

ЛЕКЦИЯ 18. 28.09.2001

ТОНКАЯ СТРУКТУРА АТОМНЫХ УРОВНЕЙ

На прошлой лекции мы выяснили, что есть надежда объяснить, по крайней мере качественно, тонкую структуру атомных уровней в терминах гамильтониана

$$\mathcal{H}_f = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$$

с положительной функцией

$$\xi(r) = \lambda_c^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr},$$

где

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} -$$

комптонова длина волны электрона, $V(r)$ – потенциальная энергия электрона в поле ядра.

До сих пор мы предполагали, что поведение атома описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^Z eV(r_i) + e^2 \sum_{1=i < j=Z} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

поэтому стационарные состояния атома в приближении центрального поля – это термы: $|\{nl\}, L, M_L, S, M_S \rangle$ — принадлежащие заданной конфигурации состояния с определенными полным моментом импульса и полным спином. В этом случае средние значения индивидуальных моментов импульса и спинов пропорциональны средним значениям полного момента импульса и полного спина:

$$\langle \dots | \vec{l}_i | \dots \rangle \sim \langle \dots | \vec{L} | \dots \rangle,$$

$$\langle \dots | \vec{s}_i | \dots \rangle \sim \langle \dots | \vec{S} | \dots \rangle,$$

то среднее значение гамильтониана равно

$$\langle \dots | \mathcal{H}_f | \dots \rangle = \alpha \langle \dots | \vec{L} \vec{S} | \dots \rangle.$$

Это означает, что в этом случае гамильтониан тонкой структуры можно свести к оператору

$$\mathcal{H}_f \implies \alpha \vec{L} \vec{S}.$$

Этот оператор не коммутирует ни с \vec{L} , ни с \vec{S} , однако

$$[\mathcal{H}_f, \vec{J}] = 0,$$

где

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} -$$

полный момент количества движения. Поскольку

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{L}\vec{S} + \vec{S}^2,$$

то поправка к уровням энергии терма, определяемая релятивистскими эффектами, равна

$$\Delta E(\{nl\}SLJ) = \frac{\alpha}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)).$$

Ценность этой формулы несколько снижается тем обстоятельством, что α может принимать любой знак. Вопрос о том или ином знаке решается прямыми вычислениями. Это легко сделать для простейшей конфигурации nl^x . Эта конфигурация может вместить $2(2l+1)$ электронов.

Если $x < 2l+1$, то возможно состояние, при котором спины всех электронов направлены вдоль оси $0z$, потому что проекции момента импульса этих электронов могут иметь проекции

$$m_l = l, l-1, \dots, l-x+1.$$

Спин в этом случае принимает наибольшее значение $\frac{x}{2}$. Поскольку все спины направлены одинаково, можно считать, что $\vec{s}_i = \frac{1}{x}\vec{S}$. Гамильтониан тонкой структуры можно представить в форме

$$\mathcal{H}_f = \sum_i \xi \vec{s}_i \vec{l}_i = \frac{\xi}{x} \vec{S} (\sum_i \vec{l}_i) = \frac{\xi}{x} \vec{S} \vec{L} = \frac{\xi}{2S} \vec{S} \vec{L}.$$

При $x > 2l+1$ наибольшее число одинаковых проекций спинов на ось $0z$ равно $2l+1$, в противном случае среди проекций моментов импульса на эту ось окажутся одинаковые. Поэтому наибольшая проекция спина на ось $0z$ равна

$$M_S = \frac{1}{2}(2l+1) - \frac{1}{2}(x - (2l+1)) = \frac{1}{2}(2(2l+1) - x).$$

Гамильтониан тонкой структуры в этом случае можно представить в форме

$$\mathcal{H}_f = \xi \sum_{i=1}^{2l+1} \vec{s}_i \vec{l}_i - \xi \sum_{i=2l+2}^{x-(2l+1)} \vec{s}_i \vec{l}_i.$$

В первой сумме проекции моментов импульса складываются так, что полная проекция на любую ось оказывается равной нулю. Поэтому соответствующий полный момент также равен нулю. Таким образом

$$\mathcal{H}_f = -\xi \vec{s} \vec{L},$$

где вместо \vec{s} можно взять $\frac{\vec{S}}{2S}$. Окончательно получаем

$$\mathcal{H}_f = -\frac{\xi}{2S} \vec{S} \vec{L}.$$

Из полученных формул следует, что полный спин и полный момент импульса заполненной оболочки равны нулю. Поэтому вывод о знаке коэффициента α можно распространить на случай таких конфигураций:

$$\{\text{заполненные оболочки}\}nl^x.$$

Если оболочка заполнена менее, чем наполовину, т.е. $x < 2l + 1$, то постоянная α положительна, и минимальной энергией обладает терм с наименьшим значением полного момента количества движения $J = |L - S|$.

Если оболочка заполнена более, чем наполовину, то постоянная α отрицательна и максимальной энергией обладает терм с наибольшим значением полного момента количества движения $J = |L + S|$.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Первый элемент таблицы — водород ${}_1H$. В основном состоянии в атоме имеется один электрон с квантовыми числами $1s$. Полный спин электронной оболочки равен $S = \frac{1}{2}$, полный момент импульса $L = 0$, полный момент количества движения $J = \frac{1}{2}$. Так как $2S + 1 = 2$, то с водородом можно связать символ

$$n = 1, \quad 1s, \quad {}_1H \quad {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

Потенциал ионизации водорода равен $13.539eV$.

