}^{\dagger}(2)\chi_{\sigma_1}(2)].\end{aligned}\quad (11.15)$$

Используя (11.14) и учитывая что $\sigma_1 \neq \sigma_2$ получим

$$\chi_{\text{сим.}}^{\dagger}(1, 2)\chi_{\text{сим.}}(1, 2) = 1. \quad (11.16)$$

Аналогично доказывается, что антисимметричная спиновая волновая функция нормирована на единицу.

Если $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, то антисимметричная волновая функция очевидно равна нулю. Симметричная волновая функция при этом есть

$$\chi_{\text{сим.}}(1, 2) = \chi_{\sigma}(1)\chi_{\sigma}(2). \quad (11.17)$$

Так как σ принимает два значения $+$ и $-$, для двух электронов имеем четыре спиновых волновых функции с определенными значениями полного спина и его проекции

симметричные (с полным спином 1)

$$\begin{aligned} \chi(S = 1, S_3 = 1) &= \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \chi(S = 1, S_3 = 0) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)] \\ \chi(S = 1, S_3 = -1) &= \chi_-(1)\chi_-(2) \end{aligned} \quad (11.18)$$

антисимметричная (с полным спином 0)

$$\chi(S = 0, S_3 = 0) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)]. \quad (11.19)$$

11.1.3 Орбитальные волновые функции с определенной симметрией относительно перестановки электронов

В общем случае из-за взаимодействия между электронами U_{12} в орбитальной волновой функции переменные не разделяются. Однако можно приближенно считать, что каждый из электронов движется в самосогласованном потенциале $U_{\text{c.c.}}(r)$ и поэтому может быть приближенно описан одночастичной волновой функцией $\phi_{\chi}(r)$, т.е. функцией являющейся решением уравнения Шредингера

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{c.c.}} \phi_{\chi}(\vec{x}) &= E_{\chi} \phi_{\chi}(\vec{x}), \\ \hat{H}^{\text{c.c.}} &= -\frac{\hbar^2}{2M_e} \Delta - U_{\text{c.c.}}(r), \end{aligned} \quad (11.20)$$

причем $\chi \equiv \{n, l, m\}$ представляет набор квантовых чисел, характеризующих движение одного электрона во внешнем сферически-симметричном поле. (На основании контекста не будем путать этот индекс со спиновой волновой функцией.)

Приближение самосогласованного потенциала позволяет записать симметричную и антисимметричную орбитальные волновые функции системы двух электронов через одночастичные орбитальные волновые функции каждого из электронов

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\phi_{\chi_1}(\vec{x}_1)\phi_{\chi_2}(\vec{x}_2) + \phi_{\chi_2}(\vec{x}_1)\phi_{\chi_1}(\vec{x}_2)], \\ \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\phi_{\chi_1}(\vec{x}_1)\phi_{\chi_2}(\vec{x}_2) - \phi_{\chi_2}(\vec{x}_1)\phi_{\chi_1}(\vec{x}_2)].\end{aligned}\quad (11.21)$$

Используя условие нормировки

$$\int d^3x \phi_{\chi_1}(\vec{x})\phi_{\chi_2}(\vec{x}) = \delta_{\chi_1\chi_2} \quad (11.22)$$

легко показать, что волновые функции (11.21) ортогональны друг другу и нормированы на единицу.

В (11.21) полагается, что $\chi_1 \neq \chi_2$. В случае, если $\chi_1 = \chi_2 = \chi$, симметричная и антисимметричная волновые функции будут

$$\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_{\chi}(\vec{x}_1)\phi_{\chi}(\vec{x}_2), \quad \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0. \quad (11.23)$$

11.1.4 Основное состояние гелиеподобного атома (состояние $(1s)^2$)

В нулевом приближении пренебрежем взаимодействием между электронами. Тогда энергия гелиеподобного атома в состоянии, когда оба электрона находятся в $1s$ -состоянии, будет равна

$$E_{(1s)^2}^{(0)} = 2E_{1s}, \quad (11.24)$$

где E_{1s} энергия водородоподобного атома с тем же зарядом ядра, что и у гелиеподобного атома

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 q_0^2}{2a_0}, \quad a_0 \text{ — боровский радиус.} \quad (11.25)$$

При этом антисимметричная волновая функция $\Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0$, а симметричная сводится к

$$\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_{1s}(\vec{x}_1)\phi_{1s}(\vec{x}_2), \quad (11.26)$$

$$\phi_{1s}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{Z}{a_0}r\right\}. \quad (11.27)$$

Волновые функции $\phi_{1s}(\vec{x}_i)$, $i = 1, 2$ являются собственными функциями операторов Гамильтона \hat{H}_i

$$\hat{H}_i \phi_{1s}(\vec{x}_i) = E_{s1} \phi_{1s}(\vec{x}_i). \quad (11.28)$$

Отсюда делаем два вывода

- спиновая волновая функция гелия в основном состоянии должна быть антисимметрична и поэтому в этом состоянии существует только пара-гелий
- в основном состоянии спины электронов гелия антипараллельны и поэтому спин атома равен нулю.

Конечно, рассмотренное приближение является достаточно грубым. Для того, чтобы оценить вклад взаимодействия между электронами рассмотрим энергию атома как среднее от гамильтониана (11.2) по волновой функции $\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$

$$\begin{aligned} E_{(1s)^2}^{(1)} &= \int dV \phi_{1s}(\vec{x}_1) \phi_{1s}(\vec{x}_2) \hat{H} \phi_{1s}(\vec{x}_1) \phi_{1s}(\vec{x}_2) = \\ &= \int dV \phi_{1s}(\vec{x}_1) \hat{H}_1 \phi_{1s}(\vec{x}_1) \phi_{1s}^2(\vec{x}_2) + \\ &+ \int dV \phi_{1s}^2(\vec{x}_1) \phi_{1s}(\vec{x}_2) \hat{H}_2 \phi_{1s}(\vec{x}_2) + \\ &+ \int dV \phi_{1s}^2(\vec{x}_1) \phi_{1s}^2(\vec{x}_2) U_{12}(r_{12}), \quad dV \equiv d^3x_1 d^3x_2. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Учитывая ортонормированность одноэлектронных волновых функций, а также (11.27), получим

$$\begin{aligned} E_{1s} &= \int dV \phi_{1s}(\vec{x}_1) \hat{H}_1 \phi_{1s}(\vec{x}_1) \phi_{1s}^2(\vec{x}_2) = \\ &= \int dV \phi_{1s}^2(\vec{x}_1) \phi_{1s}(\vec{x}_2) \hat{H}_2 \phi_{1s}(\vec{x}_2). \end{aligned} \quad (11.30)$$

Тогда

$$E_{(1s)^2}^{(1)} = E_{(1s)^2}^{(0)} + Q, \quad (11.31)$$

где

$$Q \equiv \int dV \phi_{1s}^2(\vec{x}_1) \phi_{1s}^2(\vec{x}_2) U_{12}(r_{12}). \quad (11.32)$$

Последний интеграл называют *кулоновской энергией*. Он берется аналитически и равняется

$$Q = \frac{5Zq_0^2}{8a_0}. \quad (11.33)$$

Таким образом

$$E_{(1s)^2}^{(1)} = -\frac{Zq_0^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{8} \right). \quad (11.34)$$

Вводя эффективный заряд ядра как

$$Z_{\text{эф}} = \sqrt{Z^2 - \frac{5}{8}Z} \quad (11.35)$$

можно переписать энергию (11.34) в виде

$$E_{(1s)^2}^{(1)} = -\frac{Z_{\text{эф}}q_0^2}{a_0}. \quad (11.36)$$

Для гелия $Z = 2$, а $Z_{\text{эф}} = 1,658$, т.е. взаимодействие между электронами приводит к частичной экранизации заряда ядра.

Более точный расчет уже требует изменения одночастичных волновых функций $\phi_{1s}(\vec{x}_i)$. Здесь этого делать не будем, а отошлем читателя к книге¹.

11.1.5 Первое возбужденное состояние гелиеподобного атома (состояние $1s2s$)

Опять начнем с нулевого приближения, когда пренебрегается взаимодействием между электронами. Теперь энергия атома равна сумме энергий водородоподобных атомов в состояниях $1s$ и $2s$:

$$E_{1s2s}^{(0)} = E_{1s} + E_{2s}, \quad \text{где } E_{2s} = -\frac{Z^2q_0^2}{8a_0}, \quad (11.37)$$

а E_{1s} определено в (11.25). В результате

$$E_{1s2s}^{(0)} = -\frac{5Z^2q_0^2}{8a_0}. \quad (11.38)$$

¹А.С. Давыдов, Квантовая механика. М, Наука, 1973 г.

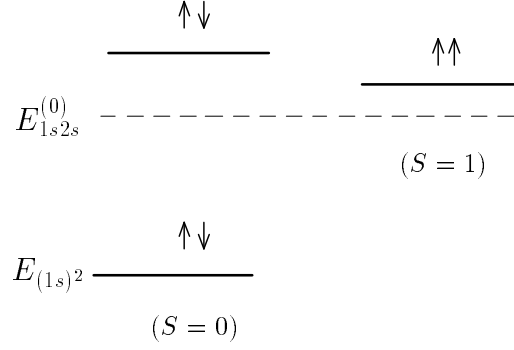


Рис. 11.1: Схематическое расположение энергетических уровней $(1s)^2$ и $1s2s$ в атоме гелия.

Однако теперь имеет место одно важное отличие от случая основного состояния. Дело в том, что одночастичные волновые функции $\phi_{1s}(\vec{x})$ и $\phi_{2s}(\vec{x})$ разные и для возбужденного состояния будут отличны от нуля оба типа орбитальных функций атома — симметричная и антисимметричная

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_{1s}(\vec{x}_1)\phi_{2s}(\vec{x}_2) + \phi_{2s}(\vec{x}_1)\phi_{1s}(\vec{x}_2)), \\ \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_{1s}(\vec{x}_1)\phi_{2s}(\vec{x}_2) - \phi_{2s}(\vec{x}_1)\phi_{1s}(\vec{x}_2)).\end{aligned}\quad (11.39)$$

Следовательно в орбитальном возбужденном состоянии гелиеподобный атом может находиться как в пара-, так и в орто-состояниях (11.11). При этом, если пренебречь взаимодействием между электронами (нулевое взаимодействие), эти состояния будут вырожденными.

Посмотрим сохраняется ли вырождение при учете взаимодействия между электронами. С этой целью вычислим среднее от оператора гамильтониана (11.2) по двум типам волновых функций (11.39)

$$\begin{aligned}E_{1s2s}^{(1)\text{пара}} &= \int dV \Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \hat{H} \Phi_{\text{сим.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \\ E_{1s2s}^{(1)\text{орто}} &= \int dV \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \hat{H} \Phi_{\text{а.с.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2).\end{aligned}\quad (11.40)$$

Подставляя выражения (11.39) получим после несложных преоб-

зований

$$\begin{aligned} E_{1s2s}^{(1)\text{пара}} &= E_{1s2s}^{(0)} + Q + A, \\ E_{1s2s}^{(1)\text{орто}} &= E_{1s2s}^{(0)} + Q - A, \end{aligned} \quad (11.41)$$

где

$$\begin{aligned} Q &= \int dV \phi_{1s}^2(\vec{x}_1) \phi_{2s}^2(\vec{x}_2) U(r_{12}), \\ A &= \int dV \phi_{1s}(\vec{x}_1) \phi_{2s}(\vec{x}_2) \phi_{2s}(\vec{x}_1) \phi_{1s}(\vec{x}_2) U(r_{12}). \end{aligned} \quad (11.42)$$

В интеграле Q узнаем кулоновскую энергию, которая возникала и в случае $(1s)^2$ -состояния. Второй интеграл A представляет совершенно новый объект не имеющий аналога в классической физике. Он называется *обменной энергией*. Его наличие является прямым следствием принципа тождественности частиц в микромире.

