

Государственный университет «Дубна»
Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра Ядерной физики

Специальный семинар по физике ядра и ядерным реакциям

В.В.Самарин

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

Вопросы 8, 9,10.

2016

Вопрос 8. Квантовые системы тождественных частиц.

- Системы тождественных частиц.
- Бозоны и фермионы.
- Принцип Паули .

Глава VI

ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ

§ 45. Принцип неразличимости одинаковых частиц

В классической механике одинаковые частицы (скажем, электроны), несмотря на тождественность их физических свойств, не теряют все же своей «индивидуальности»: можно представить себе частицы, входящие в состав данной физической системы, в некоторый момент времени «перенумерованными» и в дальнейшем следить за движением каждой из них по своей траектории; тогда в любой момент времени частицы можно будет идентифицировать.

В квантовой же механике положение совершенно меняется. Уже неоднократно указывалось, что, в силу принципа неопределенности, понятие о траектории электрона полностью теряет смысл. Если положение электрона точно известно в настоящий момент времени, то уже в следующий момент его координаты вообще не имеют никакого определенного значения. Поэтому, локализовав электроны и перенумеровав их в некоторый момент времени, мы этим ничего не добьемся для целей их идентификации в дальнейшие моменты времени; локализовав один из электронов в другой момент времени в некоторой точке пространства, мы не сможем указать, какой именно из электронов попал в эту точку.

Таким образом, в квантовой механике принципиально не существует никакой возможности следить в отдельности за каждой из одинаковых частиц и тем самым различать их. Можно сказать, что в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою «индивидуальность». Одинаковость частиц по их физическим свойствам имеет здесь весьма глубокий характер — она приводит к полной неразличимости частиц.

Этот, как говорят, принцип неразличимости одинаковых частиц играет основную роль в квантовой теории систем, состоящих из одинаковых частиц. Начнем с рассмотрения системы, состоящей всего из двух частиц. В силу их тождественности, состояния системы, получающиеся друг из друга просто перестановкой обеих частиц, должны быть физически полностью эквивалентными. Это значит, что в результате такой перестановки волновая функция системы может измениться только на несущественный фазовый множитель. Пусть $\psi(\xi_1, \xi_2)$ — волновая функция системы, причем ξ_1, ξ_2 условно обозначают совокупности трех координат и проекции спина каждой из частиц. Тогда должно быть

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

где α — некоторая вещественная постоянная. В результате повторной перестановки мы вернемся к исходному состоянию, между тем как функция ψ окажется умноженной на $e^{2i\alpha}$. Отсюда следует, что $e^{2i\alpha} = 1$ или $e^{i\alpha} = \pm 1$. Таким образом, $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1)$.

Мы приходим к результату, что имеется всего две возможности — волновая функция либо симметрична (т. е. совершенно не меняется в результате перестановки частиц), либо антисимметрична (т. е. при перестановке меняет знак). Очевидно, что волновые функции всех состояний одной и той же системы должны иметь одинаковую симметрию; в противном случае волновая функция состояния, представляющего собой суперпозицию состояний различной симметрии, была бы ни симметрична, ни антисимметрична.

Этот результат непосредственно обобщается на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. Действительно, в силу одинаковости частиц ясно, что если какая-либо их пара обладает свойством описываться, скажем, симметричными волновыми функциями, то и всякая другая пара таких же частиц будет обладать тем же свойством. Поэтому волновая функция одинаковых частиц должна либо совершенно не меняться при перестановке любой пары частиц (а потому и при всякой вообще взаимной перестановке частиц), либо менять знак при перестановке каждой пары. В первом случае говорят о *симметричной*, а во втором случае — об *антисимметричной* волновой функции.

Свойство описываться либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями зависит от рода частиц. О частицах, описываемых антисимметричными функциями, говорят, как о подчиняющихся статистике Ферми — Дирака или о фермионах, а о частицах, описываемых симметричными функциями, — как подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна или о бозонах¹⁾.

Мы увидим в дальнейшем (§ 87), что из законов релятивистской квантовой механики следует однозначная связь между статистикой, которой подчиняются частицы, и их спином: частицы с полуцелым спином являются фермионами, а частицы с целым спином — бозонами.

Статистика сложных частиц определяется четностью числа входящих в их состав элементарных фермионов. Действительно, перестановка двух одинаковых сложных частиц эквивалентна одновременной перестановке нескольких пар одинаковых элементарных частиц. Перестановка бозонов не изменяет волновой функции вообще, а перестановка фермионов меняет ее знак. Поэтому сложные частицы, содержащие нечетное число элементарных фермионов, подчиняются статистике Ферми, а содержащие четное число их, — статистике Бозе. Этот результат находится, конечно, в согласии с указанным выше общим правилом: сложная частица имеет целый или полуцелый спин в зависимости от того, четно или нечетно число входящих в ее состав частиц с полуцелым спином.

Так, атомные ядра с нечетным атомным весом (т. е. состоящие из нечетного числа протонов и нейтронов) подчиняются статистике Ферми, а с четным весом — статистике Бозе. Для атомов же, содержащих наряду с ядрами также и электроны, статистика определяется, очевидно, четностью или нечетностью суммы атомного веса и атомного номера.

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц, взаимодействием которых друг с другом можно пренебречь. Пусть ψ_1, ψ_2, \dots — волновые функции различных

¹⁾ Эта терминология связана с названием статистик, которыми описывается идеальный газ, состоящий из частиц, соответственно, с антисимметричными или симметричными волновыми функциями. В действительности мы имеем здесь дело не только с различными статистиками, но и по существу с различными механиками. Статистика Ферми была предложена Энрико Ферми для электронов в 1926 г., а ее связь с квантовой механикой была выяснена Дираком (1926). Статистика Бозе была предложена Д. Бозе для световых квантов и обобщена Эйнштейном (1924).

стационарных состояний, в которых может находиться каждая из частиц в отдельности. Состояние системы в целом можно определять перечислением номеров состояний, в которых находятся отдельные частицы. Возникает вопрос о том, каким образом должна быть составлена из функций ψ_1, ψ_2, \dots волновая функция ψ всей системы в целом.

Пусть p_1, p_2, \dots, p_N — номера состояний, в которых находятся отдельные частицы (среди этих номеров могут быть и одинаковые). Для системы бозонов волновая функция $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ выражается суммой произведений вида

$$\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N), \quad (45,1)$$

со всеми возможными перестановками различных индексов p_1, p_2, \dots ; такая сумма обладает, очевидно, требуемым свойством симметрии. Так, для системы из двух частиц, находящихся в различных ($p_1 \neq p_2$) состояниях,

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_1}(\xi_2) \psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (45,2)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ введен для нормировки (все функции ψ_1, ψ_2, \dots взаимно ортогональны и предполагаются нормированными). В общем же случае системы произвольного числа N частиц нормированная волновая функция

$$\psi = \left(\frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N), \quad (45,3)$$

где сумма берется по всем перестановкам различных индексов p_1, p_2, \dots, p_N , а числа N_i указывают, сколько из всех этих индексов имеют одинаковые значения i (при этом $\sum N_i = N$). При интегрировании квадрата $|\psi|^2$ по $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$ обращаются в нуль все члены, за исключением только квадратов модулей каждого из членов суммы¹⁾; поскольку общее число членов в сумме (45,3) равно, очевидно,

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots},$$

то отсюда и получается нормировочный коэффициент в (45,3).

¹⁾ Под интегрированием по $d\xi$ условно подразумевается (здесь и в §§ 46, 47) интегрирование по координатам вместе с суммированием по σ .

Бозоны и фермионы: спин и статистика

В релятивистской квантовой теории сохраняется полная энергия, масса и полное число частиц не сохраняются. Релятивистская теория частиц – это теория с бесконечным числом степеней свободы, подобная теории поля.

Математический аппарат для описания систем с переменным числом частиц – вторичное квантование, в котором независимыми переменными являются числа заполнения различных состояний частицы.

Оператор квантованной волновой функции разлагается по полному набору состояний свободной частицы (плоским волнам) с положительными и отрицательными “частотами”. Ψ -операторы:

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{p}} u(\varepsilon, \mathbf{p}) \exp(-i(\varepsilon t - \mathbf{p}r)) + \hat{b}_{\mathbf{p}}^\dagger u(-\varepsilon, -\mathbf{p}) \exp(i(\varepsilon t - \mathbf{p}r)) \right\} \quad \hat{a}_{\mathbf{p}}^\dagger, \hat{b}_{\mathbf{p}}^\dagger \quad \begin{array}{l} \text{операторы рождения} \\ \text{частиц и античастиц} \end{array}$$

$$\hat{\Psi}^+ = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{p}}^\dagger u^*(\varepsilon, \mathbf{p}) \exp(i(\varepsilon t - \mathbf{p}r)) + \hat{b}_{\mathbf{p}} u^*(-\varepsilon, -\mathbf{p}) \exp(-i(\varepsilon t - \mathbf{p}r)) \right\} \quad \hat{a}_{\mathbf{p}}, \hat{b}_{\mathbf{p}} \quad \begin{array}{l} \text{операторы уничтожения} \\ \text{частиц и античастиц} \\ \text{с импульсами } p \text{ и} \\ \text{энергиями } \varepsilon \end{array}$$

В аппарате вторичного квантования гамильтониан системы частиц \hat{H} получается из гамильтониана одной частицы $\hat{H}^{(1)}$ как интеграл

$$\hat{H} = \int \hat{\Psi}^+ \hat{H}^{(1)} \hat{\Psi} dV$$

¹⁾ Индекс (1) у гамильтониана частицы введен здесь для отличия его от гамильтониана всей системы.

В нерелятивистской теории это приводило к тривиальному результату. При подстановке Ψ -операторов

$$\hat{\Psi} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}} \Psi_{\mathbf{p}}, \quad \hat{\Psi}^+ = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \Psi_{\mathbf{p}}^*, \quad (86,2)$$

вне зависимости от правил коммутации операторов $\hat{a}_{\mathbf{p}}, \hat{a}_{\mathbf{p}}^+$, получалось

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}, \quad (86,3)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ — собственные значения гамильтониана $\hat{H}^{(1)}$, т. е. энергии свободной частицы. Собственные же значения операторных произведений $\hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}$ есть числа заполнения состояний $N_{\mathbf{p}}$; поэтому собственные значения полной энергии системы оказывались равными очевидному выражению $E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}}$.

Аналогичным образом получался тривиальный результат и для полного числа частиц в системе, оператор которого дается интегралом

$$\hat{N} = \int \hat{\Psi}^+ \hat{\Psi} dV. \quad (86,4)$$

При подстановке сюда Ψ -операторов (86,2) получалось

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}, \quad (86,5)$$

так что собственные значения $N = \sum_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}}$.

В релятивистской же теории существование у гамильтониана частицы $\hat{H}^{(1)}$ отрицательных собственных значений меняет ситуацию радикальным образом. Вместо (86,3) получается теперь

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} - \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+. \quad (86,6)$$

Бозоны и фермионы: спин и статистика

§ 87. Связь спина со статистикой

Изложенные в предыдущем параграфе результаты имеют еще и другой важный аспект: мы видели, что естественные физические требования автоматически приводят к тому, что частицы со спином $\frac{1}{2}$ подчиняются статистике Ферми.

Отсюда в свою очередь следует также и общее утверждение: все частицы с полуцелым спином являются фермионами, а частицы с целым спином (в том числе со спином 0) — бозонами ⁸⁾.

Бозоны и фермионы: спин и статистика

В релятивистской же теории существование у гамильтониана частицы $\hat{H}^{(1)}$ отрицательных собственных значений меняет ситуацию радикальным образом. Вместо (86,3) получается теперь

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} - \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+. \quad (86,6)$$

Первая сумма отвечает положительным собственным значениям $\varepsilon_{\mathbf{p}} = +\sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2}$; она имеет такой же вид, как и сумма (86,3). Вторая же сумма отвечает отрицательным собственным значениям, равным $-\varepsilon_{\mathbf{p}}$; отсюда — знак минус

перед этой суммой. Обратный же (по сравнению с первой суммой) порядок множителей $\hat{b}_{\mathbf{p}}$ и $\hat{b}_{\mathbf{p}}^+$ во второй сумме связан с тем, что в Ψ -операторах (85,3) вместе с $\hat{a}_{\mathbf{p}}$ и $\hat{a}_{\mathbf{p}}^+$ фигурируют соответственно $\hat{b}_{\mathbf{p}}^+$ и $\hat{b}_{\mathbf{p}}$. Аналогичным образом для оператора (86,4) (который обозначим теперь через \hat{Q}) получим вместо (86,5)

$$\hat{Q} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+. \quad (86,7)$$

Для определения собственных значений операторов (86,6) и (86,7) необходимо предварительно привести порядок множителей во вторых суммах к стандартному: $\hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}}$; собственные значения именно таких произведений равны числам заполнения. Здесь, однако, становятся существенными правила коммутации, которым удовлетворяют операторы рождения и уничтожения частиц.

Легко видеть, что разумный результат для собственных значений гамильтониана (86,6) получится, лишь если эти операторы удовлетворяют правилам коммутации Ферми:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}}^+ + a_{\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{p}} &= 1, \\ b_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}}^+ + b_{\mathbf{p}}^+ b_{\mathbf{p}} &= 1. \end{aligned} \quad (86,8)$$

Действительно, в таком случае гамильтониан (86,6) принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} (\hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} + \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}} - 1).$$

Установив, таким образом, правила коммутации операторов уничтожения и рождения частиц, обратимся теперь к оператору (86,7). Изменив с помощью (86,8) порядок множителей во второй сумме, получим

$$\hat{Q} = \sum_{\mathbf{p}} (\hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} - \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}} + 1).$$

Собственные значения этого оператора (снова за вычетом несущественной аддитивной постоянной $\sum 1$)

$$Q = \sum_{\mathbf{p}} (N_{\mathbf{p}} - \bar{N}_{\mathbf{p}}), \quad (86,10)$$

т. е. равны разностям полных чисел частиц и античастиц.

Этот результат очень важен. Оператор \hat{Q} отвечает той величине (84,2), закон сохранения которой выражается уравнением непрерывности (84,1). Мы видим теперь, что этот закон не требует сохранения числа частиц и числа античастиц по отдельности или же их суммы. Должна сохраняться лишь разность этих чисел. Другими словами, в процессах различных взаимодействий могут возникать и исчезать пары «частица — античастица»¹⁾. Разумеется, все такие процессы должны происходить с соблюдением законов сохранения энергии и импульса всей системы взаимодействующих частиц. В частности, исчезновение пары при столкновении частицы с античастицей должно сопровождаться появлением каких-то других частиц, обеспечивающих сохранение энергии и импульса; таковыми могут быть фотоны, — в таком случае говорят об *аннигиляции* пары.

Если частица электрически заряжена, то ее античастица должна иметь заряд противоположного знака: если бы та и другая имели одинаковые заряды, то возникновение или уничтожение их пары противоречило бы строгому закону природы — сохранению полного электрического заряда.

Величину Q иногда называют *зарядом поля* данных частиц. Для электрически заряженных частиц Q определяет полный заряд системы (измеренный в единицах элементарного заряда e). Подчеркнем, однако, что частицы и античастицы могут быть и электрически нейтральными¹⁾.

Принцип Паули

Для системы фермионов волновая функция ψ есть антисимметричная комбинация произведений (45,1). Так, для системы из двух частиц имеем

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2) \psi_{p_2}(\xi_1)]. \quad (45,4)$$

В общем же случае N частиц волновая функция системы записывается в виде определителя

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (45,5)$$

Перестановке двух частиц соответствует здесь перестановка двух столбцов определителя, в результате чего последний меняет знак.

Из выражения (45,5) следует важный результат. Если среди номеров p_1, p_2, \dots есть два одинаковых, то две строки определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится тождественно в нуль. Он будет отличным от нуля только в тех случаях, когда все номера p_1, p_2, \dots различны. Таким образом, в системе одинаковых фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две (или более) частицы. Это — так называемый *принцип Паули*; он был установлен *Вольфгангом Паули* в 1925 г.

Возбужденные состояния простой двухэлектронной системы со спинами S=1 и S=0

$$\text{norm}(n) := \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}}$$

$$f_0(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(0, x) \cdot \text{norm}(0)$$

$$f_1(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(1, x) \cdot \text{norm}(1)$$

$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_s(x, y)|)^2 dx dy$$

$$A = 2 \quad f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{sn}(x, y)|)^2 dx dy \quad A = 1$$

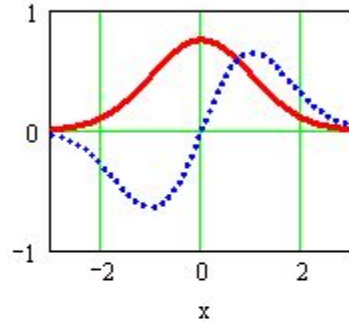
$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_a(x, y)|)^2 dx dy$$

$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$

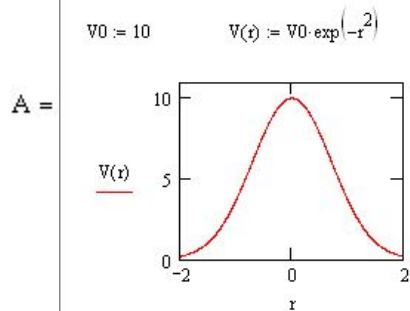
$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{an}(x, y)|)^2 dx dy$$

Первое правило Хунда:
Наименьшей энергией
обладает терм с
наибольшим возможным
значением S

$f_0(x)$
—
 $f_1(x)$
.....



