

Атомная физика

Лекция 11

проф. Попов Александр Михайлович

Многоэлектронные атомы

Одночастичные состояния и атомные оболочки

Электронное состояние	n, ℓ, m_ℓ, m_s	Не может быть повторяющихся наборов квантовых чисел			
гл. кв. число	1	2	3	4	
оболочки	K	L	M	N	
подоболочки	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$	
число мест	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14	

Атомная оболочка (слой) - совокупность электронов с одинаковым значением главного квантового числа. Число мест $2n^2$

Атомная подоболочка - совокупность электронов в атоме с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел. Число мест $2(2\ell + 1)$

Эквивалентные электроны – электроны, находящиеся в одной и той же подоболочке

Электронная конфигурация – распределение по оболочкам и подоболочкам $n\ell^k$

Многоэлектронные атомы

Сложение моментов количества движения невзаимодействующих частиц

$$\psi(1,2) = \psi_{\ell_1 m_1}(1) \psi_{\ell_2 m_2}(2) \equiv |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle \quad \text{Всего } (2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1) \text{ состояний}$$

$$\text{Суммарный момент } \hat{L} = \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2 \quad \hat{L}_z = \hat{\ell}_{z1} + \hat{\ell}_{z2}$$

$$\text{Коммутация } [\hat{\ell}_1^2, \hat{\ell}_2^2] = 0 \quad [\hat{\ell}_{z1}, \hat{\ell}_{z2}] = 0 \quad [\hat{\ell}_i^2, \hat{\ell}_{jz}] = 0 \quad i, j = 1, 2 \quad \text{Кроме того } [\hat{L}^2, \hat{\ell}_i^2] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{\ell}_{iz}] \neq 0$$

Два набора базисных функций $|\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle \quad |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle$

$$\hat{L}_z |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle = (\hat{\ell}_{1z} + \hat{\ell}_{2z}) |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle = \hat{\ell}_{1z} |\ell_1, m_1\rangle + \hat{\ell}_{2z} |\ell_2, m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |\ell_1, m_1\rangle \cdot |\ell_2, m_2\rangle$$

$$\hat{L}_z |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle = \hbar M_L |\ell_1, \ell_2, L, M_L\rangle$$

$$M_L = \ell_1 + \ell_2 \quad \longrightarrow \quad L_{\max} = \ell_1 + \ell_2 \quad L_{\min} = |\ell_1 - \ell_2|$$

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, |\ell_1 - \ell_2| + 1, |\ell_1 - \ell_2|$$

$$\sum_{L=|\ell_1-\ell_2}^{\ell_1+\ell_2} (2L+1) = \frac{(2(\ell_1 + \ell_2) + 1) + (2(\ell_1 - \ell_2) + 1)}{2} (2\ell_2 + 1) = (2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)$$

Правило сложения справедливо для моментов любой природы

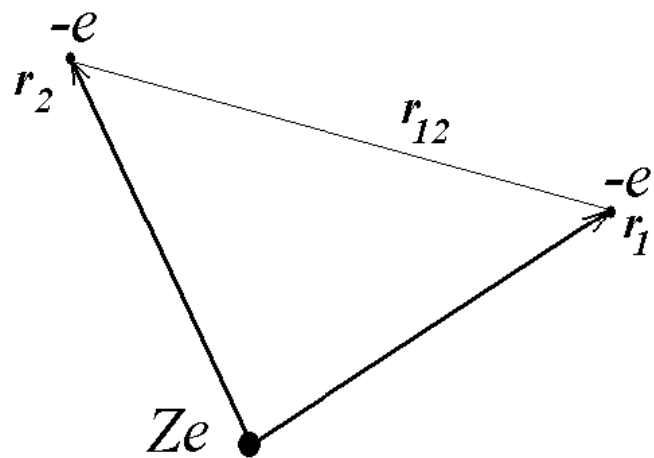
Сложение моментов количества движения. Примеры

- 1) pd – конфигурация двух электронов. Возможные значения суммарного орбитального момента?
- 2) Определить возможные значения полного спинового момента двух электронов.
- 3) Электрон в атоме находится в состоянии с орбитальным моментом, равным ℓ . Найти возможные квантовые числа полного механического момента электрона.

Сложение трех механических моментов

Конфигурация pdf

Атом гелия



гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}$

$$\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \quad \hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}$$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

0 – приближение ТВ

$$[\hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \quad \hat{H}_i\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i) \quad i = 1, 2$$

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = -Z^2 Ry \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Энергия основного состояния $E^{(0)} = -2Z^2 Ry$

Симметризованные функции

$$\psi_{S(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1))$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$$

Атом гелия II

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$$

Оператор спина нигде не стоит в гамильтониане, но пространственные части волновых функций зависят от спина и описывают совершенно различные распределения электронной плотности в атоме. Учет межэлектронного взаимодействия приведет к тому, энергия стационарных состояний в одной и той же конфигурации также будет зависеть от спинового состояния электронов