Обменная энергия входит с разными знаками в выражения для энергии пара и орто состояний и поэтому она расщепляет их энергии.

Легко объяснить этот результат из чисто качественных соображений. Поправка к энергии нулевого приближения зависит от того, насколько в среднем близко друг к другу “живут” электроны. Чем это расстояние меньше, тем больше будет между ними отталкивание, и, следовательно, энергия будет больше. В случае ортогелия электроны не могут близко сойтись. В частности, их орбитальная волновая функция

$$\Phi_{\text{a.c.}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rightarrow 0 \text{ при } \vec{x}_1 \rightarrow \vec{x}_2. \quad (11.43)$$

Такого запрета нет для пара-состояния и поэтому в среднем в нем электроны находятся на меньшем расстоянии. Поэтому в пара-состоянии более сильное отталкивание между электронами и энергия у него выше, чем у ортосостояния.

Экспериментальные значения энергий для атома He в пара- и орто-состояниях $1s2s$ -возбуждения равны (см. Рис. 11.1)

$$E_{1s2s}^{\text{пара}} = -2,146 \frac{q_0^2}{a_0}, \quad E_{1s2s}^{\text{орто}} = -2,175 \frac{q_0^2}{a_0}, \quad (11.44)$$

что находится в полном соответствии с приведенными выше качественными соображениями.

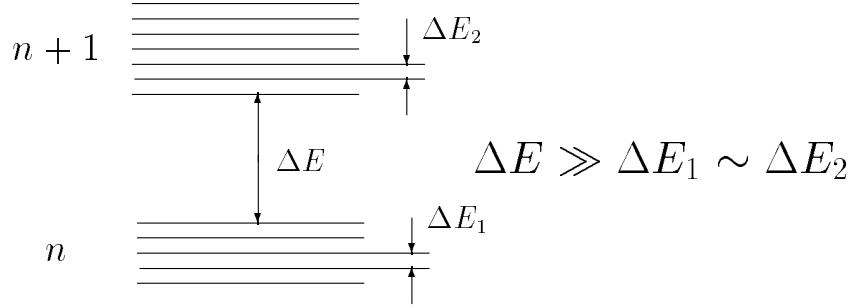


Рис. 11.2: Оболочки и подоболочки в атоме.

11.2 Периодическая система элементов Менделеева

Теперь перейдем к рассмотрению периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Будем основываться на понятии самосогласованного потенциала позволяющего говорить об одноэлектронных волновых функциях многоэлектронного атома. Это, в свою очередь, дает возможность качественно понять основные закономерности свойств атомов.

11.2.1 Электронные оболочки в атомах

Конечно, на электрон в сложном атоме, помимо самосогласованного потенциала $U_{\text{c.c.}}(r_i)$, действуют другие взаимодействия, нарушающие сферическую симметрию. К ним относятся остаточное кулоновское взаимодействие

$$U_{\text{ост.}}(r_i) = \sum_{j \neq i} \frac{q_0^2}{r_{ij}} - U_{\text{c.c.}}(r_i) \quad (11.45)$$

и спин-орбитальное взаимодействие

$$U_{ls}^{(i)} = v(r_i) \hat{\vec{L}}_i \hat{\vec{S}}_i. \quad (11.46)$$

где \hat{L}_i и \hat{S}_i — операторы орбитального момента и спина i -го электрона. Для большинства атомов (хотя, строго говоря, наблюдаются и отдельные отступления) главным оказывается остаточное взаимодействие и можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. В результате i -й электрон может быть охарактеризован четырьмя характеристиками — главным n_i , орбитальным l_i , магнитным m_i , квантовыми числами и проекцией спина σ_i . Чтобы понять размещения элементов в таблице Менделеева необходимо сформулировать законы заполнения этих квантовых чисел. Для чисто кулоновского поля каждому главному квантовому числу n соответствует n^2 состояний, вырожденных по орбитальному и магнитному квантовым числам (см. формулу (9.15)). Если принять во внимание, что каждое из этих состояний может находиться в двух спиновых состояниях, то получаем, что одному значению n соответствует $2n^2$ вырожденных состояний. Однако самосогласованный потенциал отличается от кулоновского и вырождение по орбитальному моменту снимается. Тем не менее, можно ожидать, что состояния с одинаковым главным квантовым числом n образуют группы. Такие группы называют *оболочками*. Для них в спектроскопии приняты специальные обозначения:

- $n = 1$ — K -оболочка
- $n = 2$ — L
- $n = 3$ — M
- $n = 4$ — N
- $n = 5$ — O .

Состояния с разными l внутри одной оболочки образуют *подоболочку* (Рис. 11.2).

В силу принципа Паули, в каждом состоянии находится только один электрон. Поэтому всего в n -й оболочке размещаются не более чем $2n^2$ электронов. Следующий электрон уже может поместиться только на более высокой оболочке. Уровни следующей оболочки

Таблица 11.1: Число элементов в атомных оболочках.

оболочка	число электронов
K ($1s$)	2
L ($2s, 2p$)	8
M ($3s, 3p, 3d$)	18
N ($4s, 4p, 4d, 4f$)	32
O ($5s, 5p, 5d, 5f, 5g$)	50

Таблица 11.2: Число элементов в периодах таблицы Менделеева.

период	число элементов
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32

образуют группу энергетических состояний, которые расположены значительно выше (см. Рис. 11.2). Поэтому при переходе от одной оболочки к другой следует ожидать резкого изменения свойств атома. Как известно, такое резкое изменение свойств атомов происходит при переходе с одного периода таблицы Менделеева на другой. Поэтому сравним числа электронов в оболочках (табл. 11.1) с числами элементов в периодах (табл. 11.2). Удивительное совпадение чисел показывает, что приведенные рассуждения отражают реальную картину строения атома. Правда, совсем непонятно пока, почему появляются периоды (2-й и 3-й, 4-й и 5-й) с повторяющимися числами элементов. На этот вопрос необходимо ответить. Кроме того, следует дать ответы и на другие вопросы:

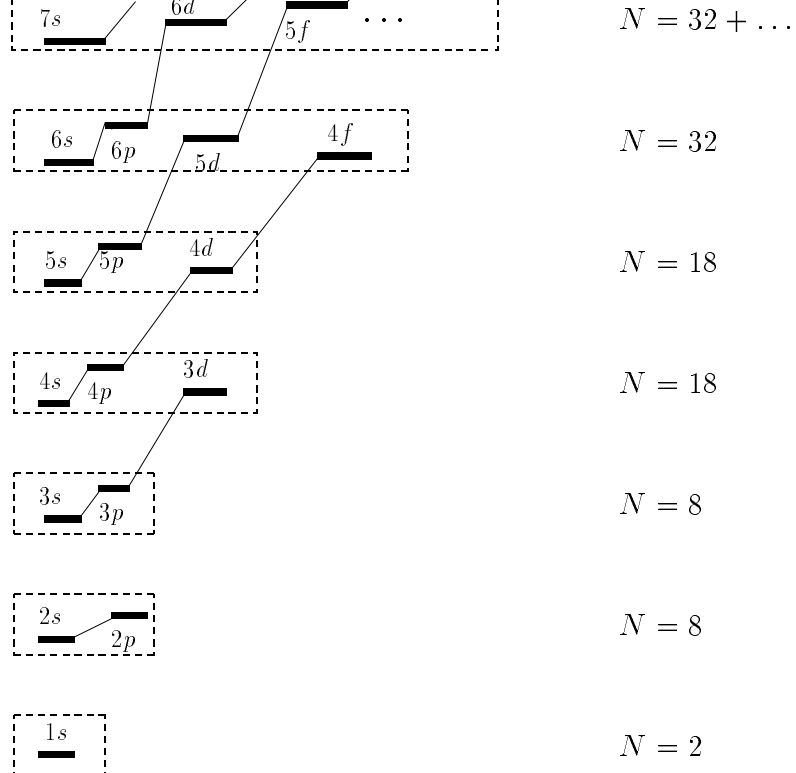


Рис. 11.3: Схематическое изображение уровней в атоме. Квадратиком обозначена группа близколежащих энергетических уровней. N — число состояний в группе уровней.

- Почему в начале периода элемент легче теряет электрон, а в конце легче присоединяет его?
- Почему каждый период заканчивается химически нейтральным элементом (инертные газы)?
- Почему возникают две группы (в 6-м и 7-м периодах) из 14 элементов имеющих одинаковые химические свойства?

11.2.2 Число элементов в периодах

Для ответа на первый вопрос, следует рассмотреть реальное распределение уровней в атоме. Схематически оно изображено на Рис. 11.3.

Видим, что уже начиная с M -оболочки, расположение групп уровней начинает качественно отличаться от расположения в водородо-

подобном атоме. Это связано с тем, что наличие в гамильтониане для электрона эффективного потенциала отталкивания $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M_e r^2}$ приводит к резкому уменьшению вероятности обнаружить электрон в высших орбитальных состояниях на малых расстояниях от центра. Следовательно электрон в ns состоянии находится в области, где эффективный заряд $Z_{эф}$ больше, чем для области расположения состояния nr . Еще более резким это отличие становится для nd и nf состояний. В результате происходит перемешивание подболочек из разных оболочек: $3d$ уровень лежит выше $4s$, $4f$ уровень лежит выше $6s$ и т.д.

С правой стороны Рис. 7.3 помещается колонка, где указано максимальное число электронов, которые можно разместить в каждой энергетической группе. Оно полностью совпадает с числом элементов в соответствующих периодах. Таким образом квантовая механика целиком объясняет число элементов во всех периодах таблицы Менделеева.

Для ответа на другие вопросы рассмотрим более подробно распределение элементов по группам.

1. 1-й период

В $1s$ -состоянии могут быть расположены один или два электрона, которые отвечают основным состояниям водорода Н и гелия He. Соответствующие электронные конфигурации обозначают $1s$ и $(1s)^2$. Здесь и далее в обозначении $(nl)^k$ сверху справа стоит число электронов в состоянии nl . Важное отличие в строении атомов водорода и гелия состоит в том, что в гелии электроны находятся в поле ядра с зарядом в два раза больше, чем в водороде. Правда, электроны частично экранируют друг друга, что приводит к эффективному заряду ядра $Z_{эф} < 2$, тем не менее эффективный заряд ядра гелия остается больше заряда ядра водорода. (Выше была сделана оценка для эффективного заряда $Z_{эф} \approx 1,658$.) Следовательно, электроны в гелии связаны намного сильнее, чем в водороде. Поэтому первый с трудом теряет электрон.