“отталкивание”
электронов



$$V_a := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_a(x, y) dx dy$$

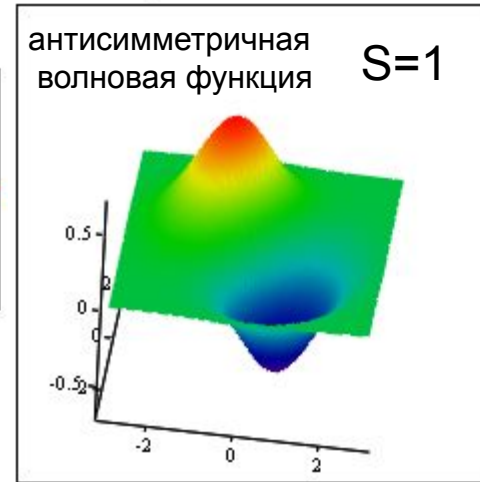
$$V_a = 1.925$$

$$V_s := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_s(x, y) dx dy$$

$$V_s = 2.887$$

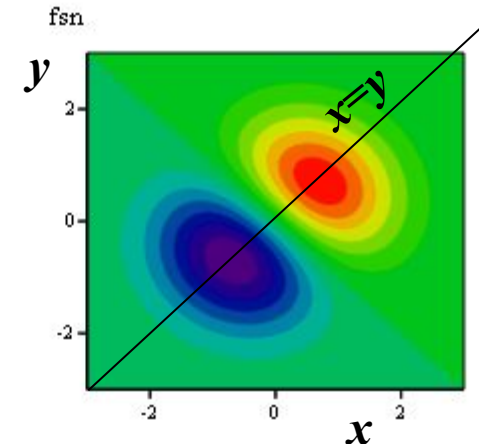
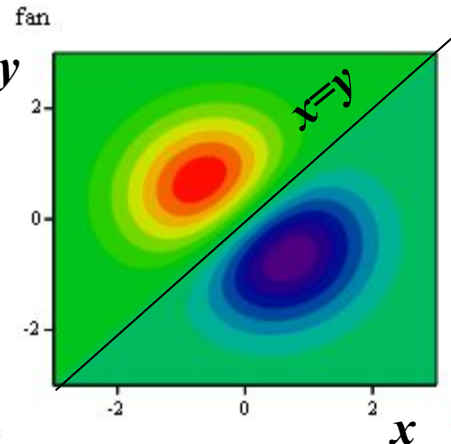
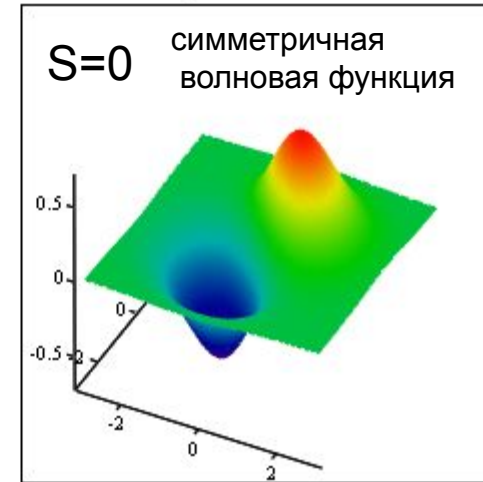
$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$



$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$



f_{an} энергия отталкивания меньше у состояния с S=1, в котором электроны находятся в среднем дальше друг от друга, чем при S=0

Возбужденные состояния простой двухэлектронной системы со спинами S=1 и S=0

$$\text{norm}(n) := \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}}$$

$$f_0(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(0, x) \cdot \text{norm}(0)$$

$$f_1(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(1, x) \cdot \text{norm}(1)$$

$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_s(x, y)|)^2 dx dy$$

$$A = 2 \quad f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{sn}(x, y)|)^2 dx dy \quad A = 1$$

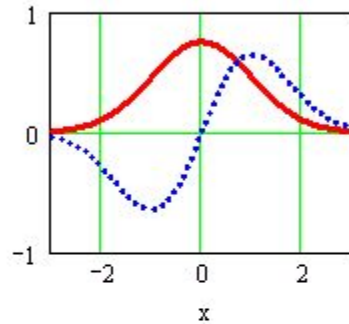
$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_a(x, y)|)^2 dx dy$$

$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$

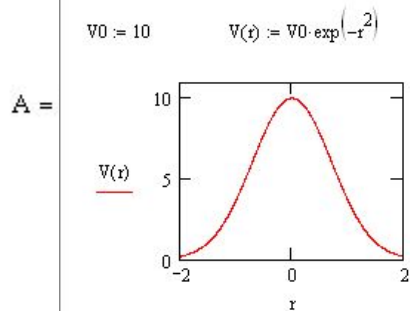
$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{an}(x, y)|)^2 dx dy$$

Первое правило Хунда:
Наименьшей энергией
обладает терм с
наибольшим возможным
значением S

$f_0(x)$
—
 $f_1(x)$
.....



“отталкивание”
электронов



$$V_a := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_a(x, y) dx dy$$

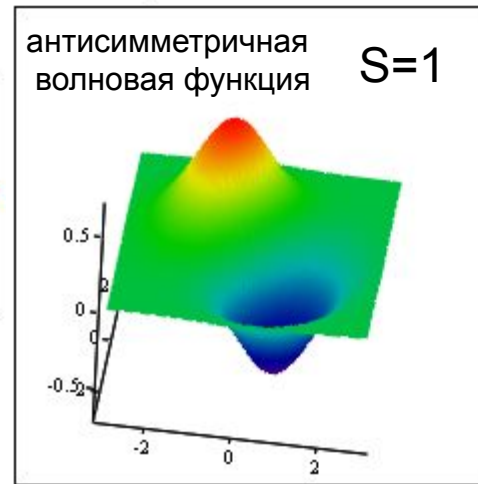
$$V_a = 1.925$$

$$V_s := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_s(x, y) dx dy$$

$$V_s = 2.887$$

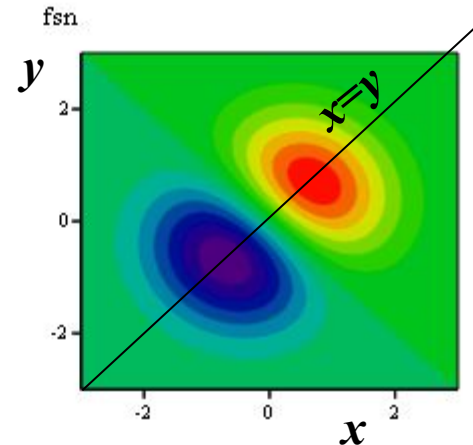
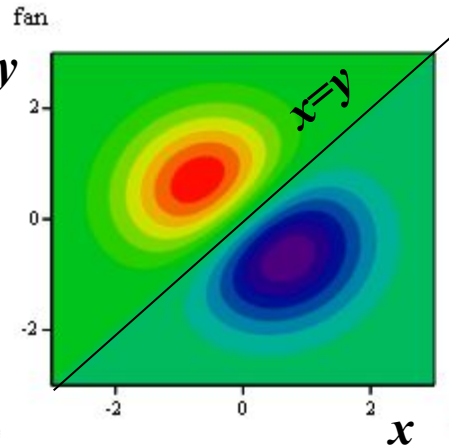
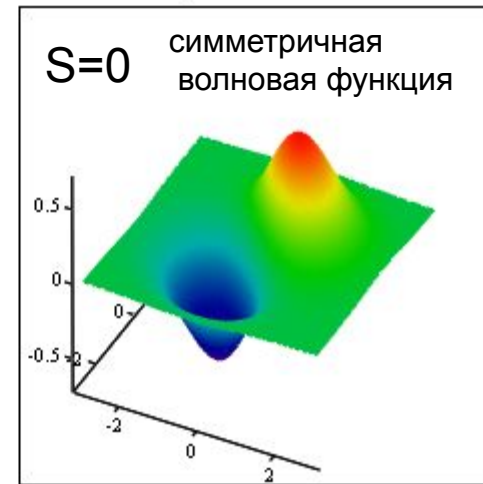
$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$



$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$



f_{an} энергия отталкивания меньше у состояния с S=1, в котором электроны находятся в среднем дальше друг от друга, чем при S=0

Вопрос 9. Многоэлектронные атомы.

- Многоэлектронный атом.
- Приближение самосогласованного поля. Электронная конфигурация.
- Терм. Тонкая структура терма.
- Приближение LS связи.
- Приближение jj-связи.

Характеристическое рентгеновское излучение

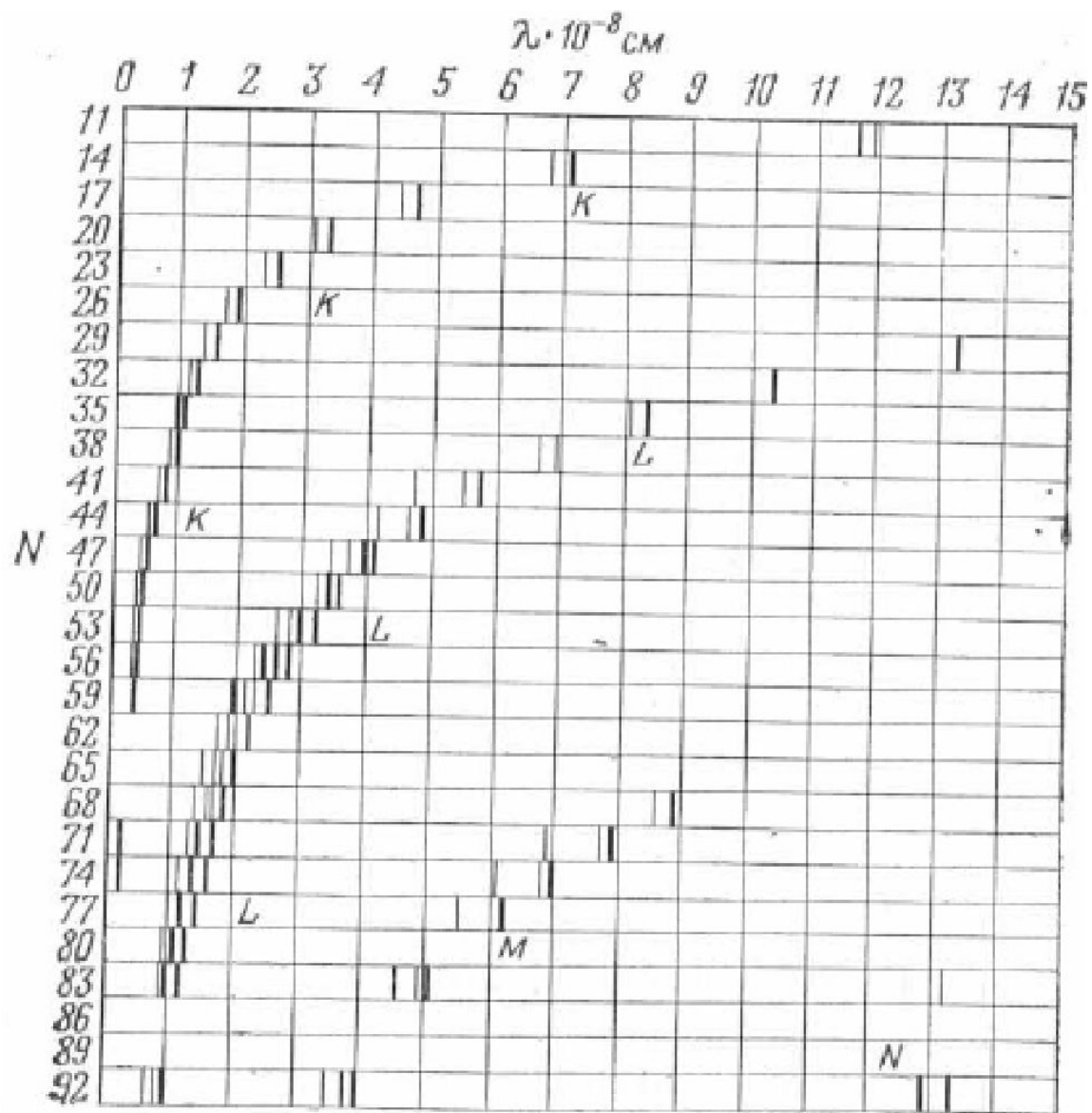
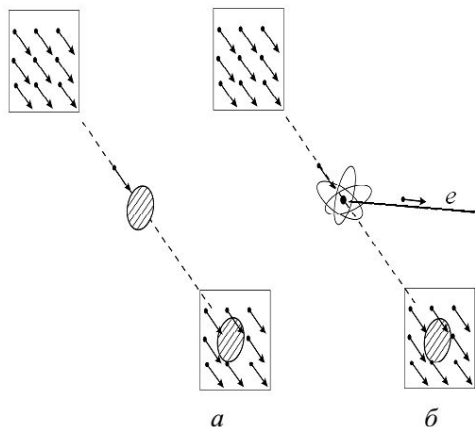


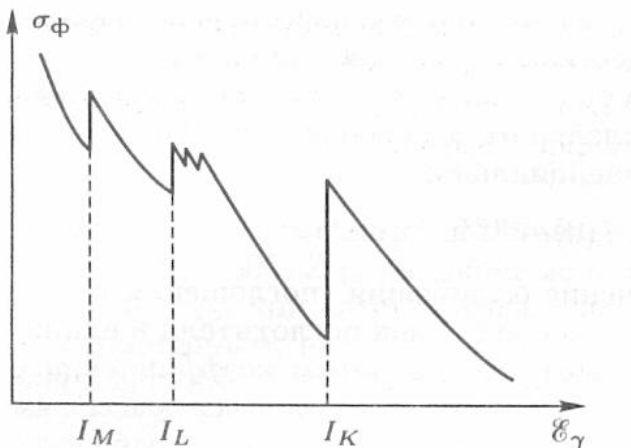
Рис. 3.2. Длины волн характеристического рентгеновского излучения атомов с порядковым номером N [21]

Фотоэффект на атоме (фотоионизация)

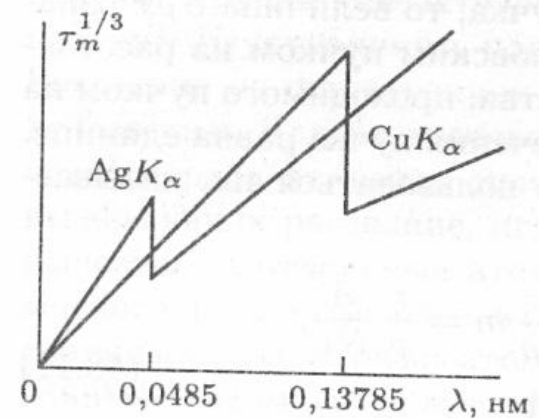


Схематичное изображение атомного фотоэффекта (б) и определение эффективного сечения фотоэффекта σ (а).

Сечение σ определяется как отношение числа рассеянных (в других процессах – поглощенных) в единицу времени фотонов к плотности потока фотонов (числу фотонов, проходящих в единицу времени через единицу площади).

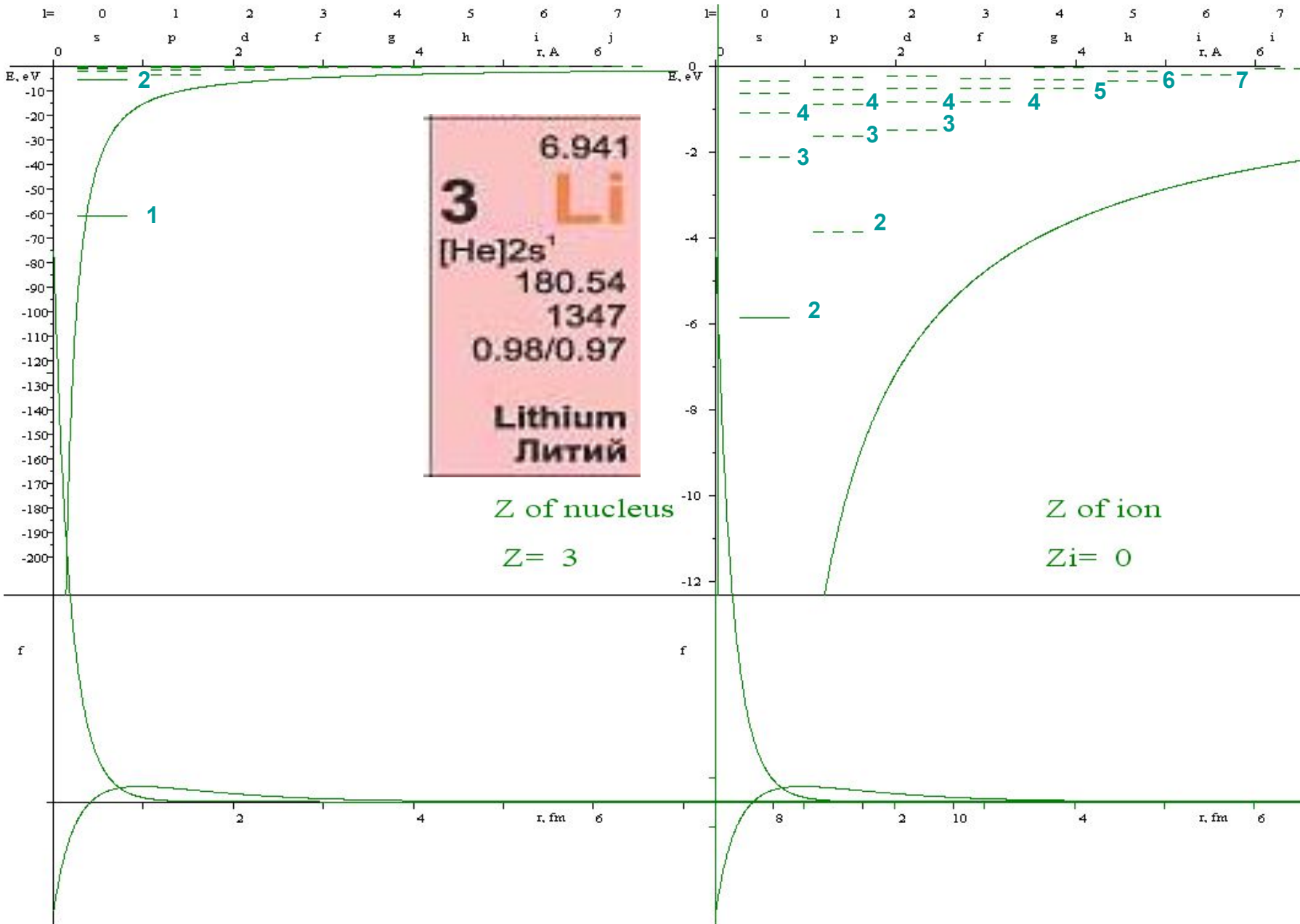


Схематичный график эффективного сечения фотоэффекта в зависимости от энергии γ -кванта



Схематичный график массового коэффициента поглощения для серебра и меди в зависимости от длины волны рентгеновского излучения

Ст. Анализ свойств и оболочечной структуры атомов тяжелых и сверхтяжелых элементов. 1 шаг процедуры ССП для атома лития $\text{Li } 1s^2 2s^1$



Приближение самосогласованного поля (ССП) – метод Хартри

здесь будут коротко описаны два метода расчетов. Первый метод используется в модели самосогласованного поля (ССП) и в вариационной технике. Второй метод использует подход (гл. 4), основанный на теории возмущений. Запишем уравнение Шредингера в форме

$$H\Psi = E\Psi,$$

где Ψ зависит от координат нескольких электронов, а оператор Гамильтона H имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + U, \quad \text{где } U = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Если удалить электрон i из многоэлектронного атома, его потенциальная энергия U_i выражается как

$$U_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}},$$

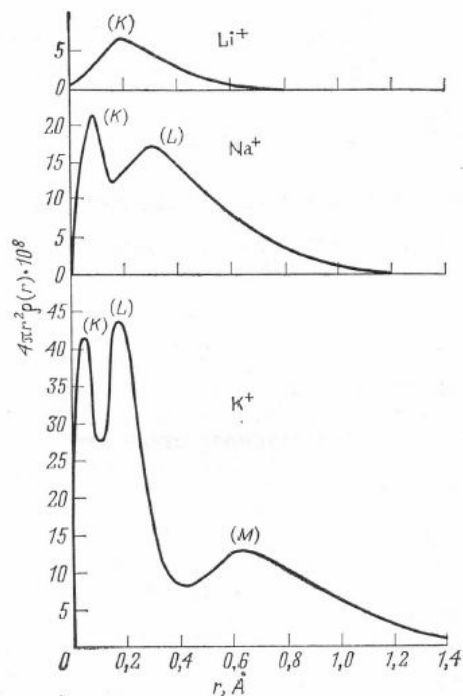
где r_i — расстояние между ядром и i -м электроном, а r_{ij} — расстояние между i -м и j -м электронами. Второй член, представляющий взаимодействие электронов, приводит к тому, что в данном случае в уравнении Шредингера нельзя разделить переменные. Выход из этой ситуации, чрезвычайно важный для квантовой химии, состоит в том, что переходят к уравнению Шредингера с «настоящим» оператором Гамильтона, который включает указанное выше выражение U_i , но, несмотря на это, используют произведения одноэлектронных функций (*модель независимых частиц*). Тогда в виде решений получают функции, которые снова можно интерпретировать как атомные орбитали. В упрощенной форме эти орбитали содержат наряду с зарядом ядра константу экранирования, которая рассчитывается для разных атомов по простым правилам (*слейтеровские орбитали*) (см. ниже).