Следующим идет гелий — ${}_2He$ с конфигурацией основного состояния $1s^2$. Поскольку оболочка заполнена, то полный спин и полный момент импульса равны нулю: $S = 0$ и $L = 0$. Символ гелия

$$n = 1, \quad 1s^2, \quad {}_2He \quad {}^1S_0$$

Потенциал ионизации водорода равен $24.45eV$.

Начиная с третьего элемента — лития ${}_3Li$ — начинает заполняться оболочка с главным квантовым числом, равным двум. Конфигурация основного состояния — $1s^22s$. Поскольку полный спин и полный момент импульса в этом случае совпадают с соответствующими величинами $2s$ – состояния, то $S = \frac{1}{2}$, $L = 0$. Основное состояние лития описывается символом

$$n = 1, 2 \quad 1s^22s \quad {}_3Li \quad {}^2S_0.$$

Потенциал ионизации лития равен $5.37eV$.

Конфигурация основного состояния бериллия ${}_4Be$ — это $1s^22s^2$. Определяющие состояние оболочки полностью заполнены, поэтому $S = 0$ и $L = 0$. Символ основного состояния:

$$n = 1, 2 \quad 1s^22s^2 \quad {}_4Be \quad {}^1S_0.$$

Потенциал ионизации бериллия равен $9.48eV$.

Начиная с бора ${}_5B$ появляются элементы с конфигурациями

$$\{\text{заполненные оболочки}\}2p^x.$$

У первых трех элементов спин основного состояния растет от $S = \frac{1}{2}$ до $S = \frac{3}{2}$, а полный момент количества движения определяется числом $J = |S - L|$.

Этими элементами являются бор — ${}_5B$, полный спин — $S = \frac{1}{2}$, полный момент импульса $L = 1$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p \quad {}_5B \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}.$$

Потенциал ионизации бора равен $8.4eV$.

углерод — ${}_6C$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p^2 \quad {}_6C \quad {}^3P_0.$$

Потенциал ионизации углерода равен $11.217eV$.

азот — ${}_7N$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p^3 \quad {}_7N \quad {}^4S_{\frac{3}{2}}.$$

Потенциал ионизации азота равен $14.47eV$.

Спин основного состояния следующих трех элементов — кислорода, фтора, неона — убывает от $S = 1$ до $S = 0$.

Кислород — ${}_8O$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p^4 \quad {}_8O \quad {}^3S_2.$$

Потенциал ионизации кислорода равен $13.56eV$.

Фтор — ${}_9F$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p^5 \quad {}_9F \quad {}^2P_{\frac{3}{2}}.$$

Потенциал ионизации фтора равен $18.8eV$.

Неон — ${}_{10}Ne$, символ основного состояния

$$n = 1, 2 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 \quad {}_{10}Ne \quad {}^1S_0.$$

Потенциал ионизации неона равен $21.5eV$.

ВАЛЕНТНОСТЬ

Понятие **валентности** появляется при описании соединения атомов в молекулы. Почему два атома водорода объединяются в молекулу H_2 ? Начнем с чисто классического объяснения. При сближении двух положительно заряженных ядер атомов водорода местом, где энергия каждого из электронов минимальна, будет (если пренебречь

взаимодействием электронов) середина отрезка, соединяющего протоны. В квантовой механике бессмысленно говорить о пребывании электрона в заданной точке, но можно определить вероятность одновременного распределения переменных электронов:

$$W(q_1, q_2) = |\Psi(q_1, q_2)|^2.$$

Очевидно, что в случае антисимметричной по координатам \vec{r}_1, \vec{r}_2 функции плотность совместного распределения координат обращается в нуль при совпадении значений \vec{r}_1 и \vec{r}_2 . Это наводит на мысль, что для возможного соединения двух атомов водорода в одну молекулу волновая функция пары электронов должна быть симметричной по координатам.

Чтобы не навязывать эти соображения заранее, ограничимся при вычислениях лишь самыми общими соображениями.

Если обозначить координаты протонов символами \vec{R}_A и \vec{R}_B , то гамильтониан системы "два протона + два электрона" можно представить в форме

$$\mathcal{H} = E(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|) + \mathcal{H}_{01} + \mathcal{H}_{02} + \mathcal{H}_{12},$$

где выделены энергии каждого из электронов и энергия их взаимодействия:

$$\mathcal{H}_{0i} = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - e^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - e^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|},$$

$$\mathcal{H}_{12} = e^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

$$E(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|) = e^2 \frac{1}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}.$$

Мы пренебрегли здесь кинетическими энергиями протонов, полагая отношение масс $\frac{m}{m_p}$ равным нулю, так что координаты протонов и энергия их взаимодействия превращаются в параметры, определяющие размер молекулы.

Поскольку гамильтониан системы не содержит спиновых переменных, то ее волновую функцию можно представить как произведение

$$\Psi(q_1, q_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

Предположим, что спиновая функция симметрична или антисимметрична по своим переменным. В силу принципа Паули координатная функция должна обладать противоположной симметрией.