С другой стороны, гелий не может подхватить дополнительный электрон, т.к. он, в силу принципа Паули, должен быть уже на дру-

гой оболочке, расположенной значительно дальше, чем для электронов в $1s$ -состоянии. При этом для третьего электрона заряд ядра оказывается практически полностью экранирован.

Таким образом находит объяснение тот факт, что гелий химически нейтрален.

Кроме того уже говорилось, что спины электронов в гелии взаимно компенсируют друг друга и поэтому механический и магнитный моменты этого атома в основном состоянии равны нулю. Это находится в прекрасном согласии с экспериментом.

2. 2-й и 3-й периоды

Начиная с лития (Li) начинает заполняться вторая электронная оболочка заканчивающаяся неоном (Ne). Литий имеет электронную конфигурацию $(1s)^2 2s$. Его внешний электрон находится далеко от ядра и поэтому может легко теряться, в результате чего литий превращается в ион Li^+ , который вступает в химические реакции.

По мере продвижения по периоду увеличивается заряд ядра и поэтому энергия связи электронов все более и более увеличивается. Следовательно у этих элементов трудно оторвать электроны из внешней оболочки, однако для них легко присоединить один или несколько дополнительных электронов и, тем самым, превратить атомы в отрицательно заряженные ионы. Исключение составляет неон (конфигурация $(1s^2)(2s)^2(2p)^6$), которому принцип Паули запрещает присоединять на K и L -оболочки дополнительный электрон. Поэтому неон, как и гелий, химически нейтрален.

У неона есть и другое сходство с атомом гелия: его механический и магнитный моменты тоже оказываются взаимно скомпенсированными. Далее это свойство повторяется для всех элементов, которыми оканчиваются периоды.

Третий период начинается натрием с конфигурацией $(1s^2)(2s)^2(2p)^6 3s$. С него начинается заполнение M -оболочки. Далее, вплоть до аргона, все повторяется, как и для 2-го периода. Ввиду перепутывания подоболочек $4s$ и $3d$ на аргоне (конфигурация $(1s^2)(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$) нормальное заполнение уровней прекращается. Следующим по энергии является уровень $4s$ лежащий на мно-

го. Поэтому аргон не может подхватить дополнительный электрон и является таким же химически нейтральным элементом, как гелий и неон.

3. 4-ый и 5-ый периоды

Четвертый период начинается калием (К, конфигурация $(1s^2)(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^64s$) и кончается криптоном (Kr, $(1s^2)(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6$).

Пятый период начинается рубидием (Rb), у которого начинает заполняться $5s$ подболочка, и кончается ксеноном (Xe), у которого заполняется $5p$ -подболочка.

4. 6-й и 7-й периоды

Здесь особый интерес представляют элементы с атомными номерами от 57 до 71 (*лантаноиды* или *редкоземельные*, 6-й период) и от 89 до 103 (*актиноиды*, 7-й период). Их особенности связаны с заполнением f -состояний ($4f$ у лантаноидов) и ($5f$ у актиноидов). Особенность f -состояний состоит в том, что они, с одной стороны, не могут близко находиться к ядру. С другой стороны, максимум распределения вероятности у этих состояний лежит ниже соответствующих s -волн ($6s$ для лантаноидов и $7s$ для актиноидов). Поэтому при заполнении f -состояний внешними электронами остаются конфигурации $(6s)^2$ и $(7s)^2$. Именно эти конфигурации и обеспечивают их химические свойства, которые оказываются близкими. Вследствии этого элементы помещают в одну клетку таблицы Менделеева. Число этих элементов равняется числу возможных электронных конфигураций с орбитальным квантовым числом $l = 3$, т.е. $2(2l + 1) = 14$.

11.2.3 Открытие гафния

К тому моменту, когда было предложено квантовомеханическое объяснение периодической системы элементов, был, в частности, неизвестен 72-й элемент гафний (Hf). Основываясь на теоретических соображениях, Бор в 1922 г. заключил, что лантаноиды оканчиваются на 71 элементе, а следующий (в то время неизвестный) элемент

должен иметь химические свойства циркония (Zr). Последующие поиски в циркониевых рудах увенчались успехом и был найден элемент со свойствами, которые были предсказаны.

Глава 12

Механический и магнитный моменты атомов

12.1 LS и jj связи

На примере атома гелия в $(1s)^2$ и $(1s)(2s)$ состояниях видим, что спин электронов играет важную роль в объяснении спектров атомов. В частности было показано, что для первого возбужденного состояния гелия $((1s)(2s)$ состояния) возникают два уровня с разной ориентацией спинов: с параллельной ориентацией (орто-состояния) и антипараллельной ориентацией (пара-состояния).

Возникает вопрос, какой будет спектр состояний этого атома для других возбужденных состояний, в частности, для состояний электронов с ненулевыми орбитальными квантовыми числами $l_1 \neq 0$ и $l_2 \neq 0$. Дело в том, что в отличие от s -состояний, теперь становится актуальной проблема, в каком порядке складывать четыре момента количества движения $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{s}_1$ и \vec{s}_2 ?

Так можно сначала сложить орбитальные моменты атома в его полный орбитальный момент:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \quad (12.1)$$

далее сложить спины

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \quad (12.2)$$

а затем сложить их в полный момент количества движения атома

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (12.3)$$

Такую схему сложения моментов называют *LS-связью* или, по имени открывших ее ученых, *связью Саундерса–Рассела*.

Аналогичным образом можно построить и *LS-связь* для атомов, содержащих произвольное число электронов. В этом случае полные орбитальный и спиновый моменты количества движения равны

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{l}_i \text{ и } \vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i, \quad (12.4)$$

причем, если Z -четно, то полный спин всегда целый, и полуцелый — когда Z нечетно. Отметим, что обычно принято употреблять большие буквы, если идет речь о состояниях атомов, в отличие от электронных состояний, для которых употребляются малые буквы.

Возможны и другие виды связи. Например, можно сначала получить полные моменты для каждого из электронов

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i, \quad (12.5)$$

а затем образовать из них полный момент количества движения атома

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^Z \vec{j}_i. \quad (12.6)$$

Такую связь называют *jj-связью*.

Оказывается, что разные связи приводят к разным результатам.

12.2 Спектроскопические обозначения

В природе реализуется та связь, которая приводит к более прочному состоянию. Опыт показывает, что для гелия более прочной является связь Саундерса–Рассела. Более того, как правило, такая же связь имеет место и для большинства других атомов. Хотя имеются и исключения, когда реализуется *jj-связь*.

В случае *LS-связи* принято использовать следующие спектроскопические обозначения $^{2S+1}L_J$, где L — орбитальное квантовое число, обозначаемое буквами S, P, D, \dots , а J — полный механический момент, деленный на \hbar . Слева сверху ставится мультиплетность состояния равная возможному числу проекций спина атома.

12.3 Атом во внешнем магнитном поле

12.3.1 Случай слабого магнитного поля. Фактор Ланде

Теперь легко получить магнитный момент атома. В случае LS -связи он равняется сумме полного орбитального и спинового магнитных моментов:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \frac{q_0}{2M_e c}(\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (12.7)$$

Множитель 2 перед \vec{S} появился из-за того, что гиромагнитное отношения для спина в два раза больше, чем для орбитального момента. Это приводит к важному следствию: магнитный $\vec{\mu}$ и механический $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ моменты атома, в общем случае, не совпадают по направлениям (Рис. 12.1). В результате магнитный момент атома прецессирует вокруг механического момента. Оценки показывают, что частота такой прецессии огромна и составляет по порядку величины $\omega \sim 10^{11}$ сек.⁻¹. Поэтому если мы изучаем уровни энергии атома во внешнем постоянном (или медленно меняющемся по сравнению с частотой прецессии ω) магнитном поле \vec{B} , то нас может интересовать только среднее по времени значение магнитного момента $\vec{\mu}$. Последнее, очевидно, совпадает с проекцией магнитного момента $\vec{\mu}$ на направление полного механического момента \vec{J} .

Такой “усредненный” магнитный момент можно записать в виде

$$\vec{\mu} = \frac{q_0}{2M_e c} g \vec{J}, \quad (12.8)$$

где множитель g учитывает отличие, возникающее из-за наличия спина \vec{S} у атома. Этот множитель называют множителем или фактором Ланде. В общем случае множитель Ланде не равен единице и зависит от значений J , L и S : $g = g_{JLS}$.

Из приведенных рассуждений сразу заключаем, что кратность расщепления уровня в атоме равна числу способов, каким может ориентироваться полный механический момент по отношению к внешнему полю \vec{B} , т.е. $2J + 1$. При этом дополнительная энергия приобретаемая атом равна

$$\Delta E_{JLS} = (g_{JLS} \times \mu_B) MB, \quad (12.9)$$

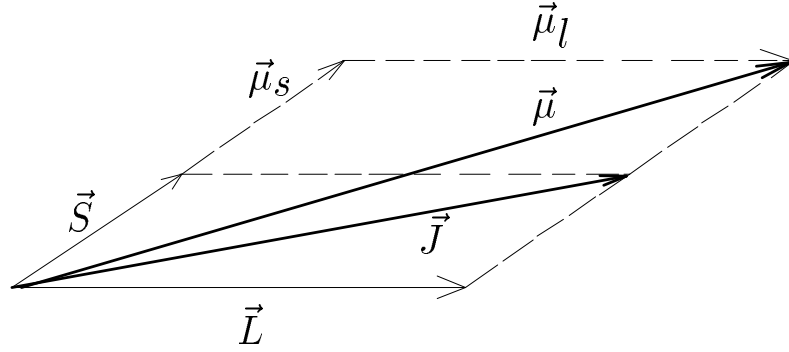


Рис. 12.1: Из-за того, что гиромагнитное отношение для спина больше в два раза, чем для орбитального момента, полный магнитный момент $\vec{\mu}$ не параллелен полному механическому моменту \vec{J} .

где $J_z = M\hbar$ — проекция полного механического момента на ось z . Таким образом уровень расщепляется на $2J + 1$ равноотстоящих уровня, причем расстояние между ними, в отличие от нормального зеемановского расщепления, становится зависимым от квантовых чисел J , L и S . Такое расщепление называют *аномальным* или *сложным расщеплением Зеемана*.

Теперь займемся расчетом фактора Ланде. С этой целью рассмотрим скалярное произведение магнитного момента $\vec{\mu}$, задаваемого соотношением (12.7), с полным механическим моментом. Такое скалярное произведение совпадает со скалярным произведением усредненного магнитного момента с \vec{J}

$$\vec{\mu}\vec{J} = \frac{q_0}{2M_e c}(\vec{J} + \vec{S})\vec{J} = \vec{\mu}\vec{J} = \frac{q_0}{2M_e c}g_{JLS}\vec{J}^2. \quad (12.10)$$

Последнее равенство используется для нахождения множителя Ланде. Перепишем скалярное произведение операторов $\hat{\vec{S}}\hat{\vec{J}}$ через квадраты операторов $\hat{\vec{J}}$, $\hat{\vec{S}}$ и $\hat{\vec{L}}$. Это легко сделать возводя в квадрат правую и левую части равенства $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{J}} - \hat{\vec{S}}$:

$$\hat{\vec{L}}^2 = \hat{\vec{J}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 - 2\hat{\vec{L}}\hat{\vec{S}} \quad (12.11)$$

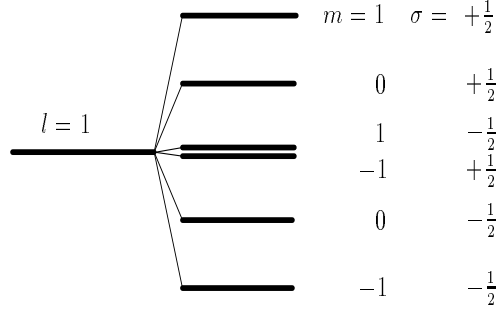


Рис. 12.2: Характер расщепления в сильном магнитном поле для случая $l = 1$. Для наглядности состояния в вырожденном уровне слегка расщеплены.

