

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ

В предыдущих лекциях рассматривались основные физические свойства и характеристики атома водорода и других одноэлектронных (водородоподобных) атомов и ионов. Напомним, что решение стационарного уравнения Шредингера для водородоподобных атомов проводилось аналитически. Это значит, что полученные волновые функции стационарных состояний и соответствующие значения энергий являются точными в рамках использованных идеализаций.

Атомы всех химических элементов, кроме водорода, содержат более одного электрона. Число электронов в нейтральном атоме равно Z — порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

Наблюдения

оптических спектров многоэлектронных атомов показывают, что их спектры излучения являются линейчатыми, подобно спектру атома водорода. При этом дискретный набор длин волн **сугубо индивидуален для каждого элемента**,

а их численные значения не укладываются в простые закономерности, подобные тем, которые имеют место для водородоподобных систем.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний многоэлектронного атома

Для получения волновых функций стационарных состояний и соответствующих энергий следует использовать уравнение Шредингера, при этом гамильтониан неподвижного многоэлектронного атома имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^Z \Delta_k - Ze^2 \sum_{k=1}^Z \frac{1}{r_k} + e^2 \sum_{k=1}^Z \sum_{\substack{k'=1 \\ k'>k}}^Z \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}, \quad (14.2)$$

где Z — число электронов, или порядковый номер химического элемента.

Первое слагаемое представляет собой оператор кинетической энергии, куда входит сумма операторов Лапласа, каждый из которых содержит вторые частные производные по координатам k -го электрона:

$$\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}. \quad (14.3)$$

Вторая сумма в (14.2) является оператором потенциальной энергии кулоновского взаимодействия всех электронов с атомным ядром. Здесь r_k — расстояние k -го электрона до центра ядра.

Наконец, последняя сумма в (14.2) — оператор потенциальной энергии межэлектронного кулоновского взаимодействия. Двойное суммирование производится по всем парам электронов. Количество слагаемых в этой сумме равно $Z(Z - 1)/2$.

Расстояние между электронами не превышает размера атома, поэтому энергия межэлектронного взаимодействия по порядку величины сравнима с энергией кулоновского взаимодействия электронов с ядром. Следовательно, невозможно пренебречь двойной суммой в операторе (14.2) и тем самым несколько упростить гамильтониан.

Следует заметить, что гамильтониан (14.2) не учитывает спин-орбитальное взаимодействие различных электронов, спин-спиновое межэлектронное взаимодействие, взаимодействие магнитного момента электрона с магнитным моментом атомного ядра (который существует у ядер многих изотопов) и т. п. При учете этих взаимодействий гамильтониан многоэлектронного атома еще более усложняется.

В отличие от случая водородоподобного атома, уравнение Шредингера

$$\hat{H} \Psi_A = E_A \Psi_A \quad (14.4)$$

для волновой функции Ψ_A стационарных состояний многоэлектронного атома с гамильтонианом вида (14.3) не имеет аналитического решения.

Тождественность частиц

В классической физике всегда существует принципиальная возможность различать отдельные частицы (обычно представляемые материальными точками). В частности, всегда возможно проследить за движением конкретной материальной точки вдоль ее траектории.

Микрочастицы обладают принципиально другими свойствами. Так, не существует физических способов отличить один электрон от другого. Более того, соотношения неопределеностей лишают электроны точных траекторий. Следовательно, нет никакой возможности проследить за отдельным электроном.

В качестве примера рассмотрим столкновение двух электронов (см. рис. 14.3). Когда частицы движутся вдалеке друг от друга, электроны в принципе можно различать, так как их координаты