Спиновые функции двухэлектронной системы

$\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$

$$|\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2$$

$$\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad S = 1, \quad M_S = 1,$$

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S = 1, \quad M_S = 0,$$

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad S = 1, \quad M_S = -1,$$

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S = 0, \quad M_S = 0,$$

$2S + 1$ – мультиплетность (возможны синглеты и триплеты)

Атом гелия III

Основное состояние. Конфигурация $1s^2$ $n_1 = n_2 = 1$ $\ell_1 = \ell_2 = 0$

Возможна только симметричная относительно перестановки пространственная функция

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) \quad - \text{спиновая антисимметрична (синглет)}$$

Возбужденные состояния. Конфигурации $1s n\ell$

$$1s2s \quad n_1 = 1 \quad n_2 = 2 \quad \ell_1 = \ell_2 = 0$$

Пространственные функции

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1))$$

синглет

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) - \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1))$$

триплет

Это волновые функции термов 1S и 3S

Мы не учитываем энергию электростатического взаимодействия электронов. Энергии термов одинаковы.

Но! В триплетном состоянии электроны дальше друг от друга (эффект «симметричного» отталкивания)

Основное состояние атома гелия

Конфигурация $1s^2$

$$n_1 = n_2 = 1 \quad \ell_1 = \ell_2 = 0$$

Возможна только симметричная относительно перестановки пространственная функция

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) \quad - \text{спиновая антисимметрична (синглет)}$$

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right), \quad S = 0, \quad M_S = 0,$$

Поправка к энергии (электростатическое взаимодействие электронов)

$$\Delta E = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \longrightarrow \Delta E = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$\rho(\vec{r}) = e |\psi_{1s}(\vec{r})|^2 \quad \psi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp(-Zr/a_0)$$

$$\Delta E = \frac{5}{4} ZRy. \quad E = -(2Z^2 - \frac{5}{4}Z)Ry$$

$$\text{Гелий } (Z = 2) \quad E = -5.5Ry \approx 74.8 \text{ эВ}$$

$$I = 1.5Ry \approx 20.4 \text{ эВ} \quad I_{\text{exp}} \approx 24.6 \text{ эВ}$$

$$\Delta E = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

электростатическая энергия взаимодействия двух распределенных зарядов

Отрицательный ион водорода H^-

Возбужденные состояния атома гелия

Расщепление конфигурации на термы

$1sn\ell$

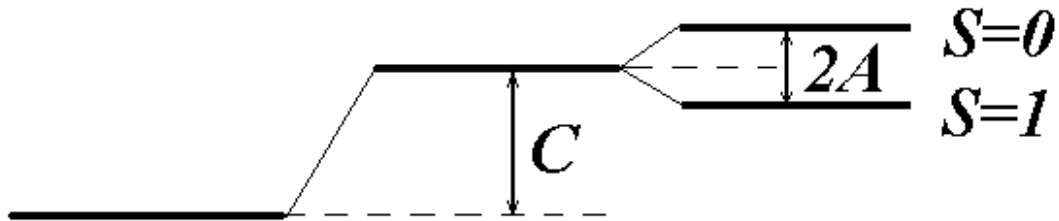
$$\Delta E_{S(A)} = \int |\psi_{S(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{1}{2} \int |(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{n\ell}(\vec{r}_2) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{n\ell}(\vec{r}_1))|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = C \pm A$$

$$C = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{n\ell}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

- кулоновский интеграл

$$A = \int \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{n\ell}(\vec{r}_2)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\psi_{n\ell}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

- обменный интеграл (“симметричная” часть энергии кулоновского взаимодействия)