откуда

$$\hat{L}\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2). \quad (12.12)$$

Подставляя это выражение в (12.10) получим

$$g_{JLS}\hat{J}^2 = \hat{J}^2 + \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2). \quad (12.13)$$

Заменяя соответствующие операторы их собственными значениями находим окончательно

$$g_{JLS} = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (12.14)$$

Если $S = 0$, то $J = L$, фактор Ланде $g_{JJ0} = g_{LL0} = 1$ и аномальное зеемановское расщепление сводится к нормальному зеемановскому расщеплению. Таким образом нормальное зеемановское расщепление является частным случаем аномального расщепления.

12.3.2 Атом в сильном магнитном поле

Описанное выше расщепление имеет место в не слишком сильных магнитных полях. При напряженностях поля порядка нескольких

десятков тысяч эрстед взаимодействие спина с полем становится сравнимым и даже превышает спин-орбитальное взаимодействие. В результате эта связь разрывается, спиновый и орбитальный магнитные моменты начинают прецессировать вокруг поля \vec{B} независимо друг от друга, а энергия взаимодействия атома с полем становится равной

$$\Delta E = -\frac{q_0 \hbar}{2M_e c} B(M + 2\sigma), \quad (12.15)$$

где M — орбитальное, а σ — спиновое магнитные числа. Теперь расстояние между соседними уровнями, как и в нормальном зеемановском расщеплении, становится равным частоте Лармора умноженной на постоянную Планка: $\Omega_{\text{Ларм.}} \hbar$.

В качестве примера рассмотрим, как расщепляется спектр одного электрона с орбитальным квантовым числом l . Учитывая, что проекция спина электрона $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, получаем число всех состояний $2 \times (2l + 1)$. Из них два верхних уровня, которые соответствуют значениям

$$(m = l, \sigma = +\frac{1}{2}), (m = l - 1, \sigma = +\frac{1}{2}), \quad (12.16)$$

и два нижних уровня с

$$(m = -l, \sigma = -\frac{1}{2}), (m = -l + 1, \sigma = -\frac{1}{2}) \quad (12.17)$$

невырождены. Остальные уровни двукратно вырождены (см. Рис. 12.2, где в качестве примера показан характер вырождения для $l = 1$). Уровни эквидистантны с тем же расстоянием, что и в нормальном эффекте Зеемана

$$\Delta E = \mu_B B. \quad (12.18)$$

Такое расщепление является ответственным за эффект, открытый в 1921 г. Пашеном и Баком и который носит их имя.

Глава 13

Электромагнитные переходы в атомах

13.1 Испускание и поглощение света атомом

До сих пор рассматривались только стационарные состояния в атоме. Однако это есть определенная идеализация, т.к. в атоме имеют место переходы с одних энергетических уровней на другие. Если атом свободный, то эти переходы всегда связаны с поглощением или испусканием кванта света, частота которого определяется в соответствии с 3-м постулатом Бора. В случае, когда атом связан в кристаллической решетке, переходы могут быть и безызлучательными: освободившаяся энергия идет на раскачивание решетки. Однако сейчас будем обсуждать только первый случай.

Исследование процессов испускания и поглощения света атомами важно уже потому, что непосредственно в эксперименте энергетические уровни (термы) не наблюдаются. Их восстанавливают из анализа спектров. Это же можно сказать и об атоме во внешнем магнитном (или электрическом) поле: на эксперименте наблюдают не расщепление энергетических уровней, а расщепление спектральных линий. Характерным примером служит расщепление обнаруженное П. Зееманом в 1896 г. при наблюдении спектров поглощения натрия во внешнем магнитном поле. Поэтому правильно называть *эффектом Зеемана* именно расщепление спектра, а не энергетических уровней, в атоме помещенном во внешнее магнитное поле. То

же относится и к *эффекту Пашена-Бака*.

13.1.1 Правила отбора. Электрические дипольные переходы

Не все энергетически разрешенные переходы дают соответствующие линии спектров. Дело в том, что имеют место определенные законы подавления вероятности большинства переходов в зависимости от значений квантовых чисел электрона в начальном и конечном состояниях. Условия, когда переходы не подвлены называют *правилами отбора*. Без их учета невозможно провести правильное соответствие между энергетическими уровнями в атоме и спектральными линиями.

Первоначально правила отбора были установлены спектроскопистами эмпирическим путем. После создания аппарата квантовой механики их суть стала ясна — правила отбора представляют ни что иное, как правила ортогональности волновых функций электрона движущегося в поле ядра. Обсудим их более подробно.

С этой целью познакомимся с основами квантовомеханических расчетов интенсивности спектральных линий переходов из одного состояния атома (которое будем обозначать как a) в другое (состояние b). Интенсивность спектральной линии равняется числу атомов в состоянии a умноженному на интенсивность перехода одного атома $I_{a \rightarrow b}$. В том случае, если длина волны излучаемого света намного больше размера атома, можно считать, что интенсивность излучения атома определяется, как и для радиоантенны, скалярным произведением его дипольного момента на вектор поляризации света. Такие переходы называют *дипольными* или *$E1$ -переходами*.

Единственное отличие между классической теорией и квантовой для $E1$ -переходов заключается в том, что в последней дипольный момент описывается оператором и интенсивность перехода выражается не через сам дипольный момент, а через его среднее значение. Рассмотрим сначала среднее от оператора дипольного момента по состоянию a

$$\vec{\varepsilon} \vec{d}_{a \rightarrow a} = \vec{\varepsilon} q_0 \int \vec{r} |\Psi_a(\vec{r}, t)|^2 d^3r, \quad (13.1)$$

где $\vec{\varepsilon}$ — вектор поляризации света, а $\Psi_a(\vec{r}, t)$ — волновая функция состояния. $|\Psi_a(\vec{r}, t)|^2$ является четной, а, следовательно, подынтегральное выражение — нечетной функцией по каждой из компонент вектора \vec{r} . Поэтому интеграл (13.1) равняется нулю. Это означает, что атом находясь в одном из стационарных состояний не излучает.

Однако можно определить дипольный момент перехода, как матричный элемент от оператора дипольного перехода между стационарными (квазистационарными) состояниями a и b

$$\begin{aligned}\vec{d}_{a \rightarrow b} &= q_0 \int \Psi_b^*(\vec{r}, t) \vec{r} \Psi_a(\vec{r}, t) d^3r = \\ &= q_0 \exp(-i\omega_{a \rightarrow b} t) \int \psi_b^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_a(\vec{r}) d^3r,\end{aligned}\quad (13.2)$$

где $\omega_{a \rightarrow b} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$, а E_a и E_b — энергии электрона в квантовых состояниях a и b . Рассмотрим условия, при которых величина скалярного произведения

$$M_{a \rightarrow b} \equiv \vec{\varepsilon} \vec{d}_{a \rightarrow b} = \vec{\varepsilon} q_0 \int \Psi_b^*(\vec{r}, t) \vec{r} \Psi_a(\vec{r}, t) d^3r \quad (13.3)$$

не равна нулю. Величину $M_{a \rightarrow b}$ называют *матричным элементом перехода из состояния a в состояние b* .

Запишем интеграл (13.3) в сферических координатах для двух случаев поляризации: $\vec{\varepsilon}_{||} = (0, 0, 1)$ (вектор поляризации направлен вдоль оси z) и когда вектор поляризации перпендикулярен к оси z . В последнем случае, очевидно, имеется два независимых вектора, $\vec{\varepsilon}_{\perp}^{(1)} = (1, 0, 0)$ и $\vec{\varepsilon}_{\perp}^{(2)} = (0, 1, 0)$. Будем также считать, что квантовое состояние a описывается квантовыми числами n, l, m , а состояние b — числами n', l', m' .

В первом случае имеем

$$\begin{aligned}M_{a \rightarrow b} &= q_0 \int_0^\infty dr \phi_{n'l'}^*(r) \phi_{nl}(r) r^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ &\times \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \cos\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi),\end{aligned}\quad (13.4)$$

где $\phi_{n'l'}(r)$ и $\phi_{nl}(r)$ — радиальные, а $Y_{l'm'}(\theta, \varphi)$ и $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — угловые части волновых функций электрона в начальном и конечном состояниях. Подставляя в (13.4) явный вид сферических функций (6.48)

и интегрируя по $d\varphi$ получим

$$\begin{aligned} M_{a \rightarrow b} &= A_{n'l'nl}^{mm'} \int_{-1}^1 dz z P_{l'}^{m'}(z) P_l^m(z) \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} = \\ &= 2\pi \delta_{mm'} A_{n'l'nl}^{mm} \int_{-1}^1 dz z P_{l'}^{m'}(z) P_l^m(z), \end{aligned} \quad (13.5)$$

где $z \equiv \cos\theta$ и

$$\begin{aligned} A_{n'l'nl}^{mm'} &= \frac{q_0}{4\pi} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)(l-m)!(l'-m')!}{(l+m)!(l'+m')!}} \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^3 \phi_{n'l'}^*(r) \phi_{nl}(r). \end{aligned} \quad (13.6)$$

В (13.5) мы получили первое правило отбора по магнитному квантовому числу: $E1$ переход возможен, если выполняется условие

$$m' = m. \quad (13.7)$$

Коэффициент (13.6) дает интенсивность перехода и сейчас не представляет интереса. Важно только, что он отличен от нуля для любых значений главных квантовых чисел и поэтому по ним нет правил отбора.

Исследуем теперь в (13.5) интеграл по dz . Из теории присоединенных функций Лежандра известно¹, что

$$z P_l^m(z) = \frac{1}{2l+1} [(l-m+1) P_{l+1}^m(z) + (l+m) P_{l-1}^m(z)]. \quad (13.8)$$

Пользуясь (13.8) и условием ортогональности присоединенных функций Лежандра

$$\int_{-1}^1 dz P_l^m(z) P_k^m(z) = \frac{(l+m)!}{(l+\frac{1}{2})(n-m)!} \delta_{lk} \quad (13.9)$$

сразу получаем правило отбора по орбитальному квантовому числу

$$l' = l \pm 1. \quad (13.10)$$

¹Г. Бейтмен, А. Эрдейи, Высшие трансцендентные функции, т.1, "Наука", М., 1973.