Ниже коротко рассмотрен ход такого расчета. Мы отрываем один электрон из n -электронной системы и для этого электрона решаем уравнение Шредингера со средним потенциалом, создаваемым другими электронами. Мы не знаем его точно, поэтому сначала применяем для

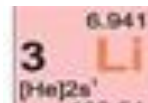
его расчета одноэлектронные функции состояния. При этом для отдельного электрона получается функция состояния в первом приближении. Эту функцию для электрона 1 вместе с другими уже использованными $n - 2$

функциями применяют для расчета нового, «улучшенного» потенциального поля. С этим последним далее решают уравнение Шредингера для другого отдельного электрона 2. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет получен полный набор из n «улучшенных» функ-

ций. Затем снова начинают всю процедуру сначала, пока не будет получен аналогичный набор. И это повторяется до тех пор, пока новый набор функций уже не будет более отличаться от предыдущего на сколько-нибудь заметную величину. Этот случай называют *самосогласованием*, [а итерационный метод — методом *самосогласованного поля* (методом ССП)]. В этом методе мы можем сохранить классификацию орбиталей на s , p и d и т. д. в предположении, что потенциал ССП сделан сферически симметричным путем усреднения. Естественно, что такой подход также является приближением, требующим, смотря по обстоятельствам, критической оценки. Например, он ближе к истине в случае тяжелых атомов, так как вследствие больших зарядов ядер на поле отдельного электрона при усреднении приходится меньший вес. На рис. 2 показаны радиальные функции плотности, полученные методом ССП по Хартри.



$\text{Li}^+ 1s^2$



$\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6$



$\text{K}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



Рис. 2. Радиальная плотность в зависимости от r для Na^+ , K^+ .

См. файл атом_ССП.pdf

Приближение самосогласованного поля (ССП) – метод Хартри

Выведем качественно выражение для потенциала в уравнении Шредингера для одного электрона в методе ССП. Предположим, что электрон 1 временно находится в точке P на расстоянии r_1 от ядра (рис. 3). Рассмотрим электронное облако ψ_2^2 электрона 2. Оно создает в небольшом элементе объема $d\tau_2$ на расстоянии r_{12} от точки P заряд величины

$$\rho_2 \cdot d\tau = -e\psi_2^2 d\tau;$$

потенциальная энергия по отношению к заряду $-e$ в точке P равна

$$\frac{e^2 \psi_2^2}{r_{12}} d\tau.$$

Вклад электронного облака ψ_2^2 в потенциальную энергию получают интегрированием по всему объему

$$e^2 \int \frac{\psi_2^2}{r_{12}} d\tau.$$

Далее суммируют все $n - 1$ вклады этого рода:

$$e^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \int \frac{\psi_i^2}{r_{ij}} d\tau,$$

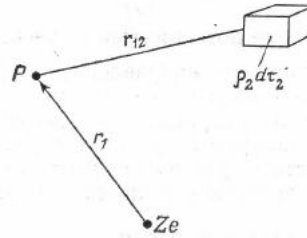
складывают с потенциальной энергией ядра $-\frac{Ze^2}{r}$ и усредняют по всем направлениям. Таким образом, получают исходное выражение для потенциала в методе ССП.

Метод ССП сопряжен с трудоемкими вычислениями, которые чрезмерно возрастают с увеличением n , однако эти трудности можно будет преодолеть с совершенствованием вычислительной техники (см. разд. 5.4).

3.1. Слейтеровские функции

Слейтеру удалось показать, что построенные по простым рецептам и приведенные ниже волновые функции очень хорошо аппроксимируют численные значения, полученные для одного атома методом ССП. В табл. 4 c обозначает эффективный заряд ядра, называемый также орбитальной экспонентой $c = Z' = Z_{эфф} = Z - \sigma$; σ — постоянная экранирования, а N — постоянная нормировки.

Неизвестные σ или c определяют по правилам Слейтера.



Слейтеровские функции $\psi(nl)$ и постоянные нормировки N_{nl}

$\psi(1s) = N_{1s} e^{-cr}$	$N_{1s} = \left(\frac{c^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(2s) = N_{2s} r e^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{2s} = \left(\frac{c^5}{96 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3s) = N_{3s} r^2 e^{-\frac{cr}{3}}$	
$\psi(2px) = N_{2px} x e^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{2px} = \left(\frac{2c^7}{5 \cdot 3^3 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3px) = N_{3px} x r e^{-\frac{cr}{3}}$	$N_{3px} = \left(\frac{c^9}{32 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3d_{xy}) = N_{3d_{xy}} 2xy e^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{3d_{xy}} = \left(\frac{2c^7}{5 \cdot 3^3 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3d_{x^2-y^2}) = N_{3d_{x^2-y^2}} (x^2 - y^2) e^{-\frac{cr}{3}}$	$N_{3d_{x^2-y^2}} = \left(\frac{c^7}{2 \cdot 3^3 \cdot \pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3d_z^2) = N_{3d_z^2} \frac{3z^2 - r^2}{\sqrt{3}} e^{-\frac{cr}{3}}$	

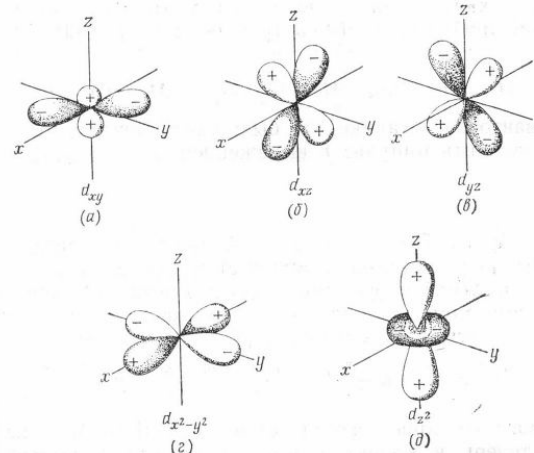


Рис. 15. Симметрия d -функций.

а. Подразделение электронов на следующие группы:

- 1s
- 2s, 2p
- 3s, 3p
- 3d
- 4s, 4p
- 4d
- 4f
- 5s, 5p

б. Для данного электрона σ состоит из следующих вкладов:

- 1) электроны внешних оболочек, расположенных дальше от ядра, чем оболочка рассматриваемого электрона, не дают вклада;
- 2) для каждого электрона в той же группе, что и рассматриваемый электрон, устанавливается вклад 0,35 (за исключением 1s-группы, где он равен 0,3);
- 3) ближайшая внутренняя оболочка: каждый электрон дает вклад 0,85 (если рассматриваемый электрон принадлежит к s - или p -группе) или 1,00 (если рассматриваемый электрон принадлежит к d - или f -группе);
- 4) следующие внутренние оболочки: все электроны дают вклад 1,00.

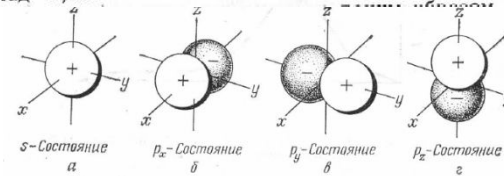
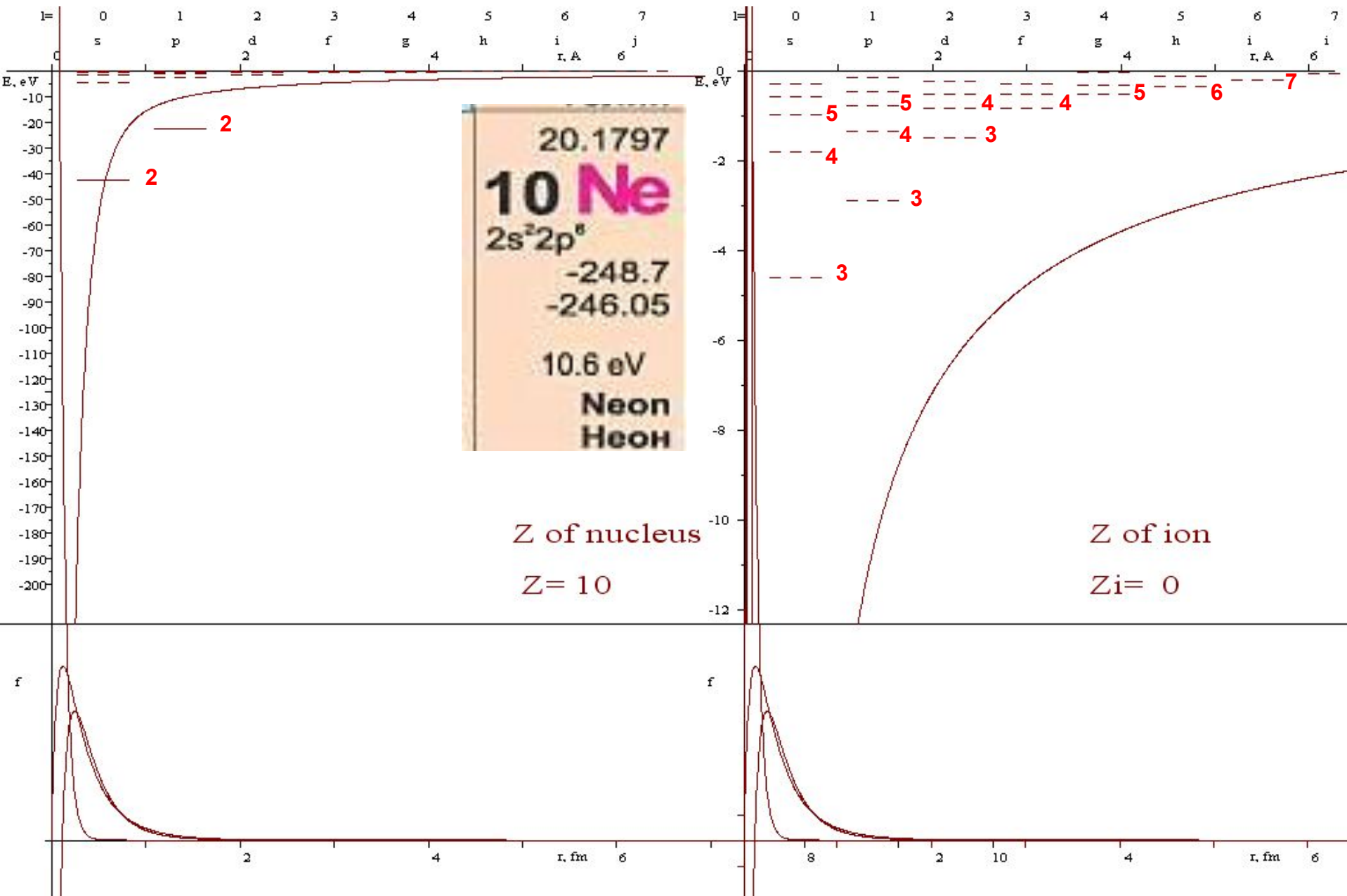


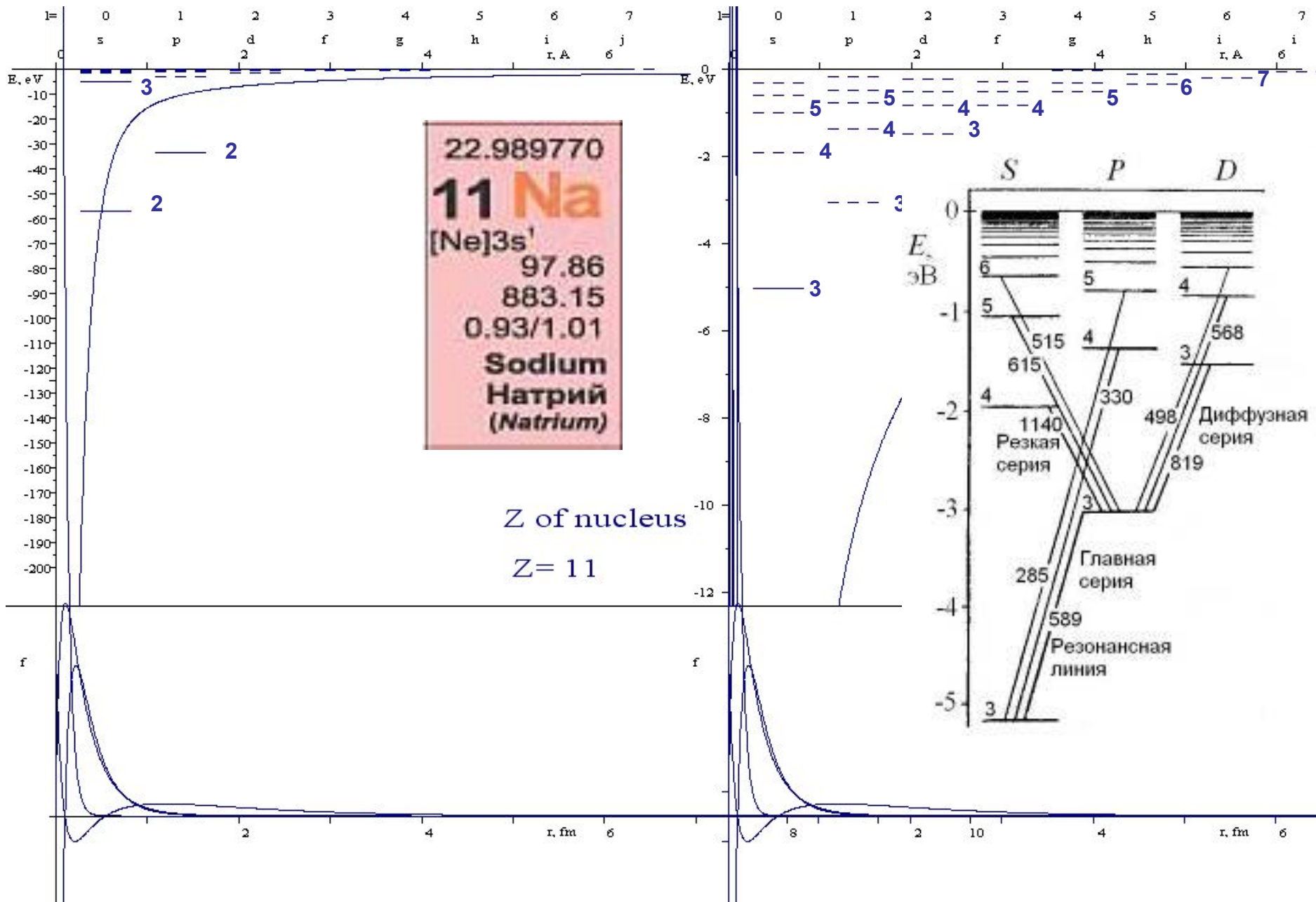
Рис. 14. Симметрия s - и p -функций.

В заключение этой главы следует указать на серьезные недоразумения по поводу распределения заряда в многоэлектронных атомах, которые часто обнаруживаются у студентов. Рассмотрим в качестве примера атом N с тремя $2p$ -электронами (p_x, p_y и p_z). Не следует путать симметрию этих орбиталей с симметрией распределения заряда. Последняя характеризуется суммой $\psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2$, которая равна $\cos^2\varphi \sin^2\vartheta + \sin^2\varphi \sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta = 1$. Эта сумма не зависит от ϑ и φ , поэтому можно сделать вывод о сферически симметричном распределении заряда. Это справедливо по отношению ко всем атомам с симметрично заполненными оболочками.

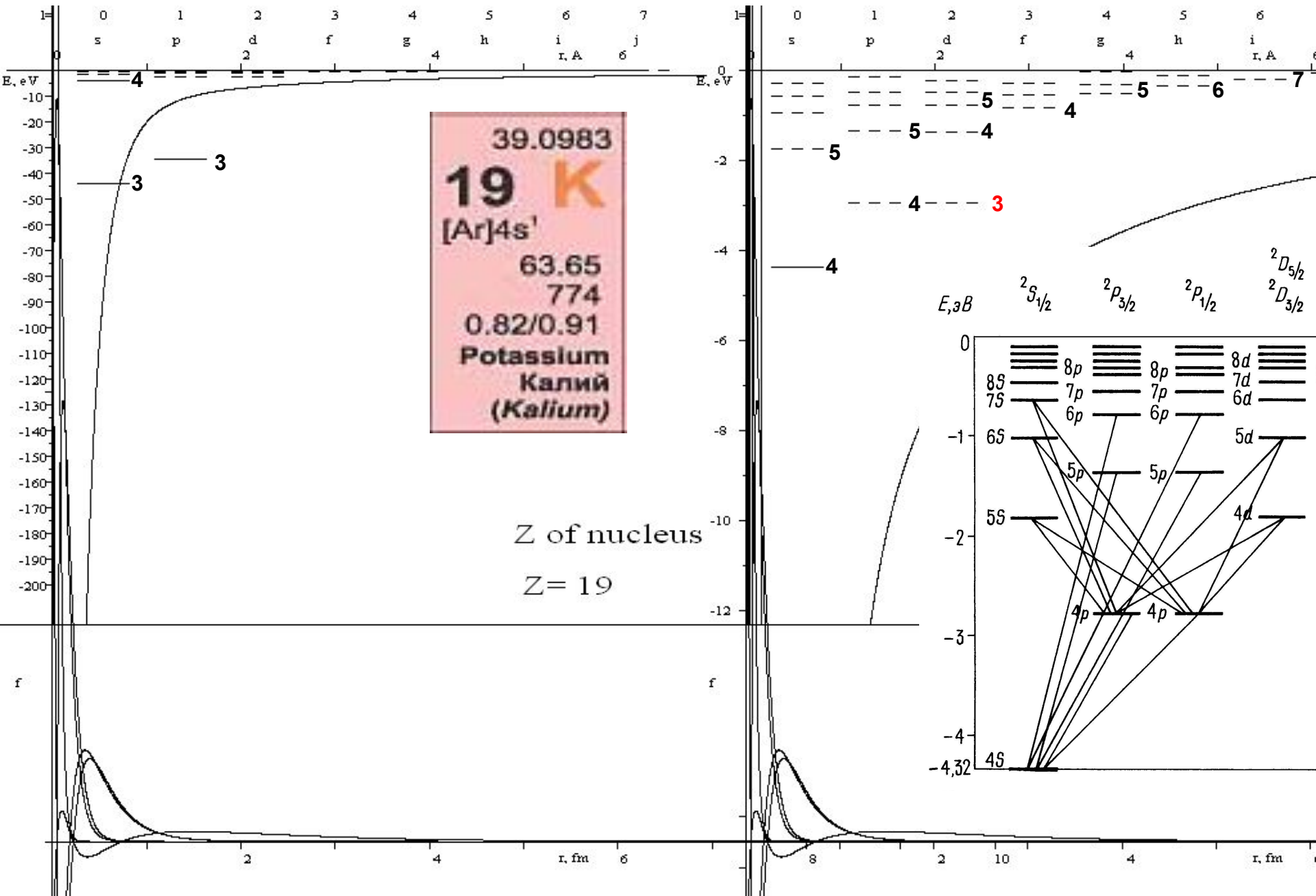
1 шаг процедуры ССП для атома неона Ne $1s^2 2s^2 2p^6$