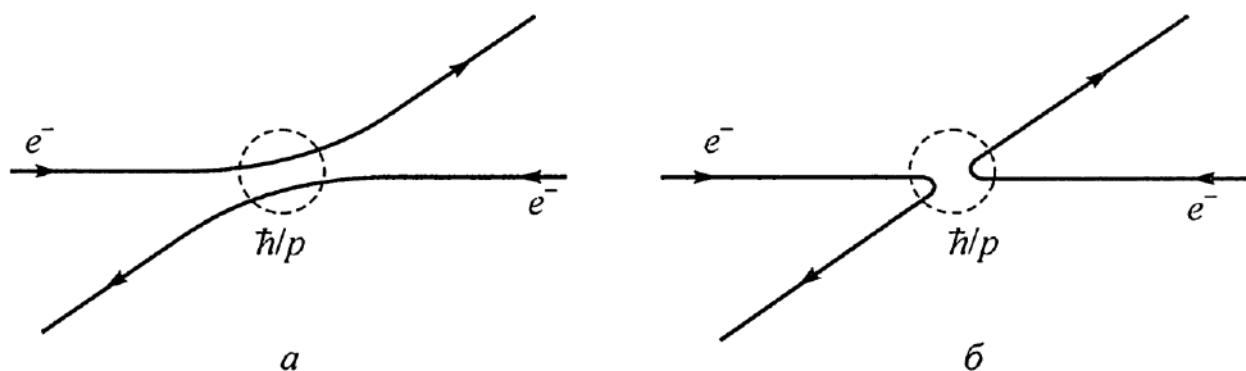


Рис. 14.3. Возможные схемы столкновения двух электронов

различаются на величину много большую неопределенности координаты, задаваемой соотношением Гейзенberга. Но в области размером $\sim \hbar/p$ траекторию частицы в принципе невозможно построить. Вопрос о том, отразилась ли назад первая частица или рассеялась ли на малый угол, не имеет смысла. Обе схемы рассеяния, приведенные на рис. 14.3, абсолютно неразличимы.

В общем случае, пронумеровав электроны в определенный момент времени, мы в другой момент времени в принципе не можем указать, где находится электрон №1, №2 и т. д. Таким образом, мы не можем контролировать однотипные микрочастицы по их траекториям и поэтому их следует считать не просто одинаковыми, а тождественными, т. е. принципиально неразличимыми.

Свойство тождественности микрочастиц обуславливает характерные особенности многочастичных систем.

Рассмотрим сначала систему, содержащую две тождественные частицы. Если мы поменяем их местами, то получим не новое состояние системы с совпадающими характеристиками, а *то же самое* физическое состояние. Это утверждение обусловлено тем, что не существует никаких физических способов различить эти состояния системы.

Волновая функция данной системы в определенном состоянии может быть записана в виде $\psi(\xi_1, \xi_2)$, где ξ_1 — совокупность координат и проекции спина (x, y, z, m_s) 1-й частицы, ξ_2 — аналогичные характеристики 2-й частицы. Переставив частицы местами, мы получим систему, описываемую волновой функцией $\psi(\xi_2, \xi_1)$.

Как было указано выше, взаимная перестановка частиц в силу их тождественности приводит к физически неразличимому состоянию данной системы. Согласно лекции 9, физический смысл имеет лишь квадрат модуля волновой функции. Следовательно, неразличимость двух состояний при перестановке частиц должна выражаться тем, что волновая функция может измениться только на фазовый множитель $e^{i\alpha}$, модуль которого равен 1:

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2). \quad (14.5)$$

Повторив перестановку частиц еще раз, мы вернемся к исходному состоянию с волновой функцией $\psi(\xi_1, \xi_2)$. Следовательно, $e^{2i\alpha} = 1$, откуда $e^{i\alpha} = \pm 1$. Отсюда следует важный вывод: системы, состоящие из тождественных частиц, описываются волновыми функциями только с определенной симметрией.

Функция может быть *симметричной*, не меняющейся при перестановке любой пары частиц, или *антисимметричной*, которая при перестановке двух любых частиц меняет только знак.

В ходе разработки квантовой теории было установлено, что два типа перестановочной симметрии волновых функций соответствуют двум типам микрочастиц.

Частицы, которые описываются симметричными волновыми функциями, называются *бозонами*. Частицы, описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются *фермионами*.

Релятивистская квантовая механика установила, что тип частиц однозначно определяется их спином. Частицы, у которых квантовое число спина является полуцелым: $1/2, 3/2, \dots$, являются фермионами. В частности, электроны, протоны и нейтроны имеют спиновое квантовое число $s = 1/2$ и относятся к фермионам.