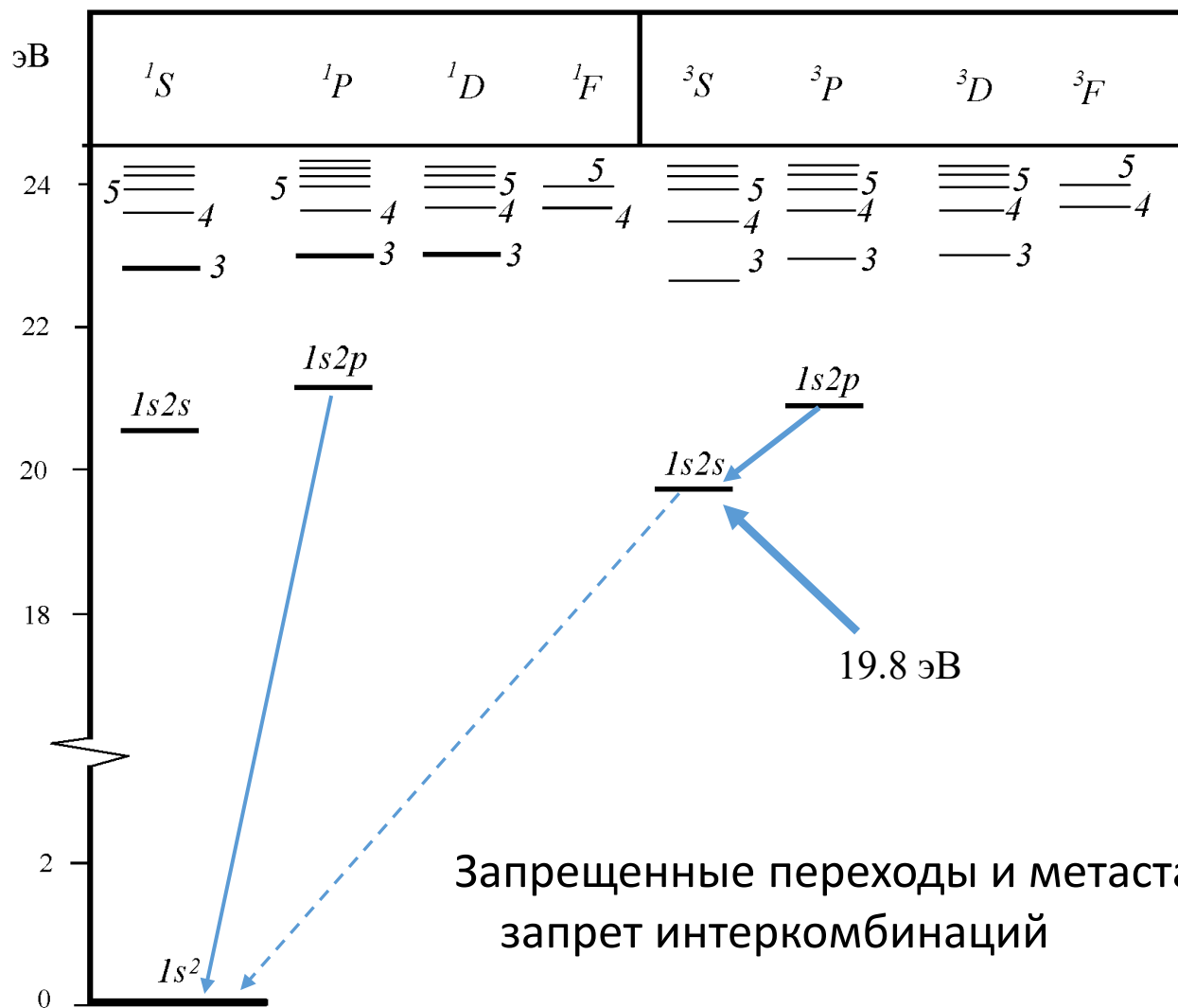


В триплетном состоянии электроны дальше друг от друга («отталкивание» слабее) \Rightarrow энергия взаимодействия электронов меньше \Rightarrow триплетный терм ниже по энергии

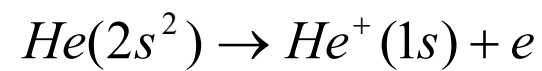
Конфигурация расщепилась на термы 1L и 3L . Например, $1s2p \rightarrow ^1P, ^3P$

Спектр атома гелия

Одноэлектронные возбуждения

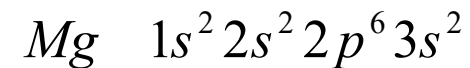


Дважды возбужденные состояния и автоионизация



Гелиеподобные атомы

Системы синглетов и триплетов



Конфигурация, терм, состояние

Электронная конфигурация – распределение по оболочкам и подоболочкам $n\ell^k$

Суммарный орбитальный момент двух электронов $\hat{L}^2 = \left(\hat{l}_1 + \hat{l}_2 \right)^2$ Можно показать, что с учетом электростатического взаимодействия электронов

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

Также очевидно, что $[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0$, где $\hat{S}^2 = \left(\hat{s}_1 + \hat{s}_2 \right)^2$ - оператор квадрата полного спина

Следовательно, в заданной конфигурации можно построить **набор состояний с заданными полным орбитальным и спиновым моментом** - атомные термы

Обозначение ^{2S+1}L : например, $1s3d$ (1D , 3D)

Есть еще спин-орбитальное взаимодействие

Считаем, что $V_{LS} \ll V_{ee}$ (верно для нетяжелых атомов): терм расщепляется на **состояния** (тонкая структура терма)

Обозначение $^{2S+1}L_J$: например, $1s3d$ ($^1D_{??}$, $^3D_{??}$)

Число состояний в терме – число возможных значений квантового числа J . Это $\min(2S + 1, 2L + 1)$

Иерархия взаимодействий в многоэлектронном атоме

Взаимодействие с ядром – межэлектронное взаимодействие – спин-орбитальное взаимодействие
конфигурация - терм - состояние

$$V_{LS} \ll V_{ee}$$

LS - СВЯЗЬ

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

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

Взаимодействие с ядром – спин-орбитальное взаимодействие - межэлектронное взаимодействие
конфигурация - терм - состояние

$$V_{\ell s} > V_{ee}$$

jj - СВЯЗЬ

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i$$

jj - связь реализуется в тяжелых многозарядных ионах, атомных ядрах

Существуют и другие типы связей...