Теперь рассмотрим случай, когда вектор поляризации направлен перпендикулярно оси z . В этом случае удобно рассмотреть следующие комбинации для вектора поляризации

$$\vec{\varepsilon}_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2}}(1, \pm i, 0). \quad (13.11)$$

Они отвечают правой и левой круговым поляризациям света. Тогда имеем для матричного элемента перехода

$$\begin{aligned} M_{a \rightarrow b} &= \sqrt{\frac{1}{2}} A_{n'l'nl}^{mm'} \int_{-1}^1 dz \sqrt{1-z^2} P_{l'}^{m'}(z) P_l^m(z) \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m'\pm 1)\varphi} = \\ &= \sqrt{2}\pi \delta_{m\pm 1, m'} A_{n'l'nl}^{mm'} \int_{-1}^1 dz \sqrt{1-z^2} P_{l'}^{m'}(z) P_l^m(z). \end{aligned} \quad (13.12)$$

Таким образом получаем новое правило отбора для магнитного квантового числа

$$m' = m \mp 1. \quad (13.13)$$

Для того, чтобы вычислить интеграл по dz используем свойство присоединенных функций Лежандра

$$\sqrt{1-z^2} P_l^{m-1}(z) = \frac{1}{2l+1} [P_{l+1}^m(z) - P_{l-1}^m(z)], \quad (13.14)$$

откуда следует, что $l' = l \pm 1$.

В связи с тем, что орбитальные квантовые числа атома отличаются на единицу получаем на основании (6.66), что четность состояний имеет разный знак.

Итак подведем итог:

- *В атомах возможны переходы, когда выполняются следующие условия*

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{и} \quad \Delta m = 0 \quad \text{или} \quad \pm 1. \quad (13.15)$$

При этом четность состояний меняет знак.

- *В случае, когда магнитное квантовое число не меняется, излученный (поглощенный) свет поляризован линейно. В случае, когда $\Delta m = \pm 1$, свет поляризован циркулярно.*

Отметим, что с квантовой точки зрения излученный или поглощенный свет атомом можно рассматривать как частицу со спином $S = 1$ и отрицательной четностью. Тогда сформулированные правила отбора представляют ни что иное, как законы сохранения момента количества движения, его проекции и четности.

13.1.2 Другие типы переходов

Сформулированные выше правила отбора не являются строгими. Поэтому, если между некоторыми состояниями квантовой системы $E1$ -переходы запрещены, то будут иметь место другие переходы. Отметим, что для атомов их интенсивность сильно подавлена.

Следующими по значению после электрических дипольных переходов являются переходы, связанные с взаимодействием орбитально-го или квадрупольного моментов атома с электромагнитной волной. Такие переходы называют, соответственно, *магнитными дипольными* (обозначают $M1$) и *электрическими квадрупольными* ($E2$) переходами.

В случае $E2$ -переходов матричные элементы $M_{a \rightarrow b}$ будут

$$M_{a \rightarrow b}(E2) \sim q_0 \int \Psi_b^*(\vec{r}, t) r_i r_j \Psi_a(\vec{r}, t) d^3r, \text{ где } i \neq j, \quad (13.16)$$

а в случае магнитных —

$$M_{a \rightarrow b}(M1) \sim q_0 \int \Psi_b^*(\vec{r}, t) \hat{L}_i \Psi_a(\vec{r}, t) d^3r. \quad (13.17)$$

Рассмотрим более подробно магнитные переходы. Как и в случае $E1$ -переходов будем считать, что состояние электрона в атоме характеризуется квантовыми числами n, l, m . Ввиду того, что оператор момента количества движения зависит только от угловых переменных, он не меняет радиальную часть волновой функции $\phi_{nl}(r)$. Поэтому сразу получаем правило отбора по главному квантовому числу

$$\begin{aligned} M_{a \rightarrow b} &\sim q_0 \int_0^\infty dr r^2 \phi_{n'l'}^*(r) \phi_{nl}(r) \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ &\times \int_{-1}^1 d(\cos\theta) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \hat{L}_i Y_{lm}(\theta, \varphi) \sim \delta_{n'n} \langle l'm' | \hat{L}_i | lm \rangle, \end{aligned} \quad (13.18)$$

где введено следующее обозначение

$$\langle l'm' | \hat{L}_i | lm \rangle \equiv \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \hat{L}_i Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (13.19)$$

Ранее было показано, что оператор момента количества движения \hat{L}_i действуя на сферическую функцию не меняет значения орбитального квантового числа (см. разд. 6.3.1). Это значит, что (13.19) пропорционально $\delta_{ll'}$.

Для того, чтобы получить правила отбора по магнитному квантовому числу, рассмотрим отдельно выражение (13.19) для z проекции и проекций x и y . Ввиду того, что сферическая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ является собственной функцией оператора \hat{L}_z , получаем

$$\langle l'm' | \hat{L}_z | lm \rangle = \hbar m \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m \delta_{ll'} \delta_{m'm}. \quad (13.20)$$

Теперь рассмотрим линейнонезависимые комбинации для x и y компонент $\hat{L}_\pm = \sqrt{\frac{1}{2}}(\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)$. Как было показано в разд. 6.3.1, эти операторы, соответственно, повышают и понижают на единицу магнитное квантовое число

$$\hat{L}_\pm Y_{lm}(\theta, \varphi) \sim Y_{lm\pm 1}(\theta, \varphi). \quad (13.21)$$

Тогда

$$\langle l'm' | \hat{L}_\pm | lm \rangle \sim \delta_{ll'} \delta_{m'm\pm 1}. \quad (13.22)$$

Таким образом правила отбора для дипольных магнитных переходов суть

$$n' = n, \quad l' = l, \quad m' = 0, \pm 1. \quad (13.23)$$

Следует, однако, заметить, что эти правила отбора были получены без учета спин-орбитального взаимодействия. Оказывается, что наличие спина тоже может сказаться в $M1$ -переходах, но этот вопрос уже выходит за рамки нашего обсуждения.

13.2 Электронный парамагнитный резонанс

В сферически-симметричном поле состояния с одинаковыми n и l вырождены по m и поэтому, согласно правилам отбора (13.23), маг-

нитные переходы в свободных атомах без изменения главного квантового числа не могут быть связаны с поглощением или испусканием энергии. Однако если атом поместить во внешнее магнитное поле, то вырождение снимается и такие переходы становятся возможными между зеемановскими уровнями с $\Delta l = 0$ и $\Delta m = \pm 1$.

Легко оценить, что если магнитное поле B имеет напряженность в 1 Тл., то разность частот между соседними уровнями в зеемановском расщеплении соответствует длине волны 5 см. Следовательно, атом, помещенный во внешнее магнитное поле с такой напряженностью, будет поглощать радиоволны сантиметрового диапазона. Это явление впервые наблюдалось в 1944 г. советским ученым Е.К. Завойским и называется *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР).

ЭПР находит широкое применение в науке и технике. В частности, он позволяет определить множитель Ланде по формуле

$$g = \frac{\hbar \omega_{\text{рез.}}}{\mu_B B}, \quad (13.24)$$

(где $\omega_{\text{рез.}}$ — частота поглощенной волны), что, в свою очередь, позволяет найти магнитный момент атома. В конденсированных средах с помощью ЭПР изучают взаимодействие атомов и строение вещества в жидком и кристаллических состояниях.

Среди сходных эффектов упомянем *ядерный магнитный резонанс*. Он обусловлен магнитным моментом ядра и служит источником информации о строении ядер.

13.3 Правила отбора и эффект Зеемана

В спектроскопии, конечно, наблюдаются не определенные уровни электрона в атоме, а только переходы между различными уровнями с вылетом кванта света. Частота последнего определяется третьим постулатом Бора

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (13.25)$$

Поэтому экспериментально эффект Зеемана наблюдается по расщеплению различных спектральных линий. Однако не все переходы между отдельными состояниями возможны, а только те, которые разрешены правилами отбора.

13.3.1 Нормальный эффект Зеемана

В этом случае с каждого уровня имеющего более высокую энергию возможны не более трех переходов на уровни с меньшей энергией, которые в соответствии с правилами отбора имеют такие магнитные квантовые числа (см. Рис. 13.1)

$$m' = m \text{ или } m' = m \pm 1. \quad (13.26)$$

Если спин атома $S = 1$, то расщепление уровней за счет внешнего магнитного поля будет эквидистантным для каждого значения квантового числа L . Поэтому получаем, что частота перехода $a \rightarrow b$ расщепляется на три частоты

$$\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} - \Delta\omega, \quad \omega_{ab}, \quad \omega_{ab} + \Delta\omega, \quad (13.27)$$

где

$$\Delta\omega = \frac{\mu_B B}{\hbar} = -\frac{q_0 B}{2M_e c} \quad (13.28)$$

ни что иное, как ларморовская частота. Подчеркнем, что в $\Delta\omega$ постоянная Планка сократилась. Поэтому первая интерпретация этого эффекта была дана Лоренцом с классических позиций. Триплет линий (13.27) называют *лоренцовским триплетом*.

13.3.2 Аномальный эффект Зеемана

Если спин атома S отличен от нуля, то фактор Ланде отличен от единицы и расщепления уровней с разными орбитальными квантовыми числами L различно. Поэтому спектральная линия расщепляется на столько линий, сколько возможно переходов. Таким образом учет спина электрона является принципиальным моментом в объяснении аномального эффекта Зеемана.

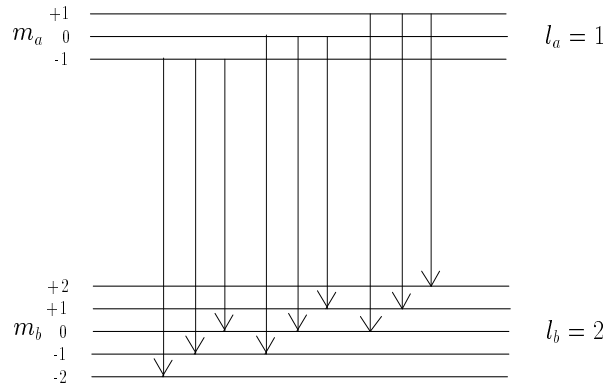


Рис. 13.1: Переходы, разрешенные правилами отбора для дипольных переходов, в нормальном эффекте Зеемана между состояниями с $l = 1$ и $l = 2$.

При переходе к полям высокой напряженности спин-орбитальное взаимодействие в атоме разрывается и мы переходим к эффекту Пашена-Бака. В этом случае опять имеет место эквидистантное расщепление энергетических уровней независимо от состояний и частота опять расщепляется на триплет.

13.4 Время жизни возбужденного состояния и ширина энергетического уровня

То, что квантовая система может самопроизвольно переходить из возбужденного состояния в состояние с более низкой энергией, приводит к важному следствию: уже нельзя считать возбужденное состояние строго стационарным. Правда, если полная вероятность перехода из возбужденного в энергетически более низкие состояния мала, то такое возбужденное состояние можно рассматривать как *квазистационарное состояние*. Тогда имеет смысл говорить о *законе распада*, т.е. о поведении вероятности \mathcal{L} того, что квантовая система продолжает находиться в начальном состоянии через время t . Этот закон можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью

$$\mathcal{L} = e^{-\Gamma t}, \quad (13.29)$$

где Γ имеет размерность обратного времени и поэтому величину Γ^{-1} называют *временем жизни возбужденного состояния*.