Частицы с целым или нулевым значением спинового квантового числа s являются бозонами. Представителем бозонов является фотон, у которого квантовое число $s = 1$.

Часто для краткости терминологии говорят вместо «спиновое квантовое число» просто «спин». Тогда фермионы характеризуют полуцелым спином, а бозоны — целым.

Перейдем к анализу систем, состоящих из конечного числа частиц одного типа. Вообще говоря, такие системы описываются единой волновой функцией, которая зависит от координат всех частиц. Решение стационарного уравнения Шредингера для многочастичной системы должно давать волновую функцию стационарного состояния всей системы и энергию этой системы. При этом возникает вопрос о существовании стационарных состояний отдельных частиц системы. В квантовой механике установлено, что если между частицами системы взаимодействие отсутствует, т.е. гамильтониан системы представляется как сумма гамильтонианов отдельных частиц, каждый из которых зависит только от координат соответствующей частицы,

$$\hat{H} = \hat{H}_1(\xi_1) + \hat{H}_2(\xi_2) + \dots,$$

то состояние системы представляются совокупностью стационарных состояний отдельных частиц системы. В этих состояниях каждая частица описывается своей волновой функцией и обладает определенной энергией. Волновая функция системы при этом представляется в виде произведения волновых функций отдельных частиц

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \Psi_1(\xi_1)\Psi_2(\xi_2)\dots,$$

а энергия системы равна сумме энергий стационарных состояний этих частиц:

$$E = E_1 + E_2 + \dots$$

Свойства симметрии системы относительно перестановки входящих в неё тождественных частиц накладывают дополнительные требования на вид волновой функции системы.

Рассмотрим сначала систему, состоящую из двух тождественных невзаимодействующих частиц 1 и 2. Если частицы являются бозонами, то волновые функции их системы должны быть симметричными относительно перестановки частиц. Очевидно, что произведение $\psi(\xi_1)\psi(\xi_2)$ этим свойством не обладает. Вследствие этого волновая функция системы двух бозонов должна быть записана в следующей линейной комбинации произведений:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{p1}(\xi_1)\Psi_{p2}(\xi_2) + \Psi_{p1}(\xi_2)\Psi_{p2}(\xi_1)], \quad (14.6)$$

где p_1 и p_2 — наборы квантовых чисел, определяющих стационарные состояния, в которых находятся частицы системы. Так как полные наборы квантовых чисел однозначно задают стационарное состояние частицы, то величины p_1 и p_2 можно принять за номера стационарных состояний частиц.

Волновая функция системы фермионов должна быть построена из волновых функций отдельных частиц так, чтобы выполнялось свойство ее антисимметричности относительно перестановки частиц. Можно непосредственно убедиться, что антисимметричной волновой функцией системы из двух невзаимодействующих фермионов является следующая линейная комбинация:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{p1}(\xi_1)\Psi_{p2}(\xi_2) - \Psi_{p1}(\xi_2)\Psi_{p2}(\xi_1)]. \quad (14.7)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ в формулах (14.6) и (14.7) возникает вследствие условия нормировки. Нетрудно заметить, что волновую функцию (14.7) можно записать в эквивалентной форме в виде определителя

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{p1}(\xi_1) & \Psi_{p2}(\xi_2) \\ \Psi_{p2}(\xi_1) & \Psi_{p1}(\xi_2) \end{vmatrix}. \quad (14.8)$$

Допустим, что обе частицы находятся в одинаковых состояниях, т. е. обладают одинаковыми наборами квантовых чисел $p_1 = p_2$. Тогда волновая функция для системы из двух тождественных бозонов запишется в виде произведения

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi_{p1}(\xi_1)\Psi_{p2}(\xi_2).$$

Волновая функция системы двух тождественных фермионов (14.8) при том же условии $p_1 = p_2$ равна нулю. Это означает, что в двухчастичной системе фермионов частицы никогда не могут находиться в одинаковых состояниях.

Обобщим полученные результаты на системы из произвольного количества невзаимодействующих частиц. Пусть $\Psi_{P_i}(\xi_i)$ — волновая функция i -й частицы в состоянии P_i (т. е. в стационарном состоянии, определяемом полным набором квантовых чисел P_i). Предположим, что все волновые функции всех частиц в стационарных состояниях нормированы.