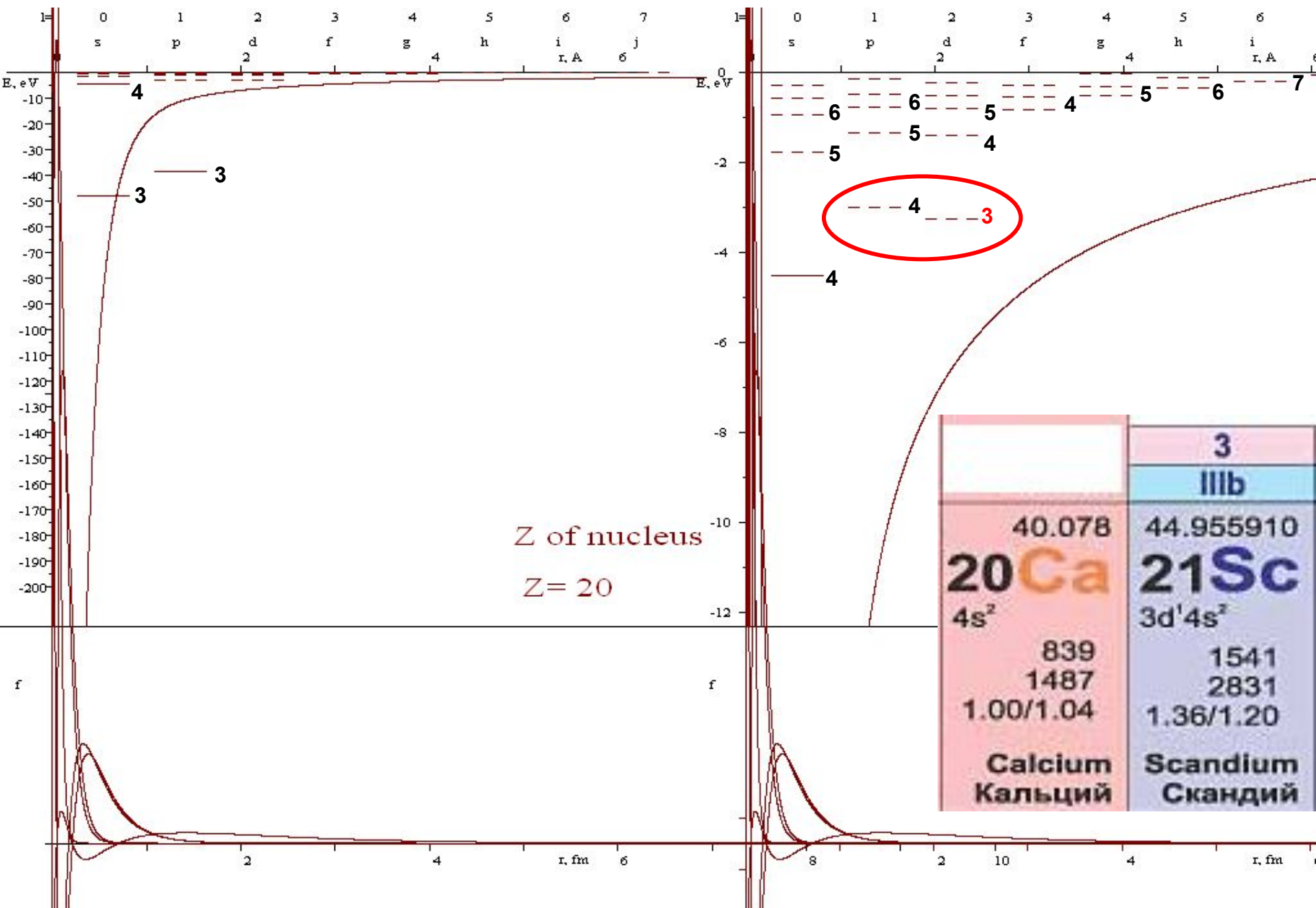
1 шаг процедуры ССП для атома натрия Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



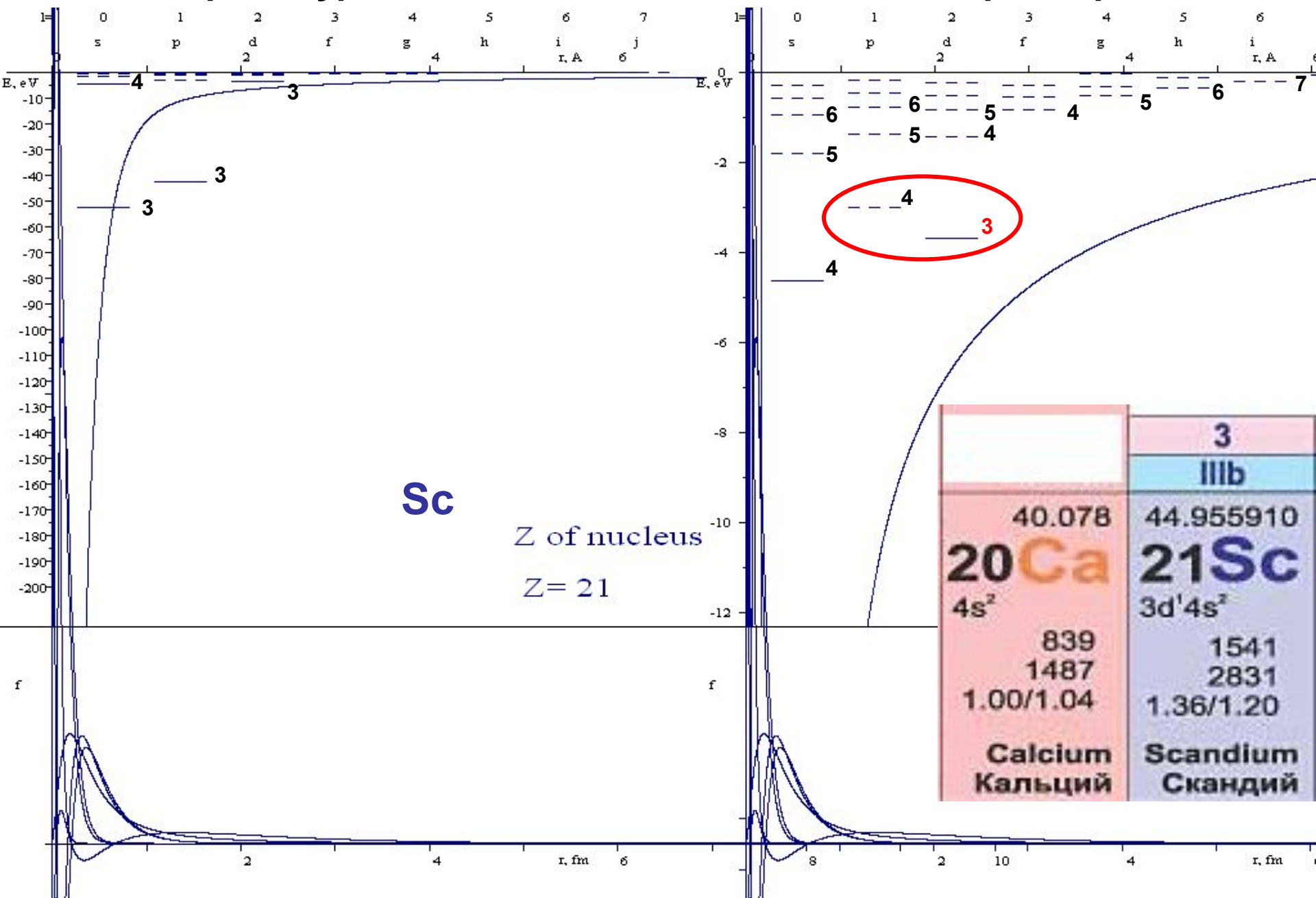
1 шаг процедуры ССП для атома калия $K 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$



1 шаг процедуры ССП для атома кальция Ca $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$



1 шаг процедуры ССП для атома калия $Sc\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$



Многоэлектронный атом. Электронная конфигурация

Современная периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Group 1	2	13	14	15	16	17	18
Ia	Ia	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.00794							2 He 4.002602
2 Li 6.941 Be 9.012182							
3 Na 22.989770 Mg 24.3050							
4 K 39.0983 Ca 40.078							
5 Rb 85.4678 Sr 87.62							
6 Cs 132.90545 Ba 137.327							
7 Fr (223) Ra (226)							
8 Sc 44.955910 Ti 47.887							
9 V 50.9415 Cr 51.9961							
10 Mn 54.938046 Fe 55.845							
11 Ni 58.933200 Cu 63.546							
12 Zn 65.39 Ga 69.723							
13 Al 26.981538 Si 28.0855							
14 Ge 72.61 As 74.92160							
15 Se 78.96 Br 79.904							
16 Kr 83.80 Rb 85.4678							
17 Br 79.904 Kr 83.80							
18 Kr 83.80 Rb 85.4678							
19 K 39.0983 Ca 40.078							
20 Sc 44.955910 Ti 47.887							
21 V 50.9415 Cr 51.9961							
22 Mn 54.938046 Fe 55.845							
23 Ni 58.933200 Cu 63.546							
24 Zn 65.39 Ga 69.723							
25 Ge 72.61 As 74.92160							
26 Se 78.96 Br 79.904							
27 Kr 83.80 Rb 85.4678							
28 Br 79.904 Kr 83.80							
29 Kr 83.80 Rb 85.4678							
30 Kr 83.80 Rb 85.4678							
31 Kr 83.80 Rb 85.4678							
32 Kr 83.80 Rb 85.4678							
33 Kr 83.80 Rb 85.4678							
34 Kr 83.80 Rb 85.4678							
35 Kr 83.80 Rb 85.4678							
36 Kr 83.80 Rb 85.4678							
37 Kr 83.80 Rb 85.4678							
38 Kr 83.80 Rb 85.4678							
39 Kr 83.80 Rb 85.4678							
40 Kr 83.80 Rb 85.4678							
41 Kr 83.80 Rb 85.4678							
42 Kr 83.80 Rb 85.4678							
43 Kr 83.80 Rb 85.4678							
44 Kr 83.80 Rb 85.4678							
45 Kr 83.80 Rb 85.4678							
46 Kr 83.80 Rb 85.4678							
47 Kr 83.80 Rb 85.4678							
48 Kr 83.80 Rb 85.4678							
49 Kr 83.80 Rb 85.4678							
50 Kr 83.80 Rb 85.4678							
51 Kr 83.80 Rb 85.4678							
52 Kr 83.80 Rb 85.4678							
53 Kr 83.80 Rb 85.4678							
54 Kr 83.80 Rb 85.4678							
55 Kr 83.80 Rb 85.4678							
56 Kr 83.80 Rb 85.4678							
57 Kr 83.80 Rb 85.4678							
58 Kr 83.80 Rb 85.4678							
59 Kr 83.80 Rb 85.4678							
60 Kr 83.80 Rb 85.4678							
61 Kr 83.80 Rb 85.4678							
62 Kr 83.80 Rb 85.4678							
63 Kr 83.80 Rb 85.4678							
64 Kr 83.80 Rb 85.4678							
65 Kr 83.80 Rb 85.4678							
66 Kr 83.80 Rb 85.4678							
67 Kr 83.80 Rb 85.4678							
68 Kr 83.80 Rb 85.4678							
69 Kr 83.80 Rb 85.4678							
70 Kr 83.80 Rb 85.4678							
71 Kr 83.80 Rb 85.4678							
72 Kr 83.80 Rb 85.4678							
73 Kr 83.80 Rb 85.4678							
74 Kr 83.80 Rb 85.4678							
75 Kr 83.80 Rb 85.4678							
76 Kr 83.80 Rb 85.4678							
77 Kr 83.80 Rb 85.4678							
78 Kr 83.80 Rb 85.4678							
79 Kr 83.80 Rb 85.4678							
80 Kr 83.80 Rb 85.4678							
81 Kr 83.80 Rb 85.4678							
82 Kr 83.80 Rb 85.4678							
83 Kr 83.80 Rb 85.4678							
84 Kr 83.80 Rb 85.4678							
85 Kr 83.80 Rb 85.4678							
86 Kr 83.80 Rb 85.4678							
87 Kr 83.80 Rb 85.4678							
88 Kr 83.80 Rb 85.4678							
89 Kr 83.80 Rb 85.4678							
90 Kr 83.80 Rb 85.4678							
91 Kr 83.80 Rb 85.4678							
92 Kr 83.80 Rb 85.4678							
93 Kr 83.80 Rb 85.4678							
94 Kr 83.80 Rb 85.4678							
95 Kr 83.80 Rb 85.4678							
96 Kr 83.80 Rb 85.4678							
97 Kr 83.80 Rb 85.4678							
98 Kr 83.80 Rb 85.4678							
99 Kr 83.80 Rb 85.4678							
100 Kr 83.80 Rb 85.4678							
101 Kr 83.80 Rb 85.4678							
102 Kr 83.80 Rb 85.4678							
103 Kr 83.80 Rb 85.4678							
104 Kr 83.80 Rb 85.4678							
105 Kr 83.80 Rb 85.4678							
106 Kr 83.80 Rb 85.4678							
107 Kr 83.80 Rb 85.4678							
108 Kr 83.80 Rb 85.4678							
109 Kr 83.80 Rb 85.4678							
110 Kr 83.80 Rb 85.4678							
111 Kr 83.80 Rb 85.4678							
112 Kr 83.80 Rb 85.4678							
113 Kr 83.80 Rb 85.4678							
114 Kr 83.80 Rb 85.4678							
115 Kr 83.80 Rb 85.4678							
116 Kr 83.80 Rb 85.4678							
117 Kr 83.80 Rb 85.4678							
118 Kr 83.80 Rb 85.4678							
119 Kr 83.80 Rb 85.4678							
120 Kr 83.80 Rb 85.4678							

Атомная масса, относительная **186.207** Atomic mass, relative

Атомный номер. Обозначение **75Re** Atomic No. Symbol

Распределение электронов **[Xe] 4f¹⁴5d⁵6s²** Electron configuration

Температура плавления (°C) **3180** Melting point (°C)

Температура кипения (°C) **5627** Boiling point (°C)

Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову) **1.9/1.46** Electronegativity (Pauling/Alfred & Rochov)

Название **Rhenium Рений** Name

Латинское название **Rhenium Рений** Latin name

Заполнение оболочки 3d

* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of protons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995)

* Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).

() Alternative english name
() American spelling of the element's name
() Альтернативное английское название
() Американское написание названия элемента

© P.C. Сайфуллин, A.P. Сайфуллин, 2004
© R.S. Saifullin, A.R. Saifullin, 2004

Mar 2004

Многоэлектронный атом. Электронная конфигурация

Периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева

D.I. Mendeleev's Periodic Table of Elements

Заполнение оболочки 3d

1										18									
IA										VIIIA									
1 H 1,00794 Hydrogen	2									13	14	15	16	17	2				
IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He				
3 Li 6,941 Lithium	4 Be 9,01218 Beryllium	5	6	7	8	9	10	11	12	5 B 10,811 Boron	6 C 12,011 Carbon	7 N 14,0064 Nitrogen	8 O 15,9994 Oxygen	9 F 18,9984 Fluorine	10 Ne 20,1797 Neon				
11 Na 22,989768 Sodium	12 Mg 24,3050 Magnesium	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,981539 Aluminum	14 Si 28,0855 Silicon	15 P 30,97376 Phosphorus	16 S 32,066 Sulfur	17 Cl 35,4527 Chlorine	18 Ar 39,948 Argon		
19 K 39,0983 Potassium	20 Ca 40,078 Calcium	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31 Ga 69,723 Gallium	32 Ge 72,61 Germanium	33 As 74,92159 Arsenic	34 Se 78,96 Selenium	35 Br 79,904 Bromine	36 Kr 83,80 Krypton		
37 Rb 85,4678 Rubidium	38 Sr 87,62 Strontium	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50 Sn 118,710 Tin	51 Sb 121,76 Antimony	52 Te 127,60 Tellurium	53 I 126,90447 Iodine	54 Xe 131,29 Xenon		
55 Cs 132,90543 Cesium	56 Ba 137,327 Barium	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82 Pb 207,2 Lead	83 Bi 208,98037 Bismuth	84 Po [209] Polonium	85 At [210] Astatine	86 Rn [222] Radon		
87 Fr [223] Francium	88 Ra 226,025 Radium	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114 Fl [285] Flerovium	115	116 Lv [293] Livermorium	117	118		

Лантаноиды Lanthanides

Церий 58 Ce 140,115 Cerium	Прометий 59 Pr 140,90765 Promethium	Неодим 60 Nd 144,24 Neodymium	Прометий 61 Pm [145] Promethium	Самарий 62 Sm 150,36 Samarium	Европий 63 Eu 151,965 Europium	Гадолиний 64 Gd 157,25 Gadolinium	Тербий 65 Tb 158,92534 Terbium	Диспрозий 66 Dy 162,50 Dysprosium	Гольмий 67 Ho 164,93032 Holmium	Эрбий 68 Er 167,26 Erbium	Тулий 69 Tm 168,93421 Thulium	Иттербий 70 Yb 173,04 Ytterbium	Лютеций 71 Lu 174,967 Lutetium
-------------------------------------	--	--	--	--	---	--	---	--	--	------------------------------------	--	--	---

1 H 1,00794 Hydrogen

Актиноиды Actinides

Торий 90 Th 232,0381 Thorium	Протактиний 91 Pa 231,03688 Protactinium	Уран 92 U 238,02891 Uranium	Нептуний 93 Np [237] Neptunium	Плутоний 94 Pu [244] Plutonium	Америций 95 Am [243] Americium	Кюрий 96 Cm [247] Curium	Беркелий 97 Bk [247] Berkelium	Калифорний 98 Cf [251] Californium	Эйнштейний 99 Es [252] Einsteinium	Фермий 100 Fm [257] Fermium	Менделеев 101 Md [258] Mendelevium	Нобелий 102 No [259] Nobelium	Лоуренсий 103 Lr [262] Lawrencium
---------------------------------------	---	--------------------------------------	---	---	---	-----------------------------------	---	---	---	--------------------------------------	---	--	--

H - символ/symbol
1,00794 - атомная масса/atomic mass
1s - электронная конфигурация/Electron configuration
13,59844 - 1-й потенциал ионизации, эВ/1st ionization potential, eV
0,0899 - плотность, кг/м³/density, kg/m³
-259,34 - температура плавления, °C/melting temperature, °C
-252,87 - температура кипения, °C/boiling temperature, °C

s - ЭЛЕМЕНТЫ/ELEMENTS
 d - ЭЛЕМЕНТЫ/ELEMENTS
p - ЭЛЕМЕНТЫ/ELEMENTS
 f - ЭЛЕМЕНТЫ/ELEMENTS

Обменное взаимодействие

§ 46. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что электрическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов¹⁾. Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина, и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные.

Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots), \quad (46.1)$$

где функция φ зависит только от координат частиц, а функция χ — только от их спинов; о первой мы будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции. Уравнение Шредингера отделяет по существу только координатную функцию φ , оставляя функцию χ произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущем изложении.

Однако несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, проистекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ может измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только ± 1 ¹⁾.