Из принципа неопределенностей сразу следует, что если время жизни Γ^{-1} конечно, то энергию уровня невозможно измерить с точностью, превышающей величину

$$\Delta E = \hbar \Gamma. \quad (13.30)$$

Это, в свою очередь, приводит к тому, что соответствующая спектральная линия имеет конечную ширину, т.к. “размытость” ее частоты равна $\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \Gamma$. Величину Γ называют *шириной спектральной линии*.

Пусть $W_a(E/\hbar)$ — функция распределения энергии для квазистабильного уровня a . Ее фурье-преобразование $\int d\omega e^{-i\omega t} W_a(\omega)$ задает амплитуду вероятности найти в момент времени t систему в квантовом состоянии a . Следовательно закон распада будет

$$\mathcal{L}(t) = \left| \int e^{-i\omega t} W_a(\omega) d\omega \right|^2, \quad (13.31)$$

причем необходимо потребовать, чтобы

$$\int W_a(\omega) d\omega = 1. \quad (13.32)$$

Функцию распределения часто описывают дисперсионной формулой

$$W_a(\omega) = \frac{\Gamma}{\pi[(\omega - \omega_a)^2 + (\Gamma/2)^2]}. \quad (13.33)$$

Она приведена на Рис. 13.2. Видим, что величина распределения меняется в два раза, когда $|\Delta\omega| \equiv |\omega - \omega_a| = \Gamma/2$.

Спектральная ширина имеет двоякую природу: во-первых, она обусловлена чисто квантовыми эффектами взаимодействия с вакуумом. Такую ширину называют *естественной шириной*. Существует, однако, другие, внешние причины, которые приводят к ее уширению. В частности в атомах такое уширение (которое зачастую намного превышает естественную ширину) бывает вызвано взаимодействием с другими атомами.

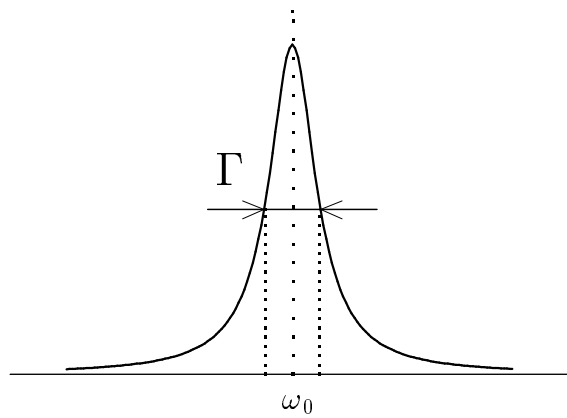


Рис. 13.2: Функция распределения энергии $W_a(\omega)$ для квазистабильного состояния a .

Глава 14

Релятивистские эффекты в атомных спектрах

14.1 Тонкая структура атомных спектров

14.1.1 Мультиплетность тонкой структуры спектров

Скруплезные исследования спектров атомов показали, что как правило каждая из их линий имеет сложную структуру и представляет совокупность нескольких близлежащих линий. Такая структура называется *тонкой структурой спектров*. Совокупность близлежащих линий называют *мультиплетом*, а число отдельных линий мультиплета — *мультиплетностью*. В случае, когда в мультиплет входит одна линия, говорят о синглетной линии, мультиплет состоящий из двух линий называют дублетом, если мультиплетность равна трем — триплетом и т.д. Отдельные линии мультиплета называют его *компонентами*.

Характерным примером является наиболее яркая линия главной серии натрия (так называемая желтая D -линия). Она состоит из двух линий, обозначаемых D_1 и D_2 , с длинами волн $\lambda_1 = 5889,953\text{\AA}$ и $\lambda_2 = 5895,930\text{\AA}$ и, следовательно, является дублетом. Таким образом порядок тонкого расщепления для D -линии составляет 0,1% от ее длины волны.

Подобная картина наблюдается для главной серии всех щелочных металлов. Единственным различием является то, что расстояние между компонентами дублета резко возрастает по мере увеличения

атомного номера элемента.

Другие серии щелочных металлов тоже имеют сложную структуру спектров. Так для резкой серии натрия имеет место “сложный дублет”: кроме двух ярких линий дублета в спектре наблюдается еще слабый спутник.

14.1.2 Спин-орбитальное взаимодействие в атоме

Все становится на свои места, если вспомнить, что до сих пор при обсуждении спектров мы игнорировали спином электрона. Вследствии взаимодействия орбитального и спинового магнитных моментов возникает спин-орбитальная связь. Она приводит к расщеплению уровней с одними и теми же n и l , но разными j . В результате вместо одного состояния с $l \neq 0$ имеем два состояния с полными моментами $j = l - \frac{1}{2}$ и $j = l + \frac{1}{2}$, а s состояние остается синглетным с $j = \frac{1}{2}$.

Строгая теория спин-орбитального взаимодействия следует из релятивистского уравнения Дирака для электрона во внешнем электромагнитном поле и поэтому спин-орбитальное взаимодействие является чисто релятивистским эффектом. Однако его можно рассмотреть исходя из некоторых качественных соображений.

Пусть электрон находится во внешнем кулоновском поле. По определению его спин-орбитальное взаимодействие равно скалярному произведению $-\vec{\mu}_s \vec{B}_l$, где $\vec{\mu}_s$ — спиновый магнитный момент, а \vec{B}_l — магнитное поле, создаваемое орбитальным движением электрона. Для определения последнего перейдем к системе координат, в которой электрон покоится, а ядро движется со скоростью численно равной скорости электрона v , но противоположно направленной (система электрона). В ней, в соответствии с законом Био-Савара-Лапласа, ядро создает магнитное поле

$$\vec{B} = -\frac{q_0 Z \vec{v} \times \vec{r}}{cr^3} = \frac{q_0 Z \vec{L}}{M_e cr^3}, \quad (14.1)$$

а значит в системе электрона поправка к гамильтониану за счет

спин-орбитального взаимодействия есть

$$\Delta H_{ls}^{\text{сист. эл.}} = \frac{q_0^2 Z}{M_e^2 c^2 r^3} \hat{L} \hat{s} = \frac{4\mu_B^2 Z}{\hbar^2 r^3} \hat{L} \hat{s}. \quad (14.2)$$

Здесь мы учли, что $\vec{\mu}_s = -\frac{q_0}{M_e c} \vec{s}$.

Как показал Л. Томас и несколько позже Я.И. Френкель, при переходе к системе координат связанной с неподвижным ядром это выражение, в соответствии с преобразованием Лоренца, изменяется: появляется дополнительный множитель $\frac{1}{2}$ и выражение для спин-орбитальной поправки к гамильтониану становится равной

$$\Delta H_{ls} = \frac{2\mu_B^2 Z}{\hbar^2 r^3} \hat{L} \hat{s}. \quad (14.3)$$

Следует сказать, что этот дополнительный множитель (за которым установилось полшуточное название “томасовская половинка”) сыграл чрезвычайно важную роль в принятии гипотезы спина¹. В частности по этому поводу В. Паули писал следующее: “Хотя сначала я сильно сомневался в справедливости этой идеи (спина, *А.К.*), поскольку она носила классический механический характер, вычисления величины дублетного расщепления, выполненные Томасом, в конце концов сделали меня ее сторонником”²

Величина (14.3) является малой поправкой к гамильтониану электрона и приводит к небольшим сдвигам энергетических уровней. Для расчета таких поправок в квантовой механике разработан специальный метод, называемый *теорией возмущений*. Согласно этой теории в низжайшем порядка поправка к энергии равна среднему значению от оператора (14.3) по собственным функциям $\Psi^{(0)}(\vec{r})$ гамильтониана с “выключенной” поправкой (невозмущенный гамильтониан):

$$\Delta E_{ls} = \int \Psi^{(0)*}(\vec{r}) \Delta H_{ls} \Psi^{(0)}(\vec{r}) d^3 r. \quad (14.4)$$

В свою очередь, волновые функции $\Psi^{(0)}(\vec{r})$ являются собственными функциями операторов квадрата спина \hat{s}^2 , квадрата орбитального

¹См. книгу М. Джермер “Эволюция понятий квантовой механики”, М.: “Наука”, 1985.

²В. Паули. Принцип запрета и квантовая механика (Нобелевская лекция, прочитанная в Стокгольме 13 декабря 1946 г.) — В кн. В. Паули “Физические очерки”, М.: “Наука”, 1975.

момента $\hat{\vec{L}}^2$, квадрата полного момента $\hat{\vec{J}}^2$ и третьей проекции полного момента \hat{J}_3 . Поэтому их можно характеризовать собственными значениями этих операторов $\Psi^{(0)}(\vec{r}) = \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r})$:

$$\hat{s}^2 \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}) = \hbar^2 s(s+1) \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}), \quad (14.5)$$

$$\hat{\vec{L}}^2 \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}) = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}), \quad (14.6)$$

$$\hat{\vec{J}}^2 \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}) = \hbar^2 j(j+1) \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}), \quad (14.7)$$

$$\hat{J}_3 \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}) = \hbar j_3 \Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}), \quad (14.8)$$

Ввиду того, что невозмущенный гамильтониан не содержит спиновых переменных и допускает разделение угловых (θ и φ) и радиальной (r) переменных, то волновую функцию $\Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r})$ можно представить в виде:

$$\Psi_{nlsjj_3}^{(0)}(\vec{r}) = \chi_{lsjj_3}(\theta, \varphi) \Phi_{nl}(r), \quad (14.9)$$

где $\Phi_{nl}(r)$ — радиальная волновая функция. Подставляя (14.9) в (14.4) получим

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} &= \frac{2\mu_B^2 Z}{\hbar^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \chi_{lsjj_3}^*(\theta, \varphi) \hat{\vec{L}} \hat{\vec{s}} \chi_{lsjj_3}(\theta, \varphi) \times \\ &\times \int_0^\infty \frac{dr}{r} \Phi_{nl}^2(r). \end{aligned} \quad (14.10)$$

Воспользовавшись тем, что $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}}$, запишем оператор $\hat{\vec{L}} \hat{\vec{s}}$ в виде

$$\hat{\vec{L}} \hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{s}}^2). \quad (14.11)$$

Тогда на основании (14.5)-(14.7) и условия ортонормируемости волновой функции $\chi_{lsjj_3}(\theta, \varphi)$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \chi_{l's'j'_3}^*(\theta, \varphi) \chi_{lsjj_3}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{j_3j'_3} \quad (14.12)$$

получим

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \chi_{lsjj_3}^*(\theta, \varphi) \hat{\vec{L}} \hat{\vec{s}} \chi_{lsjj_3}(\theta, \varphi) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned} \quad (14.13)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} = & \mu_B^2 Z [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \times \\ & \times \int_0^\infty \frac{dr}{r} \Phi_{nl}^2(r). \end{aligned} \quad (14.14)$$

Теперь рассмотрим водородоподобные атомы. Для них интеграл в (14.14) вычисляется точно ³

$$\int_0^\infty \frac{dr}{r} \Phi_{nl}^2(r) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}, \quad (14.15)$$

где a_0 — боровский радиус. Подставляя этот результат в (14.14) и производя несложные преобразования получим в случае, когда $l \neq 0$

$$\Delta E_{ls} = \frac{Z^4 q_0^2 M_e \alpha^2}{2\hbar^2 n^2 (l + \frac{1}{2})} \times \begin{cases} \frac{1}{l+1} & , \text{ если } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l} & , \text{ если } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (14.16)$$

где

$$\alpha = \frac{q_0^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (14.17)$$

Константа α называется *постоянной тонкой структуры*.