Если частицы — бозоны, то волновая функция системы $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ представляется суммой произведений вида $\Psi_{P_1}(\xi_1)\Psi_{P_2}(\xi_2)\dots\Psi_{P_N}(\xi_N)$:

$$\Psi = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum \Psi_{P_1}(\xi_1) \Psi_{P_2}(\xi_2) \dots \Psi_{P_N}(\xi_N). \quad (14.9)$$

Сумма содержит произведения, образованные всевозможными перестановками пар частиц. Числа N_i равны количеству частиц, находящихся в одинаковых состояниях P_i , и подчиняются очевидному соотношению

$$\sum N_i = N.$$

Для системы из N невзаимодействующих фермионов волновая функция может быть записана в виде определителя N -го порядка, аналогичного (14.8) и называемого *определителем Слэттера*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{P_1}(\xi_1) & \Psi_{P_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_1}(\xi_N) \\ \Psi_{P_2}(\xi_1) & \Psi_{P_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{P_N}(\xi_1) & \Psi_{P_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (14.10)$$

Взаимная перестановка любых двух частиц выражается перестановкой двух столбцов определителя. Как известно из линейной алгебры, при этом определитель меняет знак. Также известно, что определитель с двумя одинаковыми строками равен нулю. Отсюда следует, что если две любые частицы системы тождественных фермионов окажутся в одинаковых состояниях, то волновая функция системы частиц (14.9) обратится в нуль. Таким образом, *в системе тождественных фермионов все частицы должны находиться в различных состояниях*. Это важное для квантовой физики утверждение называется *принципом Паули*.

Самосогласованное поле

В процессе развития математического аппарата квантовой механики были развиты различные методы расчета стационарных состояний многоэлектронных атомов. Одним из наиболее распространенных стал метод самосогласованного поля, опирающийся на приближенное рассмотрение стационарных состояний электронов, находящихся в атоме. Каждый электрон рассматривается движущимся в поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Действие $Z - 1$ электронов характеризуется некоторым эффективным полем $U^{(eff)}$, которое приближенно полагается центрально-симметричным. Эти эффективные поля для разных электронов (находящихся в различных состояниях), вообще говоря, имеют различный вид. Вычисляться эти поля должны одновременно, так как все они зависят от состояний всех остальных электронов. Суммирование всех эффективных функций $U^{(eff)}$ называется *самосогласованным полем* атома.

Введение самосогласованного поля позволяет записать стационарные уравнения Шредингера для отдельных электронов атома:

$$\hat{H}_k \psi_k = E_k \psi_k, \quad (14.11)$$

где $k = 1, 2, \dots, Z$ — номер электрона, \hat{H}_k — гамильтониан k -го электрона, ψ_k — волновая функция одноэлектронного стационарного состояния k -го электрона, E_k — энергия этого состояния.

Одноэлектронный гамильтониан \hat{H}_k имеет вид

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_k} + U_k^{(\text{eff})}, \quad (14.12)$$

где Δ_k — оператор Лапласа (14.3), $U_k^{(\text{eff})}$ — эффективное поле для k -го электрона.

Таким образом гамильтониан атома (14.2) разбивается на Z одноэлектронных гамильтонианов (14.12), причем двойная сумма межэлектронного взаимодействия разделяется на Z операторов умножения на энергию эффективного поля $U_k^{(\text{eff})}$.

Следовательно, задача решения сложного уравнения (14.4) свелась к решению системы Z менее сложных уравнений (14.11). Результатом решения уравнений (14.11) являются одноэлектронные волновые функции ψ_k и энергии E_k отдельных электронов в стационарных состояниях, где $k = 1, 2, \dots, Z$.