¹⁾ Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

¹⁾ При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получаю-

щихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции φ , для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посредние прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция φ должна умножиться на $(-1)^l$, где l — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 19). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином $\frac{1}{2}$ (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и спиновой функции $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спинорном виде, т. е. в виде спинора второго ранга χ^{ab} , каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ($\chi^{ab} = \chi^{ba}$), а антисимметричной — антисимметричный спинор ($\chi^{ab} = -\chi^{ba}$). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единиче полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ уравнения Шредингера, могут фактически осуществляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, требуют равного единиче полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобраз-

ном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и сам спин) при предельном переходе к классической механике.

Обменное взаимодействие учитывается в процедуре ССП метода Хартри-Фока и по теории возмущений.

Простейший пример: атом гелия с двумя электронами.

Основное состояние с симметричной координатной волновой функцией: терм 1S , конфигурация $1s^2$.

Возбужденные состояния с конфигурацией $1s2s$:

терм 3S с меньшей энергией (ортотелий) с

антисимметричной волновой функцией, спином $S=1$, мультиплетностью $2S+1=3$, $L=0$.

Терм 1S с большей энергией (парагелий) с

симметричной волновой функцией, спином $S=0$, мультиплетностью $2S+1=1$, $L=0$.

Первое эмпирическое правило Хунда:

Из термов, принадлежащих данной электронной конфигурации, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным значением S и с наибольшим возможным при таком S значением L .

Для такого термина электроны в среднем дальше друг от друга и энергия их отталкивания меньше.

Возбужденные состояния простой двухэлектронной системы со спинами S=1 и S=0

$$\text{norm}(n) := \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi}}}$$

$$f_0(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(0, x) \cdot \text{norm}(0)$$

$$f_1(x) := \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \cdot \text{Herm}(1, x) \cdot \text{norm}(1)$$

$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_s(x, y)|)^2 dx dy$$

$$A = 2 \quad f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$

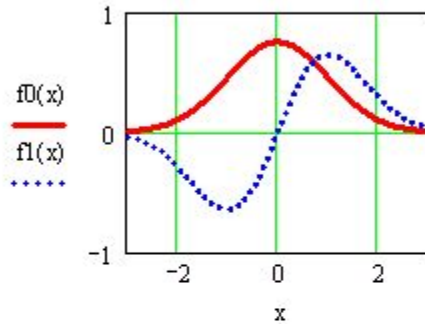
$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{sn}(x, y)|)^2 dx dy \quad A = 1$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_a(x, y)|)^2 dx dy$$

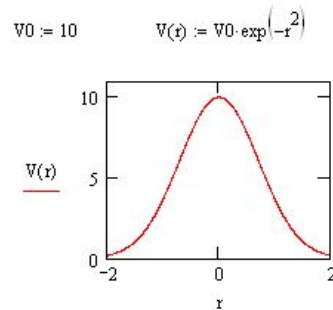
$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$

$$A := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (|f_{an}(x, y)|)^2 dx dy$$

Первое правило Хунда:
Наименьшей энергией
обладает терм с
наибольшим возможным
значением S



“отталкивание”
электронов



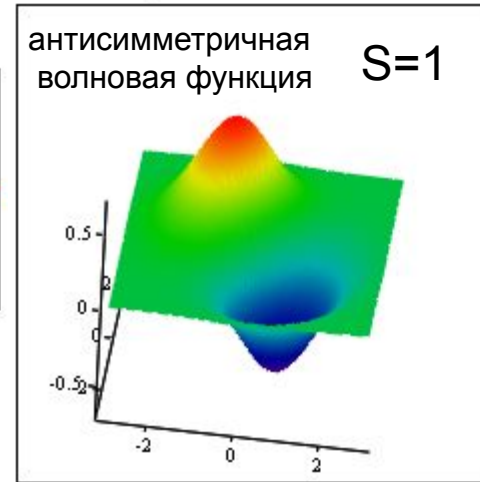
$$V_a := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_a(x, y) dx dy$$

$$V_s := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \cdot p_s(x, y) dx dy$$

$V_a = 1.925$
 $V_s = 2.887$

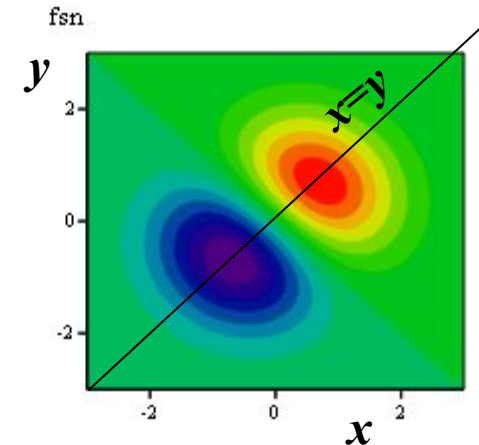
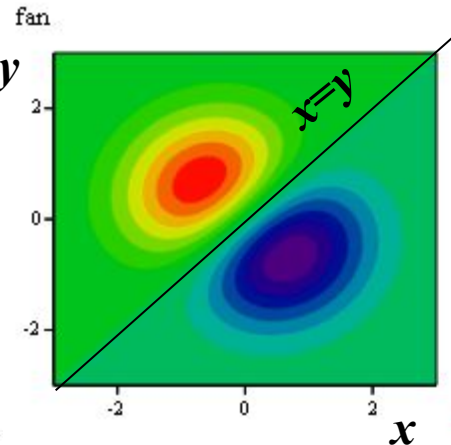
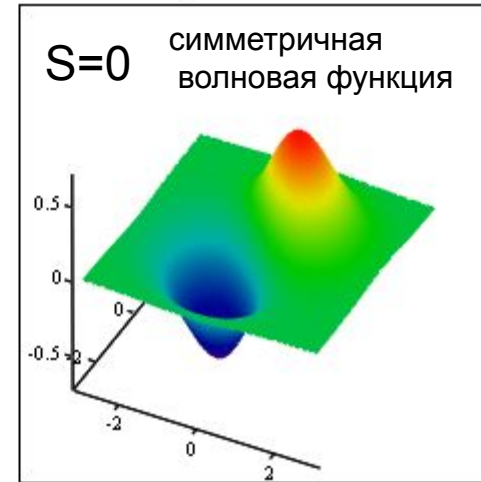
$$f_a(x, y) := f_0(x) \cdot f_1(y) - f_0(y) \cdot f_1(x)$$

$$f_{an}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_a(x, y)$$



$$f_s(x, y) := (f_0(x) \cdot f_1(y) + f_0(y) \cdot f_1(x))$$

$$f_{sn}(x, y) := \frac{1}{\sqrt{A}} \cdot f_s(x, y)$$



f_{an} энергия отталкивания меньше у состояния с S=1, в котором электроны находятся в среднем дальше друг от друга, чем при S=0

Терм. Тонкая структура терма. Приближение LS-связи.

$L-S$ -связь или связь Рассела-Саундерса. В модели $L-S$ -связи

орбитальные моменты взаимодействуют между собой сильнее, чем со спинами. Спины также связаны между собой сильнее, чем с орбитальными моментами. Поэтому все орбитальные моменты складываются в суммарный орбитальный момент L , все спины складываются в полный спин S , а затем уже при сложении L и S получается полный момент атома J . По правилу сложения моментов для двух электронов в результате сложения ненулевых орбитальных моментов l_1 и l_2 могут получиться следующие значения L

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (10.8)$$

В результате сложения спинов $s_1 = 1/2$ и $s_2 = 1/2$ могут получиться два значения S

$$S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0. \quad (10.9)$$

При сложении ненулевого $S = 1$ спина с моментом $L \geq 1$ полный момент J может принимать одно из трех значений

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = L + 1, L, L - 1, \quad (10.10)$$

а при $S = 0$ момент имеет единственное значение $J = L$. Состояния (термы) с квантовыми числами L , S и J обозначаются аналогично состояниям атомов щелочных элементов (см. рис. 9.1, 10.4) с указанием мультиплетности $2S + 1$ (вверху слева) и полного момента J (внизу справа), например 1D_2 для $S = 0$, $L = 2$, $J = 2$ и 3D_1 для $S = 1$, $L = 2$, $J = 1$.

В модели $L-S$ -связи энергия терма $E = E(L, S, J)$ зависит от квантовых чисел L , S и J сложным образом. Для определения основного состояния (с наименьшей энергией) применяются эмпирические правила Хунда:

1. Из термов, принадлежащих данной электронной конфигурации, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным значением S и с наибольшим возможным при таком S значении L .

2. Мультиплеты, в которых с увеличением J энергия возрастает, называются правильными (нормальными); они образуются, если электронами заполнено не более половины оболочки. Мультиплеты, в которых энергия возрастает с уменьшением J , называются обращенными; они образуются, если электронами заполнено более половины оболочки.

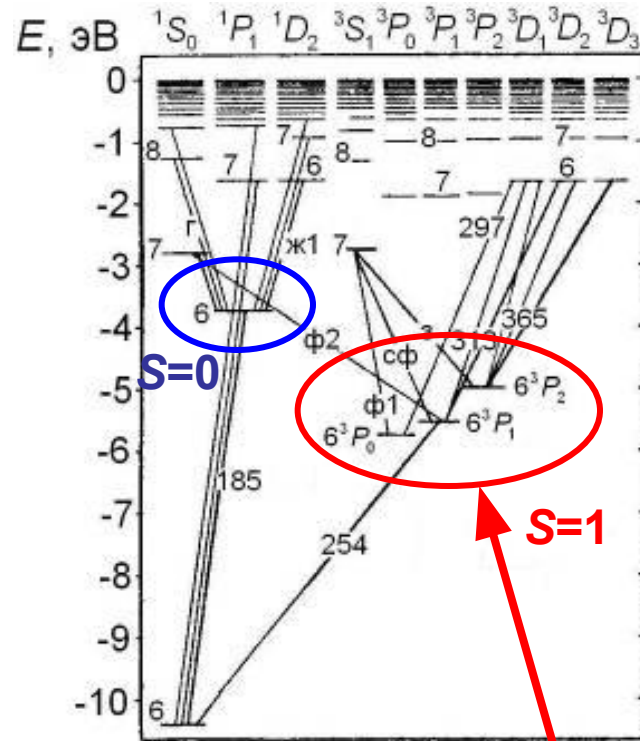
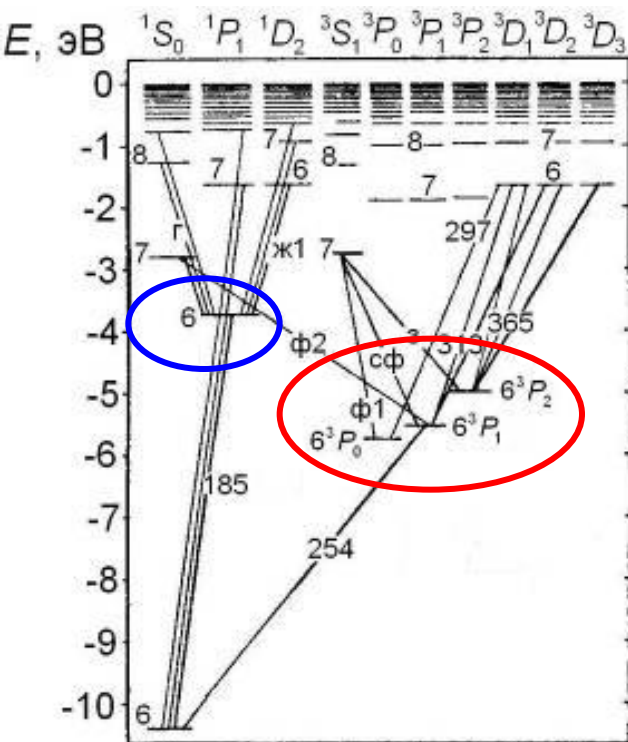


Схема некоторых термов ртути и переходов между ними

Приближение LS -связи. Пример атома ртути.



Рассмотрим тонкую структуру уровней энергии двух электронов конфигураций $6snp$ в модели L - S -связи. В результате сложения спинов $s_1 = 1/2$ и $s_2 = 1/2$ могут получиться два значения полного спина S (10.9). При сложении ненулевого момента $L \geq 1$ и $S = 1$ полный момент J может принимать одно из трех значений (10.10). Конфигурации $6snp$, $n = 6, 7, \dots$ соответствуют 4 терма, энергии которых образуют 4 подуровня (см. табл. 10.2),

Таблица 10.2

L	S			
	0	1		
1	$J=1$	$J=2$	$J=1$	$J=0$
Обозначение по L - S -связи	1P_1	3P_2	3P_1	3P_0

Схема некоторых термов ртути и переходов между ними, в разрывах стрелок указаны длины волн (в нм) или цвета спектральных линий:
 ж1 – одна из желтых линий,
 з – зеленая, г – голубая,
 сф – сине-фиолетовая,
 ф1 – более яркая фиолетовая,
 ф2 – более слабая фиолетовая

Правило Ланде дает закон изменения расстояний между уровнями с квантовыми числами $J, J-1$ при заданных значениях L, S

$$\Delta E_{J, J-1} = E_J - E_{J-1} = AJ. \quad (10.11)$$

Для правильных (нормальных) мультиплетов $A > 0$, для обращенных $A < 0$. Схема некоторых термов ртути с одним электроном в состоянии $6s$ показана на рис. 10.4. Наиболее яркие линии ртути: зеленая, сине-фиолетовая и фиолетовая (более интенсивная среди двух соседних линий) излучаются при переходе из терма 7S_1 в термы правильного (нормального) триплета $6^3P_0, 6^3P_1, 6^3P_2$.

Приближение jj -связи.

Рассмотрим подробнее свойства атома ртути с электронными конфигурациями $6s6d$ и $6s7d$, в которых один из электронов в d -состоянии преимущественно находится вдали от остова, а другой в s -состоянии – поблизости от него. Если включить электрон s -состояния в состав расширенного атомного остова, то в начальном приближении все d -уровни энергии внешнего электрона будут по-прежнему представлять собой дублеты. Однако из-за неполной экранировки заряда ядра электроном в состоянии $6s$ значение Z может заметно отличаться от единицы. В более точном приближении необходимо учесть взаимодействие удаленного внешнего d -электрона с s -электроном, в результате энергия атома E будет зависеть еще и от полного момента атома J , образующегося при сложении полных моментов j_1, j_2 двух электронов. По правилу сложения моментов возможны следующие значения J :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (10.6)$$

Соответствующие состояния обозначаются $(j_1, j_2)_J$, например $(1/2, 3/2)_2$, а связь моментов электронов называется $j-j$ -связью. В модели $j-j$ -связи орбитальный момент и спин каждого электрона взаимодействует между собой сильнее, чем с орбитальными моментами и спинами других электронов. Поэтому свойства состояний каждого электрона в значительной степени определяются его полным моментом j , который при $l \neq 0$ может принимать пару значений

$$j' = l - 1/2, \quad j'' = l + 1/2, \quad (10.7)$$

а при $l = 0$ равен $j = s = 1/2$. Затем все моменты j электронов объединяются в полный момент атома J . При этом замкнутые полностью заполненные оболочки дают нулевой вклад в полный момент. Модель $j-j$ -связи приближенно работает для некоторых состояний электронов в атомах тяжелых (в том числе Hg) и инертных элементов.

Приближение *jj*-связи. Пример атома ртути.

Полное число термов для данной электронной конфигурации одинаково для обоих типов связи. Различие между результатами их применения заключается в расположении и расстояниях между уровнями энергии термов. Термы конфигурации *bsnd* ($n = 6, 7, \dots$) приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Второй электрон в состоянии <i>bs</i>	Первый электрон в состоянии <i>nd</i> ($n = 6, 7, \dots$)			
	$j_1 = 3/2$		$j_1 = 5/2$	
$j_2 = 1/2$	$J = 2$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$
Обозначение по <i>j-j</i> -связи	$(1/2, 3/2)_2$	$(1/2, 3/2)_1$	$(1/2, 5/2)_2$	$(1/2, 5/2)_3$
Обозначение по <i>L-S</i> -связи	1D_2	3D_1	3D_2	3D_3

Относительное расположение четырех атомных уровней (термов) конфигурации *bsnd* показано на рис. 10.2а. Группировка термов в терминах *j-j*-связи является более упорядоченной по сравнению с группировкой по параметрам *L-S*-связи. Это свидетельствует о лучшей применимости *j-j*-связи в данном случае. Пример образования желтого дублета ртути, образующегося при переходе на принадлежащий электронной конфигурации *bsbp* уровень 6^1P_1 , показан на рис. 10.2б.

<i>L</i>	<i>S</i>			
	0	1		
2	$J=2$	$J=3$	$J=2$	$J=1$
Обозначение по <i>L-S</i> -связи	1D_2	3D_3	3D_2	3D_1

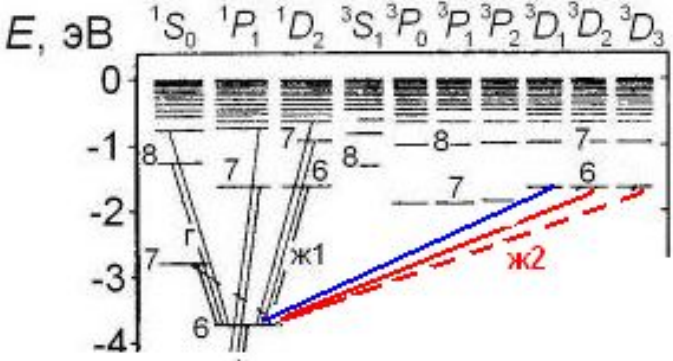


Схема некоторых термов ртути и переходов между ними, ж1 и ж2 – две желтых линии

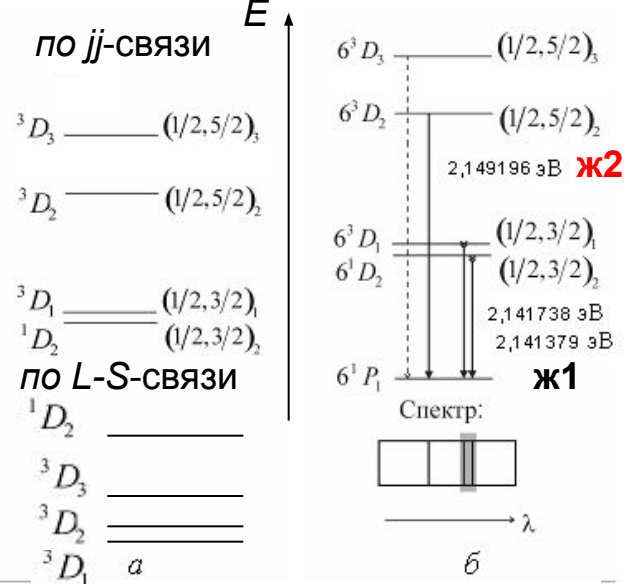


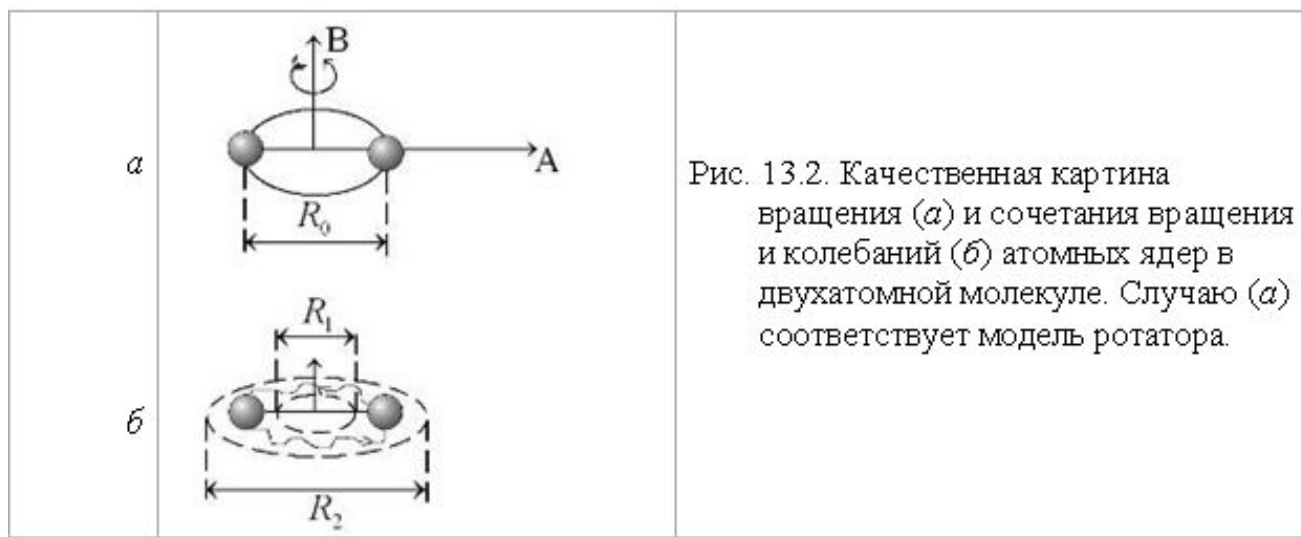
Рис. 10.2. а) Относительное расположение четырех атомных уровней (термов) конфигурации *bsnd*; б) схема образования желтого дублета ртути, штриховой линией показан запрещенный переход.