В случае, когда электрон находится в s состоянии поправка за счет спин-орбитального взаимодействия очевидно равна нулю.

14.1.3 Другие релятивистские поправки

Помимо спин-орбитального взаимодействия имеются и другие релятивистские поправки того же порядок малости в разложении по константе тонкого расщепления α . С этой целью рассмотрим сначала поправку возникающую за счет релятивистской зависимости энергии от скорости. Релятивистское выражение для некантованного гамильтониана частицы массы M_e есть

$$H = \sqrt{M_e^2 c^4 + c^2 \vec{p}^2} - M_e c^2 + U(r). \quad (14.18)$$

³E.U. Condon and G.H. Shotley, The Theory of Atomic Spectra. Cambridge, At the University Press, 1953. Имеется русский перевод Е. Кондон и Г. Шортли. Теория атомных спектров, М.:ИЛ, 1961.

Считая величину $\frac{\vec{p}^2}{M_e^2 c^2} = \left(\frac{v}{c}\right)^2$ малой разложим корень в ряд и ограничимся первыми тремя его членами (квазирелятивистское приближение)

$$H \approx \frac{\vec{p}^2}{2M_e} - \frac{\vec{p}^4}{8M_e^3 c^2} + U(r), \quad (14.19)$$

где второй член представляет требуемую поправку к нерелятивистскому гамильтониану. Квантовый квазирелятивистский гамильтониан получится из (14.19) заменой импульса \vec{p} на оператор импульса $\hat{\vec{p}}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2M_e} - \frac{\hat{\vec{p}}^4}{8M_e^3 c^2} + U(r) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2M_e} + \Delta\hat{H}_1 \quad (14.20)$$

и стационарное уравнение Шредингера примет вид

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (14.21)$$

Опять рассмотрим релятивистскую поправку по теории возмущений считая невозмущенным гамильтонианом $\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2M_e} + U(r)$:

$$\Delta E_1 = - \int \Psi_{nl s j j_3}^{(0)*}(\vec{r}) \frac{\hat{\vec{p}}^4}{8M_e^3 c^2} \Psi_{nl s j j_3}^{(0)}(\vec{r}) d^3 r, \quad (14.22)$$

где $\Psi_{nl s j j_3}^{(0)}(\vec{r})$ — собственная функция оператора \hat{H}_0 , соответствующая собственному значению энергии $E_{nl}^{(0)}$. В случае водородоподобных атомов интеграл вычислится точно (см. книгу⁴)

$$\Delta E_1 = -\frac{q_0^2 Z^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right). \quad (14.23)$$

Однако этим не исчерпываются все релятивистские поправки. Еще имеется так называемая *поправка Дарвина*:

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \frac{q_0^2 Z^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2 |\Phi_{nl}(r=0)|^2}{8a_0} = \\ &= \begin{cases} 0 & , \text{ если } l \neq 0 \\ \frac{q_0^2 Z^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2}{n} & , \text{ если } l = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (14.24)$$

⁴E.U. Condon and G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra. Cambridge, At the University Press, 1953. Имеется русский перевод Е. Кондон и Г. Шортли. Теория атомных спектров, М.:ИЛ, 1961.

Физическая интерпретация этого члена связана с квантовомеханическим дрожанием электрона, которое происходит на расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона $\delta r \sim \frac{\hbar}{M_e c}$. В этом случае электрон взаимодействует с размазанным кулоновским полем. Для грубой оценки такого эффекта можно оценить усредненное значение отклонения поля на таких расстояниях⁵

$$\begin{aligned}\langle \delta V \rangle &\approx \langle V(r + \delta r) \rangle - \langle V(r) \rangle = \\ &= \left\langle \delta \vec{r} \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \delta r_i \delta r_j \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right\rangle.\end{aligned}\quad (14.25)$$

Далее первый член после усреднения дает ноль, а второй пропорционален

$$\langle \delta V \rangle \sim (\delta r)^2 \Delta V = \left(\frac{\hbar}{M_e c} \right)^2 \Delta V = 4\pi \delta(\vec{r}) q_0^2 Z \left(\frac{\hbar}{M_e c} \right)^2. \quad (14.26)$$

Здесь было использовано известное равенство

$$\Delta \frac{1}{r} = 4\pi \delta(\vec{r}). \quad (14.27)$$

После усреднения (14.26) по волновым функциям водородоподобного атома получаем поправку отличающуюся множителем от поправки Дарвина ΔE_2 .

Суммируя все релятивистские поправки получим

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_{ls} + \Delta E_1 + \Delta E_2 = \\ &= \frac{q_0^2 Z^2}{2n^2 a_0} \times \alpha^2 Z^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right)\end{aligned}\quad (14.28)$$

Отсюда видим, что при каждом значении главного квантового числа $n > 1$ спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение, однако только частично. Действительно, поправка (14.28) зависит от n и j , но не зависит от орбитального квантового числа l . Поэтому компоненты мультиплета, имеющие одинаковые значения n и j , но

⁵J.D. Bjorken and S.D. Drell. Relativistic Quantum Mechanics, Mc-Graw-Hill Book Company, 1964. Имеется русский перевод Дж.Д. Бьёркен и С.Д. Дрелл. Релятивистская квантовая теория, т.1. М.: "Наука", 1978.

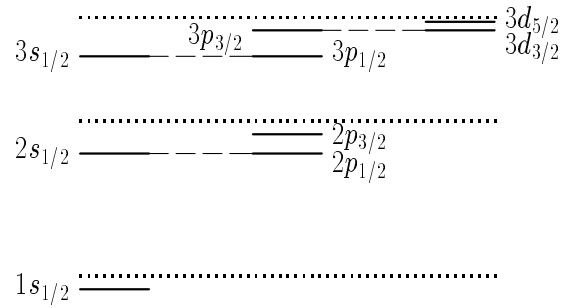


Рис. 14.1: Схематическая структура тонкого расщепления уровней водорода со значением главного квантового числа $n = 1, 2$ и 3 . Точками указаны нерасщепленные уровни. Рисунок выполнен без соблюдения масштаба.

разные l , имеют одинаковую энергию (Рис. 14.1). Рассмотрим два примера. В случае $n = 2$ имеем триплет с компонентами $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. При этом подуровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ имеют одинаковое $j = \frac{1}{2}$ и поэтому совпадают. В случае $n = 3$ имеем пять компонент $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$; совпадающими подуровнями являются $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$ и $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$.

Следует сказать, что величина спин-орбитального расщепления обратна пропорциональна n^3 и поэтому быстро убывает с ростом главного квантового числа. Поэтому она становится несущественной для состояний с большими значениями n .

Из (14.28) также следует, что расщепление пропорционально Z^4 . Поэтому экспериментально его проще изучать для водородоподобных атомов, чем для водорода.

14.2 Еще о поправках к уровням атома водорода

Полученный выше спектр энергетических уровней атома водорода с учетом тонкого расщепления качественно хорошо согласуется с опытом. Однако наблюдаются и некоторые отличия от него. Во-первых, все уровни оказываются двойными. Это явление называется *сверх-*

тонким расщеплением. Оно связано с взаимодействием магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона. В случае атома водорода спин ядра I равен $\frac{1}{2}$ (в единицах \hbar) и поэтому полный момент атома F , который является суммой спина ядра и полного момента электрона $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, принимает два значения $F = j + \frac{1}{2}$ и $F = j - \frac{1}{2}$. В связи с тем, что магнитный момент протона по порядку величины в 1000 раз меньше, чем магнитный момент электрона, сверхтонкое расщепление оказывается приблизительно во столько же раз слабее тонкого.

К сверхтонкому расщеплению еще вернемся в лекциях по ядерной физике.

Вторая особенность спектра связана с так называемым *смещением Лэмба*. В 1947 г. точные исследования структуры спектра водорода, проведенные У. Лэмбом и Р. Ризерфордом, строго показали наличие смещение уровня $2p_{1/2}$ относительно $2s_{1/2}$. Экспериментальное значение величины лэмбовского сдвига (в единицах частоты) равно $\Delta\nu = \Delta E_{\text{Лэмб}}/h = 1057,86(2)$ МГц. Еще до эксперимента Лэмба и Ризерфорда было высказано предположение о существовании такого эффекта, но тогда точность эксперимента была недостаточна, чтобы сделать однозначный вывод.

В результате спектр уровней водорода с учетом тонкого и сверхтонкого расщеплений и сдвига Лэмба выглядит так, как это показано на Рис. 14.2.

Лэмбовский сдвиг объясняется в рамках квантовой электродинамики, как результат взаимодействия электрона с физическим вакуумом. В квантовой электродинамике вакуум представляет “среду”, состоящую из электромагнитного поля, которое совершает так называемые нулевые колебания, и электрон-позитронных пар. В результате взаимодействия с электроном эти вакуумные степени свободы возбуждаются и приводят к наблюдаемым эффектам, в частности к искажению кулоновского потенциала ядра на расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона.

Теоретические оценки величины лэмбовского сдвига водорода и других водородоподобных атомов находятся в блестящем согласии

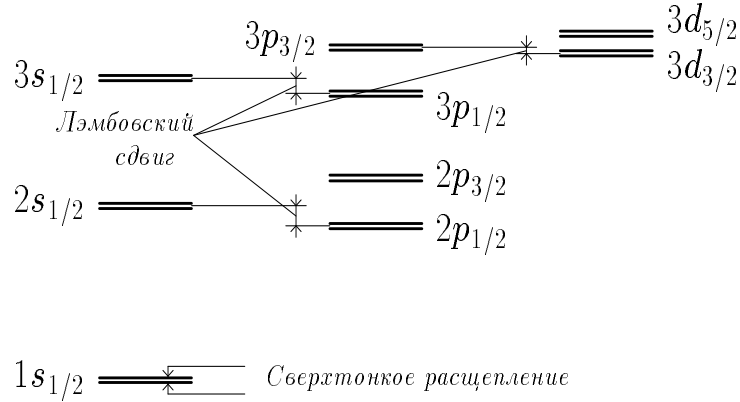


Рис. 14.2: Схематическая структура сверхтонкого расщепления уровней водорода и лэмбовского сдвига. Рисунок выполнен без соблюдения масштаба.

с экспериментом. Это, в свою очередь, подтверждает правильность основных положений квантовой электродинамики, в частности, ее выводов о структуре вакуума.

14.3 Правила отбора по полному моменту количества движения

Для того, чтобы разобраться с переходами с учетом тонкой структуры, необходимо, помимо установленных выше правил отбора по l и m , выяснить правила отбора по полному моменту количества движения j . Анализ показывает, что переходы разрешены, если j не изменяется или меняется на ± 1 :

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (14.29)$$

Дело в том, что при дипольных переходах спин не может перевернуться. Поэтому, с учетом того, что $\Delta l = \pm 1$ правило $\Delta j = \pm 1$ становится очевидным. С другой стороны правило $\Delta j = 0$ обусловлено тем, что несмотря на то, что орбитальный момент меняется,

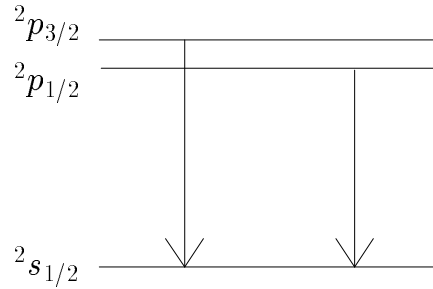


Рис. 14.3: Переходы между p и s уровнями с учетом тонкого расщепления.