Выбор одноэлектронного гамильтониана в виде (14.12) приводит к тому, что волновая функция стационарного состояния атома Ψ_A представляется через одноэлектронные волновые функции ψ_k ($k = 1, 2, \dots, Z$) в виде определителя Слэттера (14.10), записанного для Z частиц:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \Psi_{P_1}(\xi_1) & \Psi_{P_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_1}(\xi_Z) \\ \Psi_{P_2}(\xi_1) & \Psi_{P_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_2}(\xi_Z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{P_Z}(\xi_1) & \Psi_{P_Z}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_Z}(\xi_Z) \end{vmatrix}. \quad (14.13)$$

Таким образом удовлетворяется свойство антисимметричности волновой функции системы фермионов относительно перестановок тождественных электронов атома. При этом энергия атома в этом стационарном состоянии равна сумме энергий одноэлектронных состояний:

$$E_A = \sum_{k=1}^Z E_k. \quad (14.14)$$

В предыдущем параграфе указывалось, что подобными свойствами обладают системы невзаимодействующих тождественных фермионов. Именно приближение самосогласованного поля и

представление одноэлектронных гамильтонианов в виде (14.12), содержащем функции эффективного взаимодействия $U_k^{(\text{eff})}$ ($k = 1, 2, \dots, Z$), позволяет получить решение задачи о стационарных состояниях многоэлектронного атома в виде выражений (14.13) и (14.14). При этом энергии одноэлектронных состояний E_k ($k = 1, 2, \dots, Z$) содержат не только кинетическую энергию и потенциальную энергию взаимодействия k -го электрона с атомным ядром, но и энергию взаимодействия с остальными электронами.

Следует учесть, что решение системы уравнений (14.11) со-пряжено со значительными трудностями, так как функции $U_k^{(\text{eff})}$ ($k = 1, 2, \dots, Z$) не определены исходными данными и должны вычисляться в ходе решения.

Выше упоминалось, что в первом приближении самосогласованное поле полагают центрально-симметричным. Иначе говоря, потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле $U^{(\text{eff})}(r)$ зависит только от одной скалярной координаты r — расстояния электрона от центра атомного ядра. Это означает, что каждое одноэлектронное состояние характеризуется определенным значением орбитального квантового числа l . Стационарные состояния отдельного электрона при заданном числе l нумеруются в порядке возрастания их энергии с помощью главного квантового числа n . При этом главное квантовое число пробегает значения $n = l + 1, l + 2, \dots$. Такой порядок нумерации соответствует принятому ранее для стационарных состояний атома водорода (см. (11.17) и (11.18) в лекции 11). При определенных значениях главного и орбитального квантовых чисел электрон может обладать различными значениями магнитного квантового числа $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ и квантового числа проекции спина $m_s = \pm 1/2$. Таким образом, одноэлектронное стационарное состояние характеризуется четырьмя квантовыми числами, аналогично состояниям атома водорода.

Вычисления явного вида одноэлектронных волновых функций и энергий отдельных электронов в их стационарных состояниях выполняются приближенными методами квантовой механики. Как правило, эти методы используют последовательные приближения. В качестве нулевого приближения можно выбрать водородоподобные функции, описанные в лекции 11. Приближенное решение, полученное на определенной итерации, служит для уточнения вида оператора Гамильтона и соответствующих ему собственных волновых функций.

На приближении самосогласованного поля базируется метод, разработанный Д.Р. Хартри (1897–1958) и В.А. Фоком (1898–1974). Методом Хартри–Фока рассчитаны одноэлектронные функции для основных состояний атомов всех химических элементов, а также для многих возбужденных состояний атомов и ионов. Особенностью

метода является то, что решения проводятся численно и полученные функции представляются в виде таблиц чисел.

Кроме того, широко используются различные аналитические аппроксимации одноэлектронных функций (см. дополнение 14.1). Представление стационарного состояния атома совокупностью одноэлектронных функций является приближенной математической моделью многоэлектронного атома. Однако с помощью этого подхода оказывается возможным вычислять значения измеряемых физических величин, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными.

Электронные слои и оболочки

Рассмотрим многоэлектронный атом в пренебрежении спинорбитальным взаимодействием электронов. Представим стационарное состояние атома совокупностью одноэлектронных волновых функций, согласно изложенному в предыдущем параграфе. Каждое одноэлектронное состояние характеризуется четырьмя квантовыми числами n , l , m и m_S .