Вопрос 10. Молекулы.

- Основы физики молекул.
- Молекулярные спектры излучения и поглощения.
- Адиабатическое приближение.
- Термы двухатомной молекулы.
- Типы химической связи.

Основы физики молекул. Вращение ядер (атомных остовов).

Качественное представление о движении ядер (атомных остовов) дает рис. 13.2. Вращение ядер вокруг оси OB , перпендикулярной оси молекулы OA показано на рис. 13.2а, а сочетание вращения и колебаний – на рис. 13.2б.



При вращении бесструктурной двухатомной молекулы с неизменным межъядерным расстоянием R_0 (ротатора, см. рис. 13.2а) вращательная энергия E_r выражается через квадрат момента импульса $N^2 = \hbar^2 J(J+1)$, см. рис. 13.3а

$$E_r = \frac{N^2}{2I} = BJ(J+1), \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}, \quad (13.3)$$

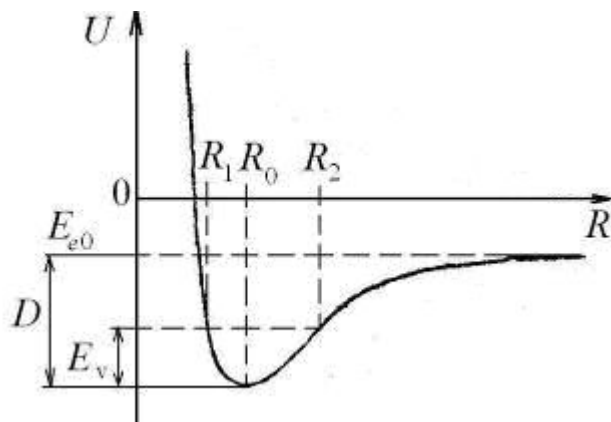
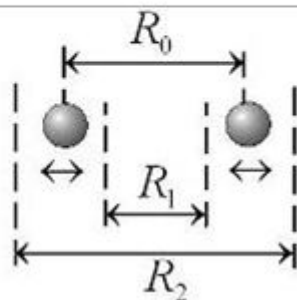
где J – вращательное квантовое число, принимающее значения $J = 0, 1, 2, \dots$,
 $I = \mu R_0^2$ – момент инерции двухатомной молекулы с массами атомов M_1, M_2 и приведенной массой

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (13.4)$$

Основы физики молекул. Колебания ядер (атомных остовов).

Качественное представление о движении ядер (атомных остовов) дает рис. 11.3. При колебании ядер с энергией E_v расстояние R между ними меняется в пределах от R_1 до R_2 , где $E_v = U(R_1) = U(R_2)$ (рис. 11.3).

Рис. 11.3. Качественная картина колебаний атомных ядер в двухатомной молекуле



Колебательная энергия квантового осциллятора принимает дискретный ряд значений. Для нижележащих уровней применима формула уровней линейного осциллятора

$$E_v = \hbar\omega_v(v+1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.9)$$

где v – *колебательное квантовое число*. Колебательные уровни E_v и E'_v для двух электронных энергий $U_1(R)$ и $U_2(R)$ показаны на рис. 11.2. Минимальная колебательная энергия (называемая также энергией нулевых колебаний) равна

$$E_0 = \hbar\omega_v/2, \quad (11.10)$$

поэтому точное выражение для энергии диссоциации

$$D = E_{e0} - U(R_0) - \hbar\omega_v/2. \quad (11.11)$$

Более точная формула для энергий колебательных уровней имеет вид

$$E_v = \hbar\omega_v \left[(v+1/2) - \gamma(v+1/2)^2 \right], \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.12)$$

поэтому интервалы между уровнями постепенно уменьшаются

$$\Delta E_{v+1,v} = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_v [1 - 2\gamma(v+1)], \quad (11.13)$$

до нуля при максимальном значении колебательного квантового числа

$$v_{\max} \approx 1/(2\gamma) \gg 1, \quad (11.14)$$

Параметр $\gamma \ll 1$ называется *коэффициентом ангармоничности*

Основы физики молекул. Движение валентных электронов.

Движение электронов и ядер в молекулах можно рассматривать по отдельности из-за большой разницы в массах. Оба электрона атомов водорода, образующих молекулу H_2 , обобществляются и могут двигаться в пределах всей молекулы. Качественную картину движения одного из электронов в поле двух ядер водорода (протонов) дают классические траектории на рис. Верхняя траектория на рис. соответствует положительной проекции $M_z > 0$ момента импульса электрона на ось молекулы OA , вращению в противоположном направлении соответствует отрицательная проекция момента $M_z < 0$. Нижняя траектория соответствует нулевой проекции $M_z = 0$.

Поле двух ядер (остовов) имеет осевую симметрию (относительно оси OA), поэтому проекция момента импульса на ось двухатомной молекулы сохраняется неизменной $M = \text{const}$. При квантовом описании проекции момента импульса электрона на ось молекулы квантуется

$$M_z = \hbar m_l, \quad m_l = l, l-1, \dots, -l, \quad (11.2)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$ – орбитальное квантовое число. Решение уравнения Шредингера для энергий и волновых функций электрона в поле двух ядер приводит к молекулярным состояниям, называемым молекулярными орбиталями (МО). Состояния с квантовыми числами

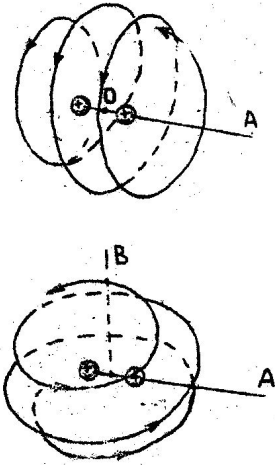
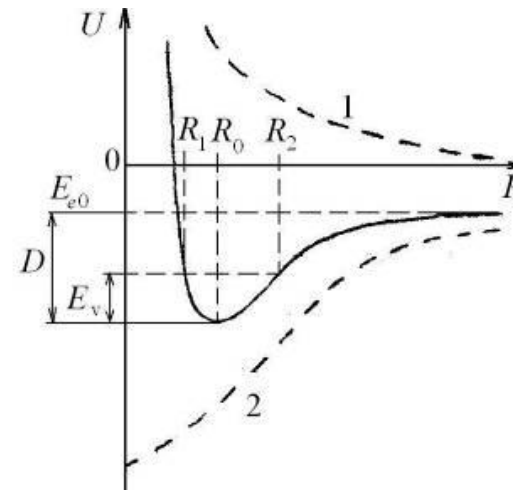
$$\lambda = |m_l|, \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.3)$$

обозначаются греческими буквами $\sigma, \pi, \delta, \dots$ по аналогии с латинскими буквами s, p, d, \dots , для обозначений состояний с $l = 0, 1, 2, \dots$ в атомах. Соответствующие волновые функции называют σ -орбиталями, π -орбиталями и так далее. По принципу Паули на σ -орбиталях может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. На остальных орбиталях число электронов не более четырех, поскольку для каждого значения проекции спина на ось молекулы ($m_l = \pm 1/2$) возможны два состояния, отличающиеся знаком проекции момента на ось ($m_l = \pm \lambda$), в качественной классической картине этому соответствует два направления вращения электрона вокруг оси молекулы.

Для двухатомных молекул зависимость электронной энергии $E_e = U(R)$ от межъядерного расстояния R называется потенциальной функцией, а ее график – потенциальной кривой. Для каждого значения R значение $U(R)$ можно представить в виде суммы энергии $U_1(R)$ электростатического отталкивания атомных ядер (или атомных остовов) и энергии электронной подсистемы $U_2(R)$ в поле ядер (остовов)

$$E_e = U(R) = U_1(R) + U_2(R), \quad U_1(R) \sim 1/R, \quad U_2(0) < \infty \text{ при } R \rightarrow 0.$$

Схематичные изображения потенциальной кривой $U(R)$ (сплошная линия) и графики функций $U_1(R)$, $U_2(R)$ (штриховые линии 1 и 2) показаны на рис. 12.1. Асимптотическое значение $E_{e0} = \lim_{R \rightarrow \infty} U(R)$ представляет собой энергию двух изолированных атомов.



Аналитическое выражение для потенциальной кривой $U(R)$, позволяющее решить уравнение Шредингера в аналитическом виде, предложил в 1929 г. П.М.Морс

$$U(R) = D[\exp(-2ay) - 2\exp(-ay)] + E_0, \quad y = \frac{R - R_0}{R_0}, \quad (12.4)$$

где D – глубина потенциальной ямы $U(R)$. Колебательная энергия принимает дискретный ряд значений

$$E_v = \hbar\omega_v \left[(v+1/2) - \gamma(v+1/2)^2 \right], \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad \gamma \ll 1, \quad (12.5)$$

$$\hbar\omega_v = \frac{\hbar a}{R_0} \sqrt{\frac{2D}{\mu}} = 4D\gamma, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \text{ – приведенная масса}$$

Основы физики молекул. Виды энергии и спектры.

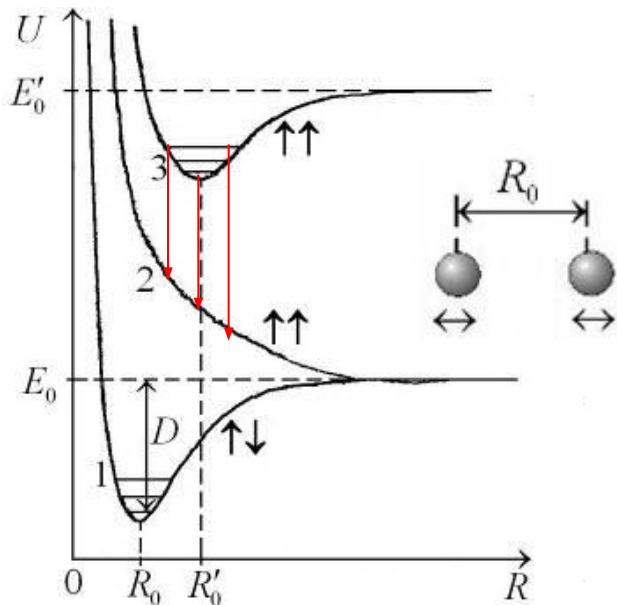
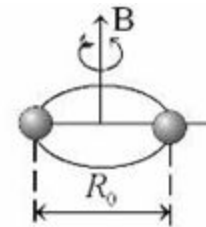
Энергия молекулы E может быть приближенно представлена суммой трех энергий: электронной E_e , колебательной E_v (индекс v от англ. vibration – колебание) и вращательной E_r (индекс r от англ. rotation – вращение)

$$E = E_e + E_v + E_r, \quad (12.1)$$

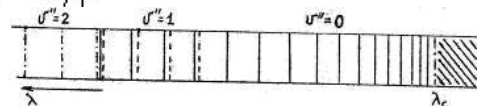
причем обычно $E_e \gg E_v \gg E_r$. При изменении энергии молекулы от значения $E' = E'_e + E'_v + E'_r$ до значения $E'' = E''_e + E''_v + E''_r < E'$ энергия испущенного фотона равна

$$E_f = E' - E'' = E'_e - E''_e + E'_v - E''_v + E'_r - E''_r$$

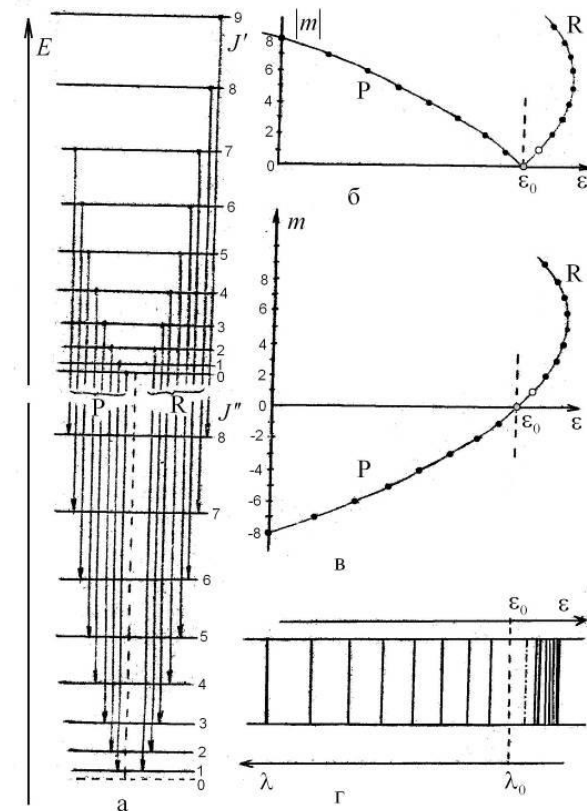
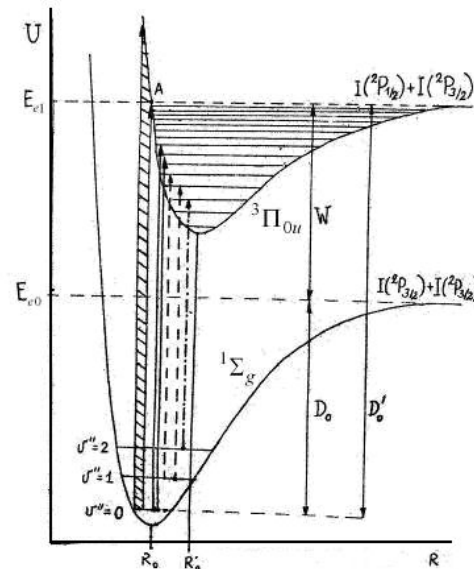
причем $E'_e - E''_e \gg |E'_v - E''_v| \gg |E'_r - E''_r|$.



Сплошной спектр излучения водорода H_2



Электронно-колебательный спектр поглощения йода I_2



Полосатый электронно-вращательный спектр излучения гидроксидла OH с кантами

Молекулярные спектры поглощения

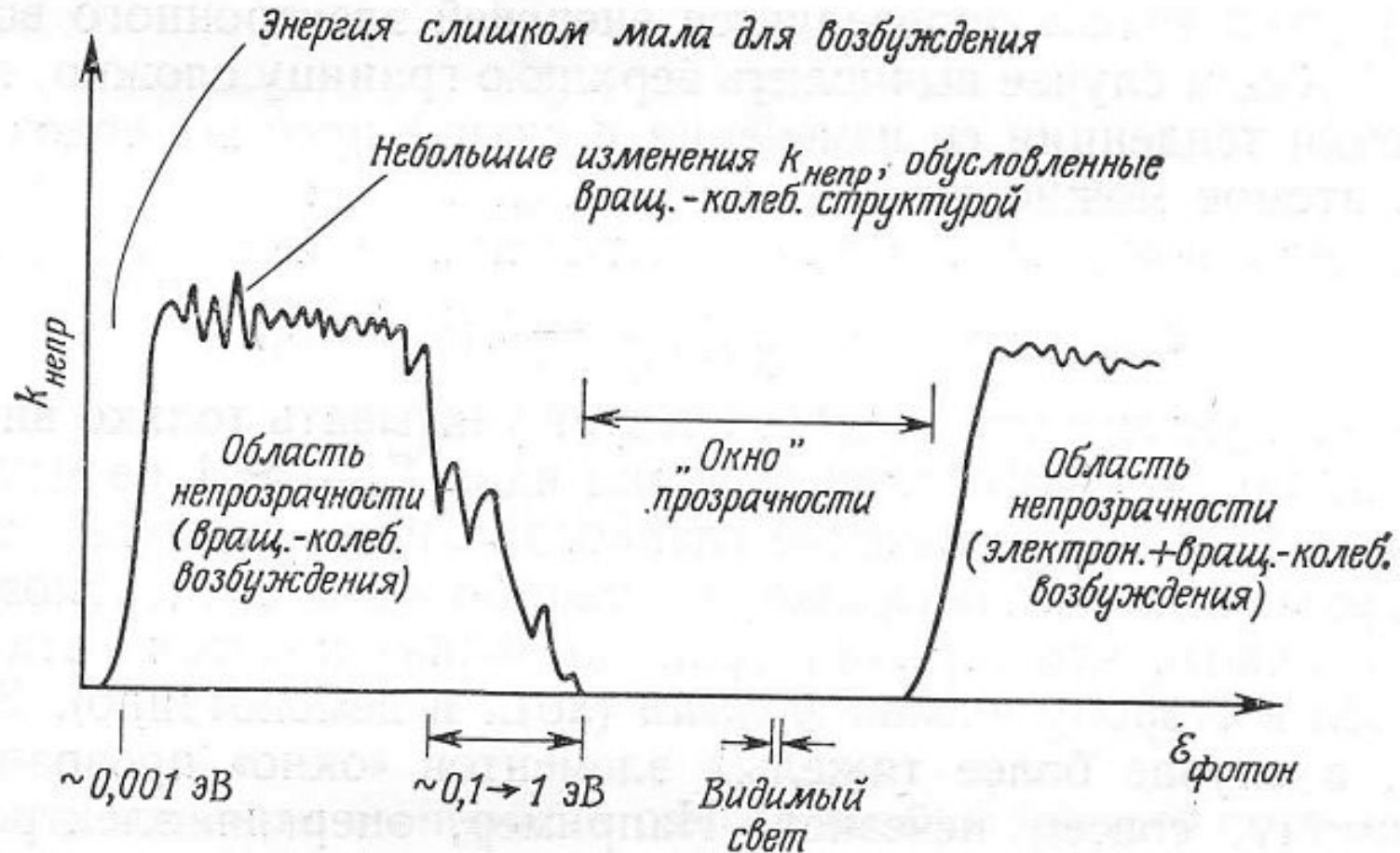
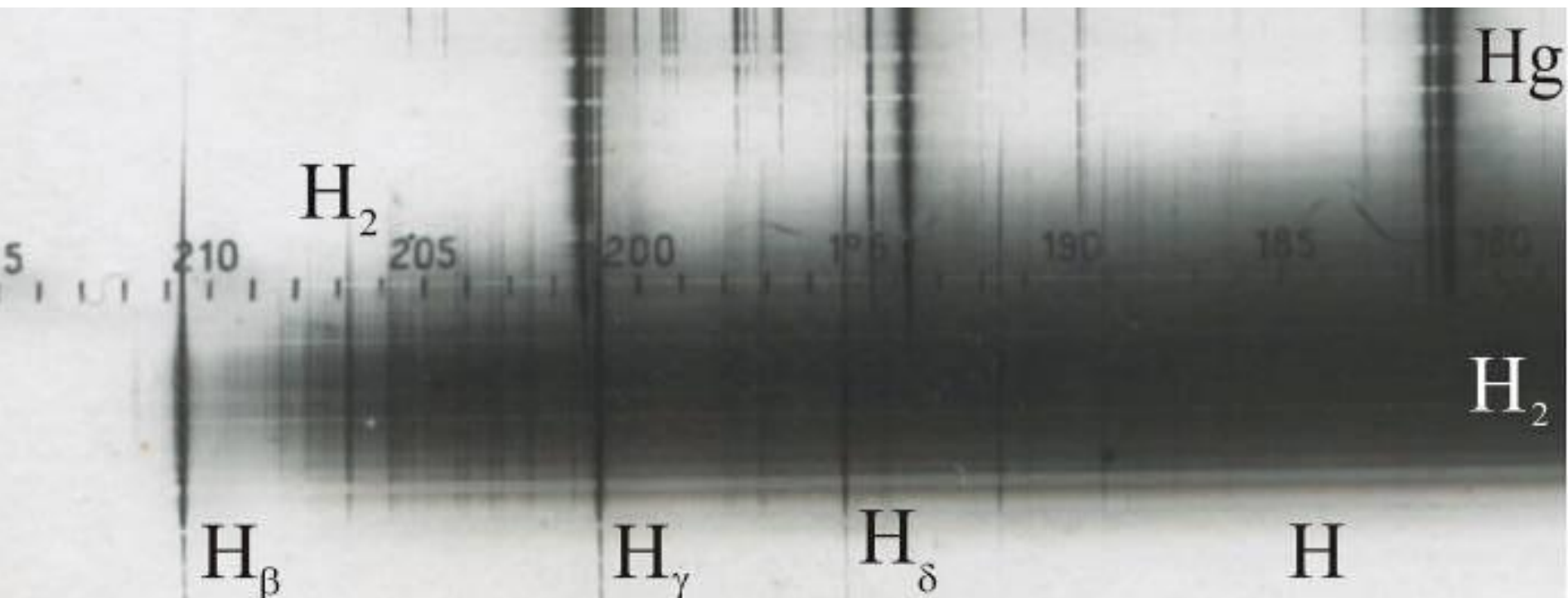