возможны ситуации, когда взаимное расположение орбитального момента и спина не меняется.

Сначала посмотрим, как это сказывается на переходах между s и p термами. За счет тонкого расщепления p -уровень расщепится на два $^2p_{1/2}$ и $^2p_{3/2}$, а s -уровень не расщепится (Рис. 14.3). С учетом сформулированных правил отбора возникают два перехода $^2p_{3/2} \rightarrow ^2s_{1/2}$ и $^2p_{1/2} \rightarrow ^2s_{1/2}$. Именно эти переходы и обеспечивают расщепление желтой D -линии натрия.

Теперь обсудим переходы между d и p термами. В этом случае за счет спин-орбитального взаимодействия оба терма расщепляются образуя две группы (Рис. 14.4). Однако вследствие правил отбора переход разрешен только между тремя из них

$$(^2d_{5/2} \rightarrow ^2p_{3/2}), (^2d_{3/2} \rightarrow ^2p_{3/2}) \text{ и } (^2d_{3/2} \rightarrow ^2p_{1/2}). \quad (14.30)$$

В результате образуются три линии — две яркие и одна слабая. Это и есть упоминавшийся выше сложный дублет.

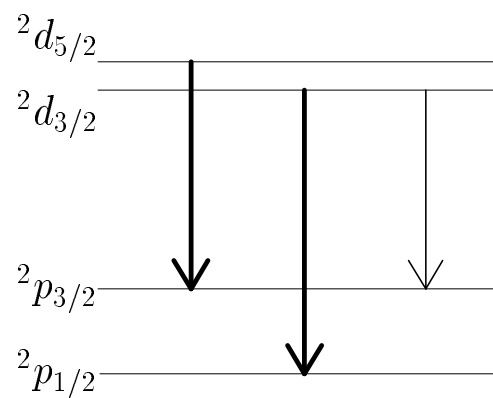


Рис. 14.4: Переходы между d и p уровнями с учетом тонкого расщепления. Переход ${}^2d_{5/2} \rightarrow {}^2p_{1/2}$ запрещен правилом отбора по j .

Глава 15

Рентгеновские спектры

15.1 Рентгеновские спектры излучения и поглощения. Закон Мозли.

Рентгеновскими спектрами называют спектры излучения и поглощения рентгеновских лучей, т.е. электромагнитных волн с очень короткой длиной волны — от 10^{-4} до 10^3 Å.

Рентгеновские спектры излучения возникают в рентгеновской трубке в результате бомбардировки анода электронами и представляют собой наложение двух спектров — *спектра тормозного излучения электрона* и так называемых *характеристических рентгеновских спектров*.

Тормозное излучение это излучение заряженных частиц при прохождении их через вещество. Как известно из классической электродинамики интенсивность излучения заряженной частицы пропорциональна ее ускорению

$$I \sim a^2. \quad (15.1)$$

В свою очередь согласно второму закону Ньютона ускорение a определяется как отношение кулоновской силы взаимодействия излучающей частицы с ядром к массе частицы m . Тогда

$$I \sim \left(\frac{Zq_0}{m} \right)^2 \quad (15.2)$$

и интенсивность излучения максимальна, когда m — масса наиболее легкой заряженной частицы. Таковой является электрон и поэтому

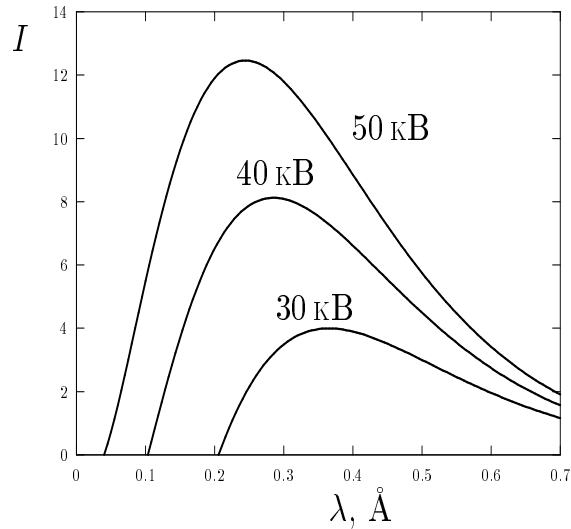


Рис. 15.1: Распределение интенсивности тормозного излучения по длинам волн при различных напряжениях на рентгеновской трубке.

для него интенсивность спектра тормозного излучения максимальна.

Спектр тормозного излучения непрерывен и обрывается при частоте

$$\omega = \omega_{\max} = \frac{E}{\hbar}, \quad (15.3)$$

где E — энергия электрона. С классической точки зрения граница ω_{\max} не может быть объяснена. На Рис. 15.1 изображено распределение интенсивности I тормозного излучения по длинам волн λ при различных напряжениях на рентгеновской трубке.

Характеристические спектры дискретны. Они представляют излучение атомов при возбуждении их нижайших орбит.

Во внутренних оболочках электрон имеет большую энергию. Это связано с тем, что такой электрон находится в кулоновском поле пропорциональном Z и, таким образом, его орбита имеет радиус в Z раз меньше, чем у внешнего электрона. При выбивании или при переходе электрона с внутренних оболочек на внешние атом становится очень неустойчивым. Выбивание можно осуществить, в частности, бомбардируя атом пучком электронов с достаточно высокой энергией. Вакансию, образовавшуюся после выбивания электрона с внутренней оболочки, принято называть “дыркой”. Электроны, на-

ходящиеся на более высоких оболочках, стараются занять дырку, а высвободившуюся энергию излучить в виде кванта света.

Соответствующие уровни внутренних электронов называют рентгеновскими термами. Для их классификации указывают на оболочку, на которой образовалась дырка: К, L, М и т.д. (см. разд. 11.2.1).

Полный момент импульса всех электронов, которые полностью заполняют все состояния с одним значением главного квантового числа n , равно нулю. При образовании дырки соответствующая оболочка приобретает момент $j = l \pm \frac{1}{2}$. Поэтому для дырки можно использовать ту же классификацию, что и для электронных состояний: nl_j . Например, нижайшие состояния будут

$$\begin{array}{cccccccccc} 1s_{\frac{1}{2}} & 2s_{\frac{1}{2}} & 2p_{\frac{1}{2}} & 2p_{\frac{3}{2}} & 3s_{\frac{1}{2}} & 3p_{\frac{1}{2}} & 3p_{\frac{3}{2}} & 3d_{\frac{3}{2}} & 3d_{\frac{5}{2}} & \\ \text{K} & \text{L}_I & \text{L}_{II} & \text{L}_{III} & \text{M}_I & \text{M}_{II} & \text{M}_{III} & \text{M}_{IV} & \text{M}_V & \end{array} \quad (15.4)$$

где в верхней строчке даны обычным спектроскопическим обозначениям, а внизу указаны соответствующие им символы, которые используются в спектроскопии рентгеновских термов.

Ввиду близости внутренних оболочек к ядру кулоновское поле для них оказывается практически не экранированным. Поэтому спектры имеют водородоподобный характер, т.е. в первом приближении зависят только от главного квантового числа

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \times \frac{\hbar^2}{M_e a_0^2}, \quad (15.5)$$

где M_e — масса электрона, a_0 — боровский радиус. Следовательно, все уровни с одинаковым n группируются близко друг к другу.

Различие термов внутри оболочки по орбитальному квантовому числу l связано с отклонением самосогласованного поля $U_{\text{с. сог.}}$ от кулоновского. Основной вклад в отклонение вносит взаимодействие электрона с ближайшими соседями, что сводится к уменьшению эффективного заряда ядра

$$Z \rightarrow Z_0 = Z - \sigma_{nl}, \quad (15.6)$$

причем $Z \gg \sigma_{nl}$. Тогда энергия соответствующего уровня будет рав-

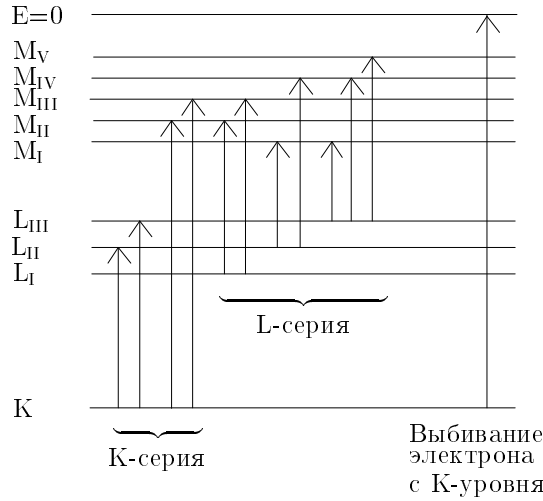


Рис. 15.2: K, L и M термы и переходы между ними.

на

$$E_n = -\frac{(Z - \sigma_{nl})^2}{2n^2} \times \frac{\hbar^2}{M_e a_0^2}, \quad (15.7)$$

и для частот излучения при переходах на глубоких оболочках получим формулу

$$\omega_{n_2 n_1} = (Z - \sigma_{nl})^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (15.8)$$

Отсюда для отдельной серии (при фиксированном n_1) следует линейная зависимость корня квадратного из частоты от Z

$$\sqrt{\omega_n} = C_n(Z - \sigma). \quad (15.9)$$

Здесь опущен индекс n_1 и n_2 заменен на n . Эту зависимость впервые установил Г. Мозли в 1913 г. экспериментальным путем. Поэтому она носит название *закона Мозли*.

Закон Мозли позволил окончательно подтвердить, что порядковый номер элемента определяется зарядом ядра, а не его массой, и, таким образом, сыграл важную роль в правильности расположения элементов в периодической системе Менделеева.

Согласно с правилами отбора разрешенными являются дипольные переходы с $l' = l \pm 1$ и без изменения ориентации спина. Откуда

следует, что переходы $L_I \rightarrow K$ и $M_I \rightarrow L_I$ запрещены, т.к. в этих состояниях $l = l'$. Запрещены также переходы из термов M_V и M_{IV} в термы L_I и K ввиду того, что для них $l' = l - 2$. Для перехода $L_{II} \rightarrow M_V$ $l' = l - 1$, однако он может произойти только с переворотом спина электрона. Поэтому этот дипольный переход тоже запрещен.

На Рис. 15.2 показаны нижайшие (K, L и M) термы и разрешенные переходы между ними.

Спектр поглощения рентгеновских лучей получают пропуская непрерывный спектр тормозного излучения через вещество. В этом случае наблюдается изменение интенсивности проходящих лучей от их частоты. Причем наряду с плавным изменением интенсивности имеют место скачкообразные зависимости. Это происходит, если частота проходящих лучей соответствует резонансной

$$\omega = \omega_{\text{рез.}} = -E_{nl}/\hbar, \quad (15.10)$$

где E_{nl} — энергия соответствующего рентгеновского терма.