Результаты расчетов методом Хартри–Фока показывают, что в данном приближении энергия одноэлектронного состояния зависит от квантовых чисел n и l , причем более резко изменяется при изменении главного квантового числа n .

Введем определения, которые позволяют в рамках модели самосогласованного поля классифицировать электроны в многоэлектронном атоме по основным физическим характеристикам. Набор состояний (электронов) с фиксированными квантовыми числами n и l называется *электронной оболочкой*. Можно сказать, что понятие электронной оболочки базируется на величине энергии электрона, а не на геометрических параметрах. Оболочки обозначаются символом, на первом месте которого записывается значение главного квантового числа n , а на втором месте указывается символ s , p , d , ..., обозначающий орбитальное квантовое число l . Количество состояний в электронной оболочке определяется диапазонами возможных вариаций квантовых чисел m и m_S и равно $2(2l + 1)$, т.е. не зависит от значения главного квантового числа n (см. табл. 14.1).

Таблица 14.1. Обозначения электронных оболочек и количество стационарных состояний в них

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4
Символ электронной оболочки	s	p	d	f	g
Количество стационарных состояний в электронной оболочке	2	6	10	14	18

Набор состояний с фиксированным главным квантовым числом n называется **электронным слоем**. Исторически сложилось обозначение заглавными латинскими буквами в алфавитном порядке, начиная с буквы К (см. табл. 14.2).

Таблица 14.2. Обозначения электронных слоев и количество стационарных состояний в них

Главное квантовое число	1	2	3	4	5	6	7
Символ электронного слоя	K	L	M	N	O	P	Q
Число состояний в слое	2	8	18	32	50	72	98

Очевидно, что электронный K-слой содержит единственную электронную оболочку $1s$. Электронный L-слой состоит из двух электронных оболочек: $2s$ и $2p$, третий электронный слой (M-слой) имеет 3 оболочки ($3s$, $3p$, $3d$) и т. д.

Распределение электронов атома по электронным оболочкам (т. е. по состояниям с различными квантовыми числами n и l) называется **электронной конфигурацией**.

Так как энергия одноэлектронного состояния в данном приближении зависит только от квантовых чисел n и l , то задание электронной конфигурации полностью определяет энергию атома E_A . Выражение (14.14) в приближении электронных конфигураций можно переписать в следующем виде:

$$E_A = \sum q_{nl} E_{nl}. \quad (14.15)$$

Здесь коэффициент q_{nl} равен количеству электронов, находящихся в оболочке nl . Величины E_{nl} представляют собой энергию одноэлектронных состояний, которые в сумме (14.14) обозначались как E_k . Суммирование в (14.15) проводится по всем оболочкам, содержащим электроны.

Рассмотрим несколько примеров электронных оболочек в атомах.

1. Оболочка $1s$ ($n = 1$, $l = 0$). Данная оболочка содержит два одноэлектронных состояния со следующими квантовыми числами: $m = 0$, $m_S = 1/2$ и $m = 0$, $m_S = -1/2$.

2. Оболочка $2s$ ($n = 2$, $l = 0$) также содержит 2 состояния, отличающиеся квантовыми числами $m = 0$, $m_S = 1/2$ и $m = 0$, $m_S = -1/2$. Очевидно, что любая s -оболочка содержит два одноэлектронных состояния.

3. Оболочка $2p$ ($n = 2$, $l = 1$) содержит 6 состояний с квантовыми числами: $m = -1, 0, 1$ и $m_S = \pm 1/2$. Нетрудно убедиться, что любая p -оболочка содержит шесть одноэлектронных состояний.

Так как электронная оболочка с орбитальным числом l содержит $2(2l + 1)$ состояний, то количество состояний в электронном слое с определенным значением номера n равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2 \frac{1 + 2(n - 1) + 1}{2} n = 2n^2. \quad (14.16)$$

Согласно принципу Паули в одноэлектронных состояниях не может быть более одного электрона. Следовательно, существуют заполненные и пустые одноэлектронные состояния. В основном состоянии атома заполненными должны быть одноэлектронные состояния с наименьшей энергией.

Таким образом, электронные конфигурации многоэлектронного атома определяются принципом Паули и величиной энергии атома в стационарном состоянии.