Рис. 5.7. Зависимость коэффициента непрозрачности $k_{\text{непр}}$ газа двухатомных молекул от энергии фотона $\epsilon_{\text{фотон}}$.

Молекулярные спектры излучения

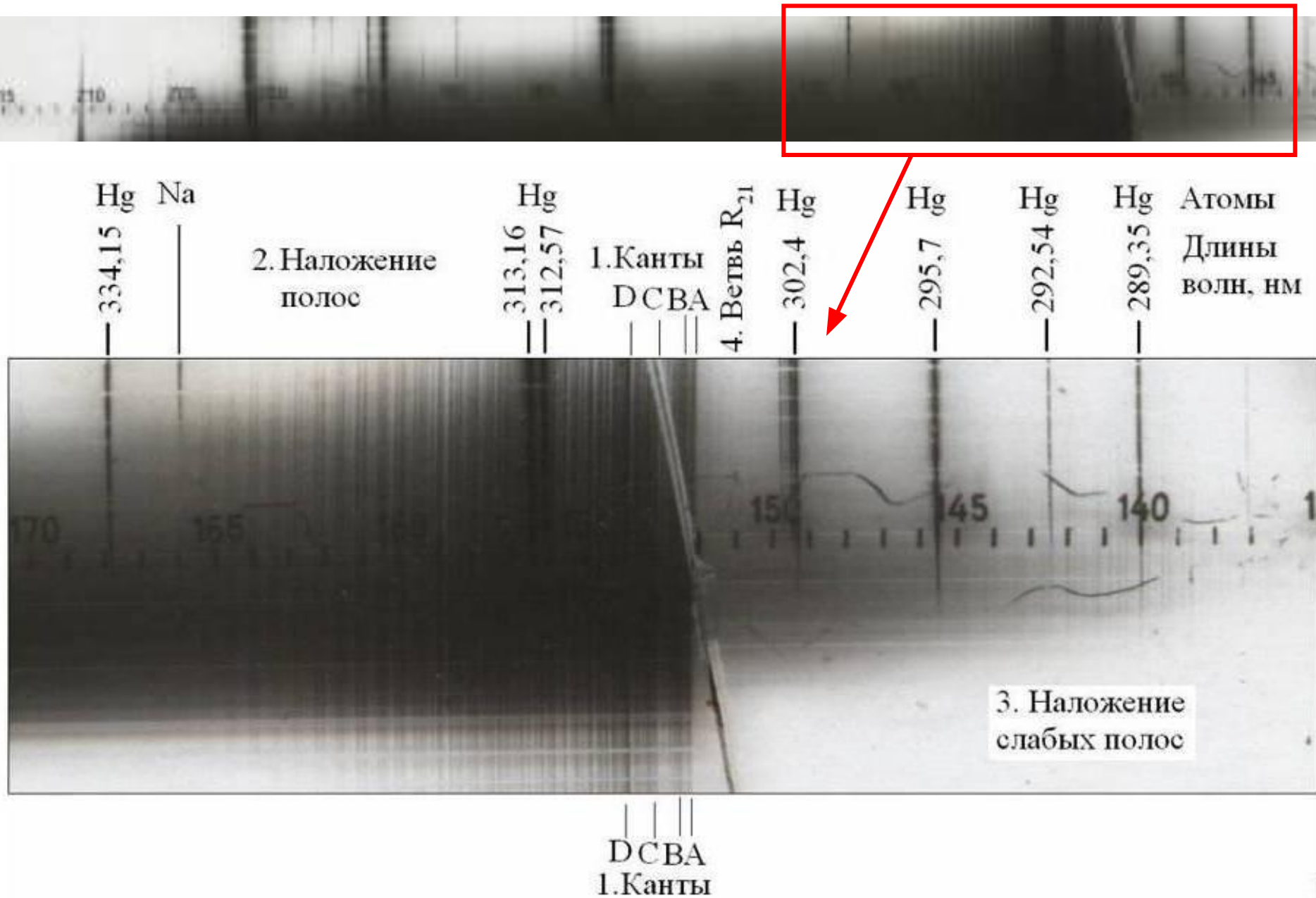


Серия Бальмера
атомарного водорода H

Многолинейчатый спектр H₂

Сплошной спектр H₂

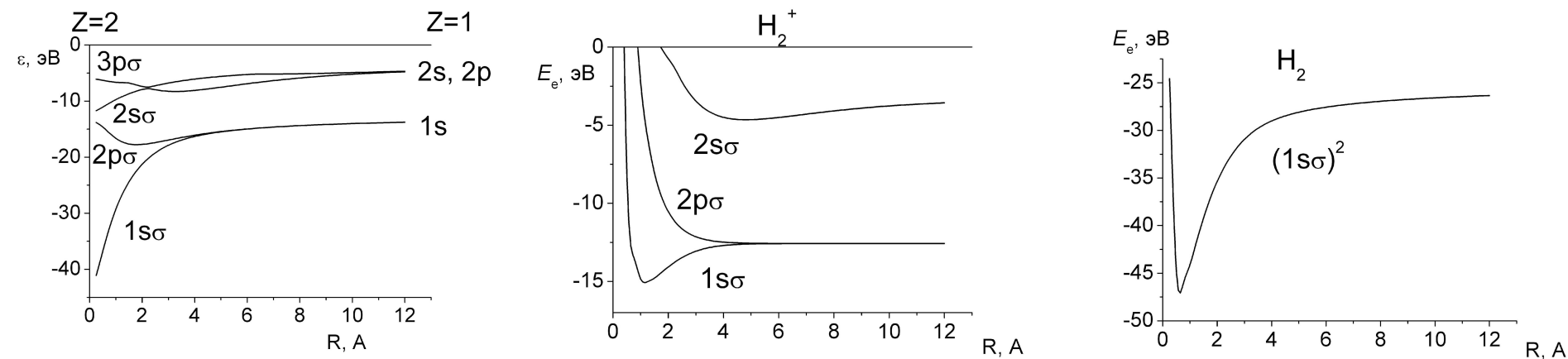
Молекулярные спектры излучения



Адиабатическое приближение:

В молекуле можно считать движение тяжелых ядер гораздо более медленным, чем движение электронов. Энергии и волновые функции электронов можно находить путем решения уравнения Шредингера для неподвижных ядер. Для двухатомной молекулы с расстоянием между ядрами R : $H\Psi(r;R)=\varepsilon(r;R)\Psi(r;R)$. Задача сводится к нахождению собственных значений и векторов симметричной ленточной матрицы, см., например, [1,2]. Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) и в молекуле H_2 показаны ниже. Сумма $\varepsilon(r;R)$ и энергии кулоновского отталкивания атомных ядер (протонов) называется электронной энергией $E_e(R)$.

1 A=0.1 нм



1. В. И. Загребаев, В. В. Самарин, ЯФ, **67**, 1488, (2004)

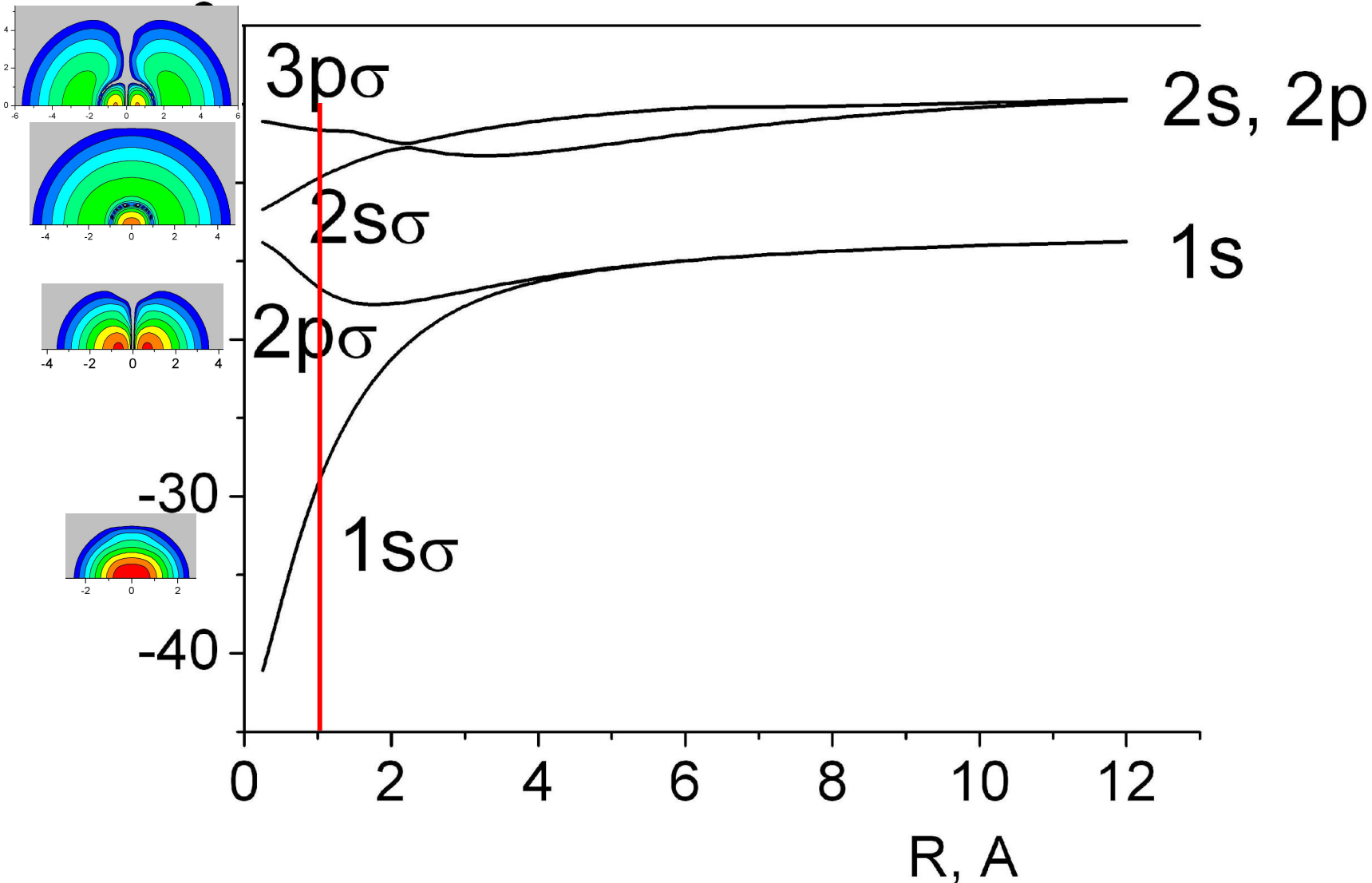
2. V. I. Zagrebaev, V.V. Samarin, W. Greiner, Phys Rev. C **75**, 035809 (2007).

Адиабатическое приближение:

Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) показаны ниже.

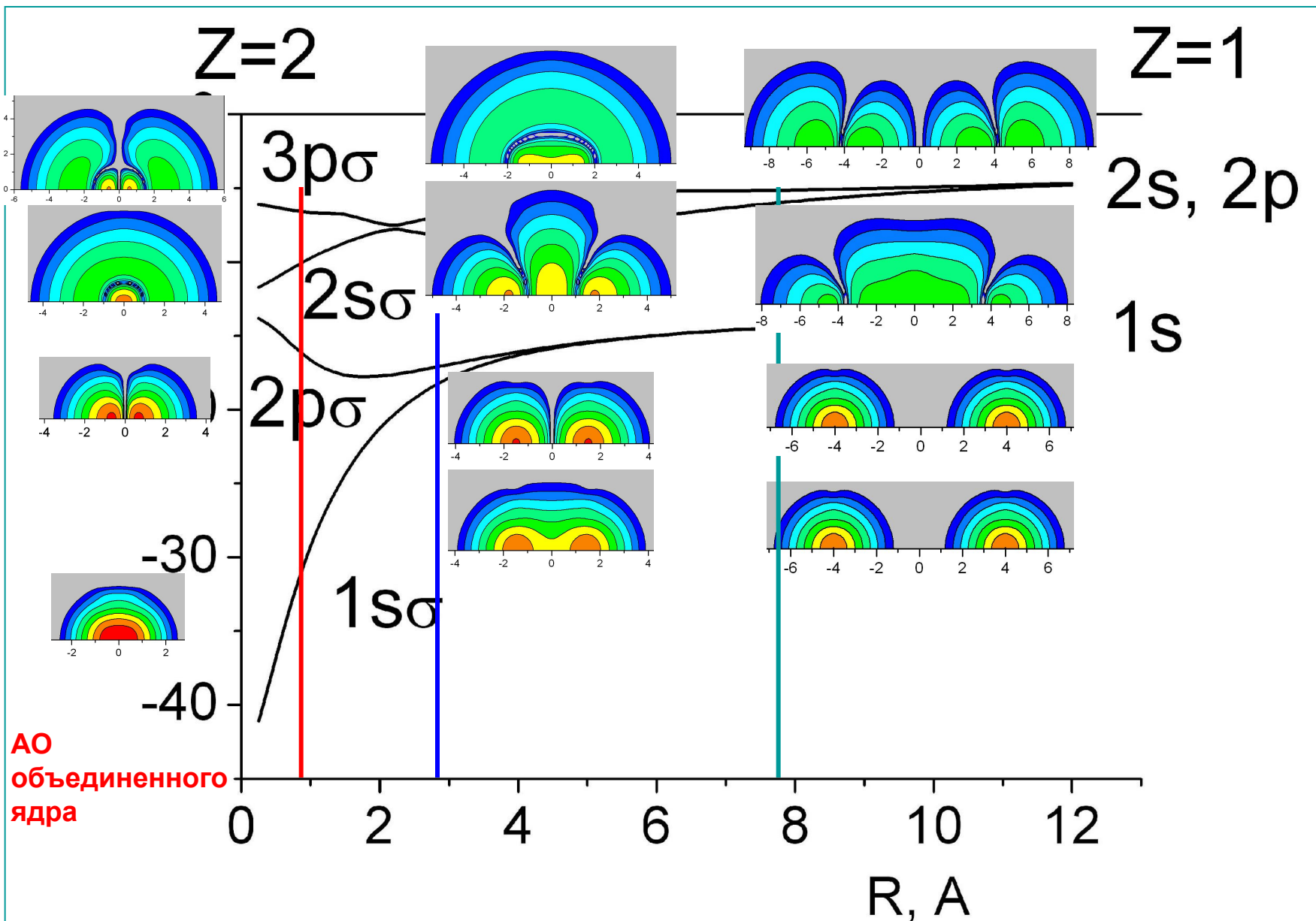
$Z=2$

$Z=1$

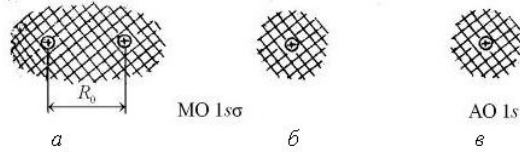


Пример 2-х центровой модели для молекулы:

Примеры электронных состояний с нулевой проекцией орбитального момента на ось молекулы в молекулярном ионе водорода H_2^+ ($p^+ + e^- + p^+$) показаны ниже.

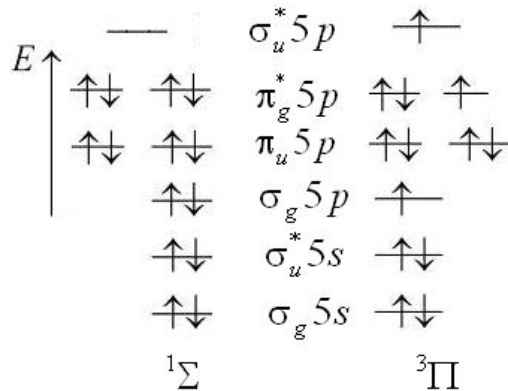
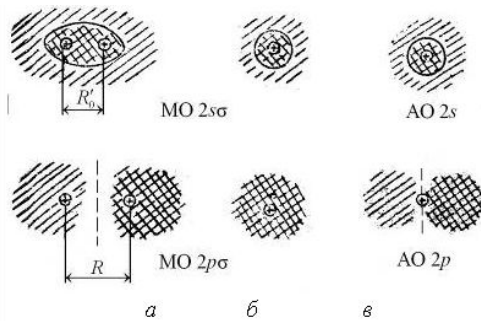


Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО)



Схематичное изображение двух поперечных сечений (а и б) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для MO 1sσ молекулы H₂ и АО 1s “объединенного ядра” (в)

Рис. 11.5. Схематичное изображение двух поперечных сечений (а и б) распределения электронной плотности вероятности $|\Psi|^2$ (Ψ – волновая функция электрона) для MO 2sσ, 2pσ молекулы H₂ и АО 2s и 2p для “объединенного ядра” (в)



Схематичное изображение заселения электронами уровней энергии молекулы йода: основного терма 1Σ и возбужденного терма 3Π

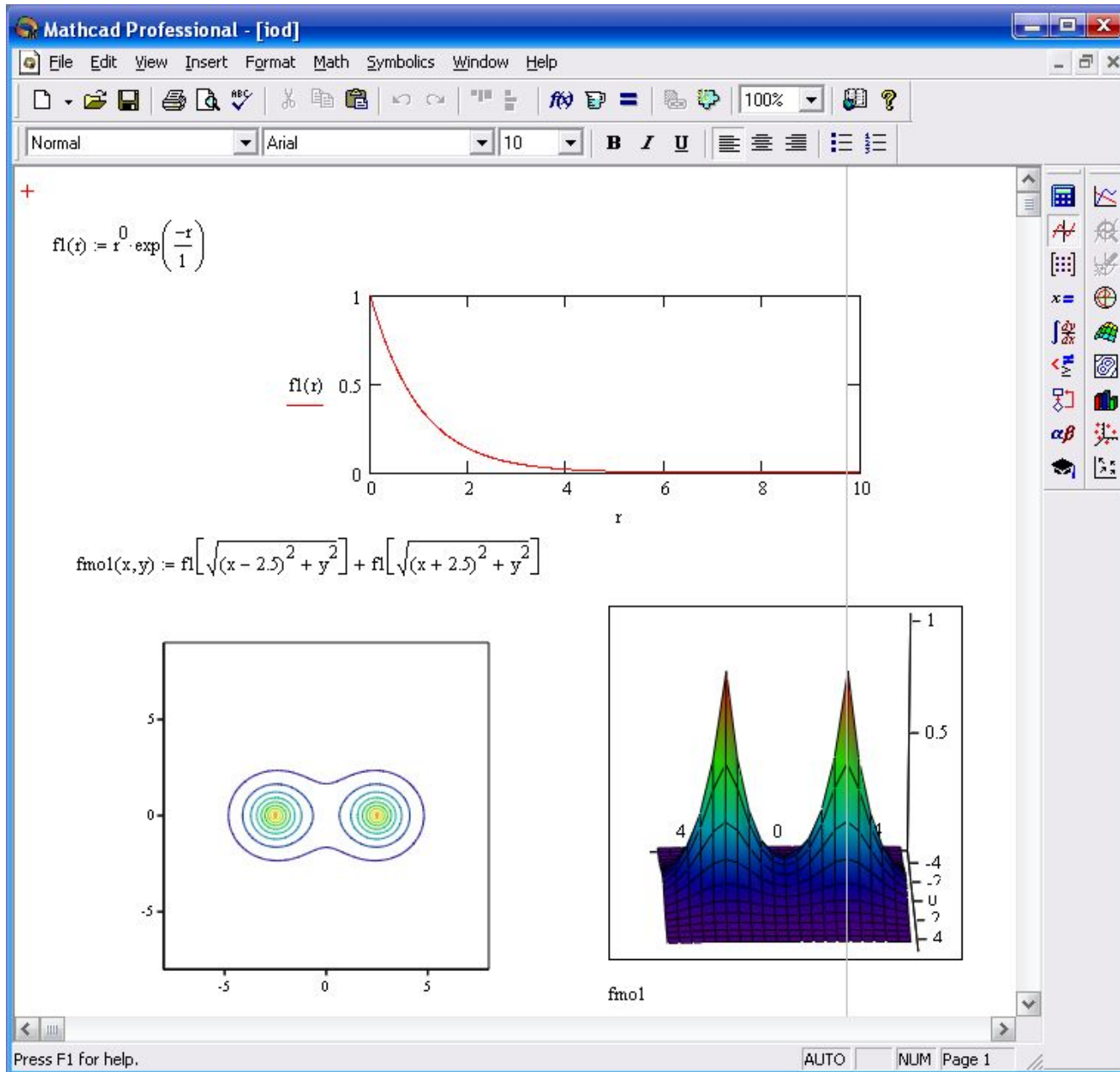
$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$

Атомные орбитали, АО	Линейные комбинации атомных орбиталей, ЛКАО	Молекулярные орбитали, МО	Обозначения и уровни энергии
			$\sigma_u^* 5p$ —
			$\pi_u^* 5p$ —
			$\pi_g 5p$ —
			$\sigma_g 5p$ —
			$\sigma_u^* 5s$ —
			$\sigma_g 5s$ —

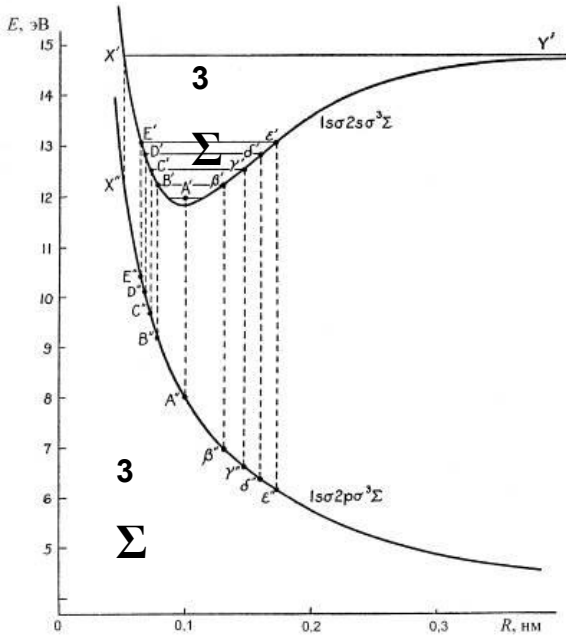
Рис. 12.3. Схематичные изображения МО ЛКАО валентных электронов йода и АО 5s, 5p

Адиабатическое приближение: молекулярные орбитали (МО)

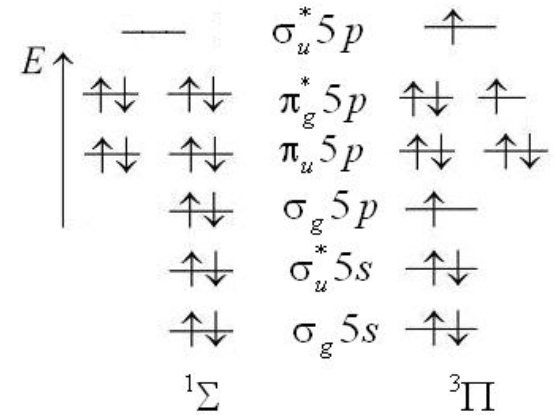
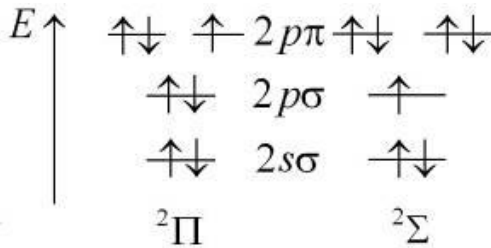
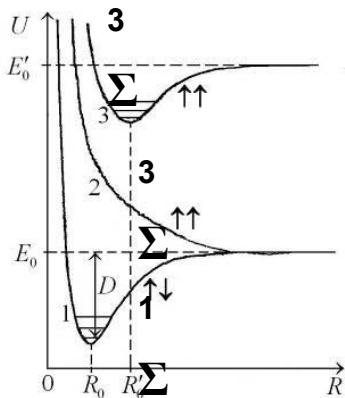
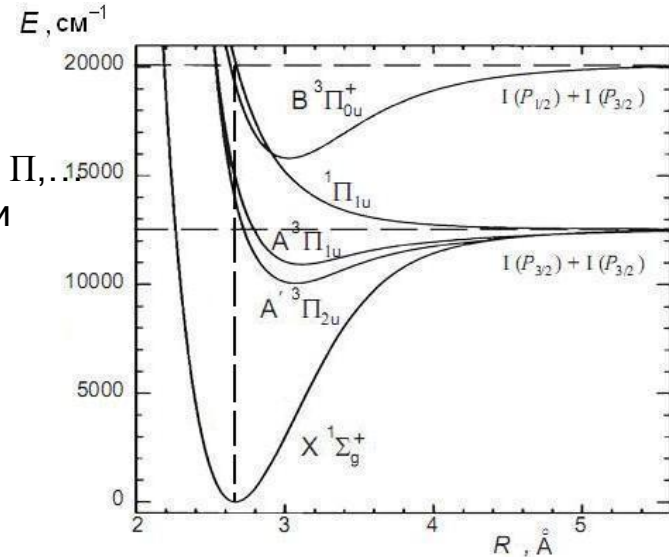
$$\Psi_{nl}^{(\pm)} = \Psi_{nl}^{(A)} \pm \Psi_{nl}^{(B)}$$



Термы двухатомной молекулы



Значения модуля проекции электронного момента на ось молекулы $\Lambda=0,1,\dots$ обозначаются заглавными греческими буквами Σ, Π, \dots (по аналогии с латинскими буквами S, P, ... для атома). Полный спин S молекулы, как и у атома, принято приводить в форме мультиплетности $2S+1$, которая указывается сверху слева от символа терма, например $^1\Sigma, ^3\Sigma$, так же как у атомных термов, например $^1S, ^3S$,



Молекула водорода H_2 :
2 валентных электрона

Молекула гидроксила OH:
7 валентных электронов

Молекула йода I_2 :
14 валентных электронов

Типы химической связи

Образование молекул из атомов и химические реакции между атомами и молекулами обусловлено электростатическими силами взаимодействия между электронами и ядрами атомов.

Различают два рода химических связей: ионную (гетерополярную) и ковалентную (гомеополярную).

Ионная связь реализуется, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов: положительного и отрицательного, например NaCl состоит из Na^+ и Cl^- LiF состоит из Li^+ и F^- .

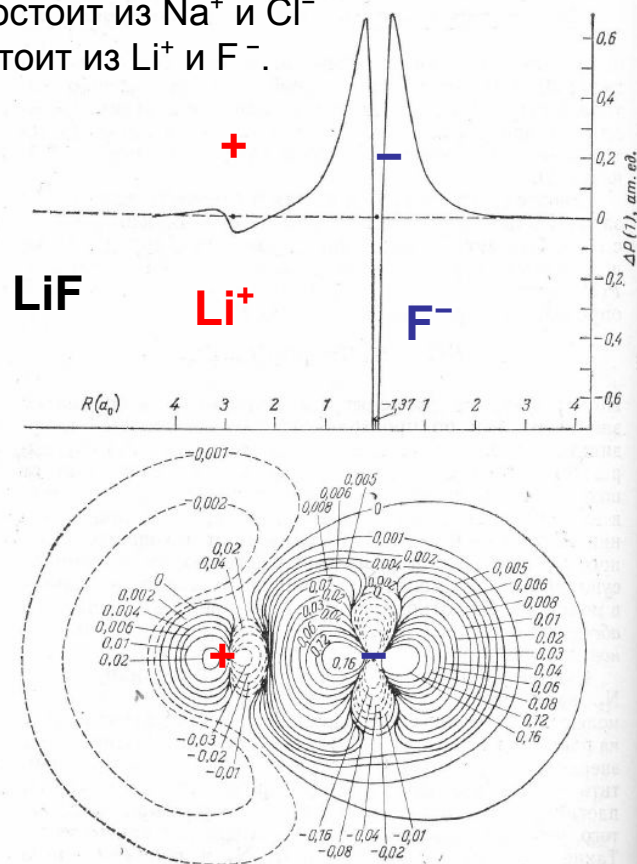
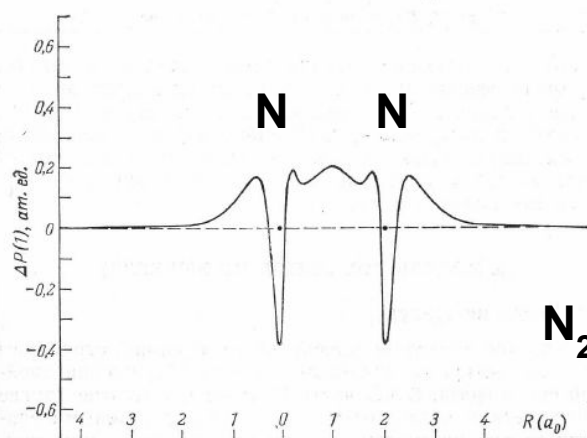


Рис. 11. Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для LiF на основании расчетов по Хартри-Фоку [взято из *Bader, Henneker, Cade, J. chem. physics, 46, 3381 (1967)*].

Если это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной.



Силы, приводящие к гомеополярной связи называются обменными.

Рис. 12. Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для N_2 на основании расчетов по Хартри-Фоку [взято из *Bader, Henneker, Cade, J. chem. physics, 46, 3381 (1967)*].

В процедуре ССП метода Хартри-Фока учитывается обменное взаимодействие

Типы химической связи: гомеоплярная связь

§ 46. Обменное взаимодействие

Тот факт, что в уравнении Шредингера не учитывается наличие у частиц спина, отнюдь не обесценивает это уравнение и все получающиеся с его помощью результаты. Дело в том, что электрическое взаимодействие частиц не зависит от их спинов¹⁾. Математически это означает, что гамильтониан системы электрически взаимодействующих частиц (в отсутствие магнитного поля) не содержит операторов спина, и потому при применении его к волновой функции никак не воздействует на спиновые переменные.

Поэтому уравнению Шредингера удовлетворяет в действительности каждая из компонент волновой функции; другими словами, волновая функция системы частиц может быть написана в виде произведения

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \varphi(r_1, r_2, \dots), \quad (46.1)$$

где функция φ зависит только от координат частиц, а функция χ — только от их спинов; о первой мы будем говорить как о *координатной* или *орбитальной*, а о второй — как о *спиновой* волновой функции. Уравнение Шредингера определяет по существу только координатную функцию φ , оставляя функцию χ произвольной. Во всех случаях, когда сам спин частиц нас не интересует, можно, следовательно, применять уравнение Шредингера, рассматривая в качестве волновой функции одну только координатную функцию, что и делалось в предыдущем изложении.

Однако несмотря на указанную независимость электрического взаимодействия частиц от их спина, существует своеобразная зависимость энергии системы от ее полного спина, простекающая в конечном итоге из принципа неразличимости одинаковых частиц.

Рассмотрим систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. В результате решения уравнения Шредингера мы найдем ряд уровней энергии, каждому из которых соответствует определенная симметричная или антисимметричная координатная волновая функция $\varphi(r_1, r_2)$. Действительно, в силу одинаковости частиц гамильтониан (а с ним и уравнение Шредингера) системы инвариантен по отношению к их перестановке. Если уровни энергии не вырождены, то при перестановке координат r_1 и r_2 функция $\varphi(r_1, r_2)$ может измениться только на постоянный множитель; производя же перестановку еще раз, убедимся, что этот множитель может быть равен только ± 1 ¹⁾.

¹⁾ Это справедливо лишь постольку, поскольку речь идет о нерелятивистском приближении. При учете релятивистских эффектов взаимодействие заряженных частиц оказывается зависящим от спина.

²⁾ При наличии же вырождения можно всегда выбрать такие линейные комбинации функций, относящихся к данному уровню, которые тоже удовлетворяют этому условию.

Обменное взаимодействие учитывается в процедуре ССП метода Хартри-Фока и по теории возмущений.

Предположим сначала, что частицы имеют спин нуль. Спиновый множитель для таких частиц вообще отсутствует, и волновая функция сводится к одной лишь координатной функции $\varphi(r_1, r_2)$, которая должна быть симметричной (поскольку частицы со спином нуль подчиняются статистике Бозе). Таким образом, не все из уровней энергии, получаю-

щихся при формальном решении уравнения Шредингера, могут в действительности осуществляться; те из них, которым соответствуют антисимметричные функции φ , для рассматриваемой системы невозможны.

Перестановка двух одинаковых частиц эквивалентна операции инверсии системы координат (начало которой выбрано посредине прямой, соединяющей обе частицы). С другой стороны, в результате инверсии волновая функция φ должна умножиться на $(-1)^l$, где l — орбитальный момент относительного движения обеих частиц (см. § 19). Сопоставляя эти соображения со сказанным выше, мы приходим к выводу, что система из двух одинаковых частиц со спином нуль может обладать только четным орбитальным моментом.

Далее, пусть система состоит из двух частиц со спином $\frac{1}{2}$ (скажем, электронов). Тогда полная волновая функция системы (т. е. произведение функции $\varphi(r_1, r_2)$ и спиновой функции $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) должна быть непременно антисимметричной по отношению к перестановке обеих частиц. Поэтому при симметричной координатной функции спиновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот. Будем писать спиновую функцию в спиновом виде, т. е. в виде спинора второго ранга χ^{ab} , каждый из индексов которого соответствует спину одного из электронов. Симметричной по спинам обеих частиц функции соответствует симметричный спинор ($\chi^{ab} = \chi^{ba}$), а антисимметричной — антисимметричный спинор ($\chi^{ab} = -\chi^{ba}$). Но мы знаем, что симметричный спинор второго ранга описывает систему с равным единиче полным спином, а антисимметричный спинор сводится к скаляру, что соответствует равному нулю спину.

Таким образом, мы приходим к следующему результату. Те уровни энергии, которым соответствуют симметричные решения $\varphi(r_1, r_2)$ уравнения Шредингера, могут фактически осуществляться при равном нулю полном спине системы, т. е. когда спины обоих электронов «антипараллельны», давая в сумме нуль. Значения же энергии, связанные с антисимметричными функциями $\varphi(r_1, r_2)$, требуют равного единиче полного спина, т. е. спины обоих электронов должны быть «параллельными».

Другими словами, возможные значения энергии системы электронов оказываются зависящими от ее полного спина. На этом основании можно говорить о некотором своеобраз-

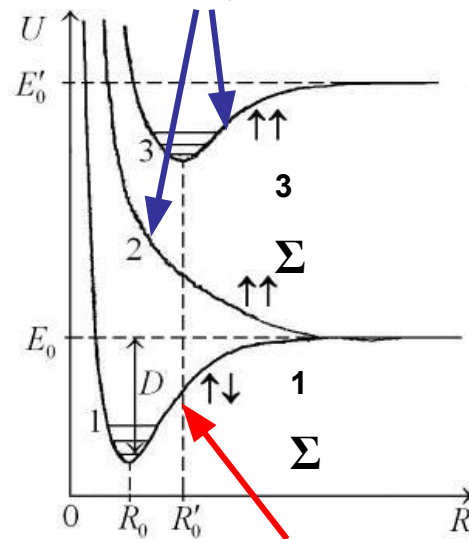
ном взаимодействии частиц, приводящем к этой зависимости. Это взаимодействие называют *обменным*. Оно представляет собой чисто квантовый эффект, полностью исчезающий (как и сам спин) при предельном переходе к классической механике.

См. файлы атом_ССП.pdf и частицы.pdf

Силы, приводящие к гомеоплярной связи называются обменными.

Простейший пример: молекула водорода H_2 с двумя валентными электронами

Возбужденные состояния с антисимметричными координатными волновыми функциями



Основное состояние с симметричной координатной волновой функцией