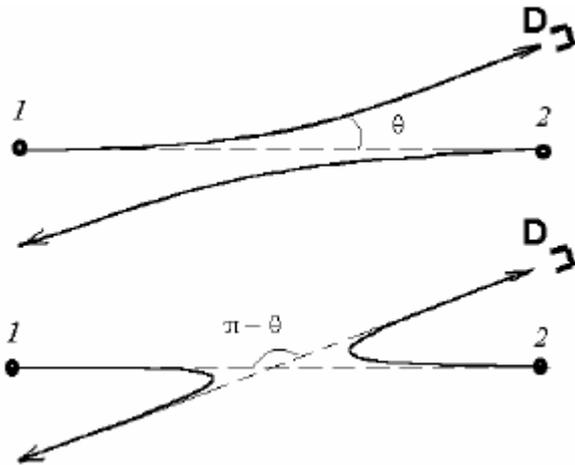
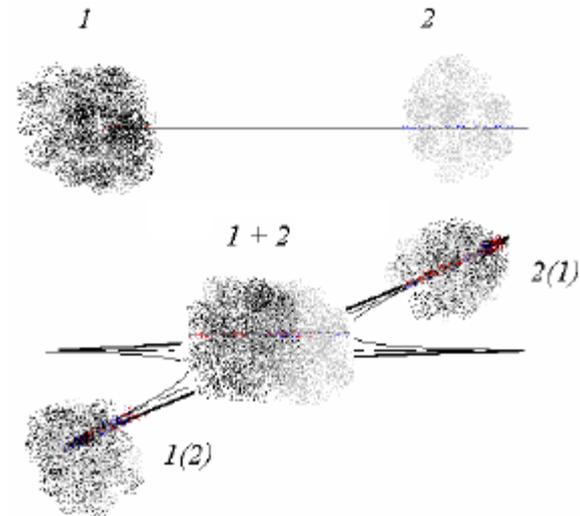


Тождественность квантовых частиц



Рассеяние классических частиц



Рассеяние квантовых частиц

Для квантовых систем тождественных частиц допустимы лишь симметричные или антисимметричные волновые функции

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = P\psi(x_2, x_1) \quad P - \text{оператор перестановки}$$

$$\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2) \quad \Rightarrow \quad \psi_S(x_1, x_2) = \psi_S(x_2, x_1)$$

$$\psi_A(x_1, x_2) = -\psi_A(x_2, x_1)$$

$$P = \pm 1$$

Квантовое описание системы многих частиц

$$\hat{H}\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U(x_1, x_2)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + U(x_1)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + U(x_2)$$

$$U(x_1, x_2)$$

энергия
взаимодействия

Невзаимодействующие частицы

$$U(x_1, x_2) = 0$$

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$$

$$\psi(x_2, x_1) = \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \neq \psi(x_1, x_2)$$

$$\psi_S(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \}$$

Бозоны $S=0, 1, 2, \dots$ фотон, пионы, ${}^4\text{He}$...

$$\psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_a(x_2)\psi_b(x_1) \}$$

Фермионы $S=1/2, 3/2, \dots$ e, p, n, ${}^3\text{He}$...

Следствия неразличимости квантовых частиц. Обменное взаимодействие.

Бозоны (симметричная волновая функция) – тенденция к объединению.

Плотность вероятности максимальна, когда частицы находятся рядом ($x_1=x_2$ - биссектриса угла между осями x_1 и x_2).

Фермионы (антисимметричная волновая функция) - тенденция к разъединению.

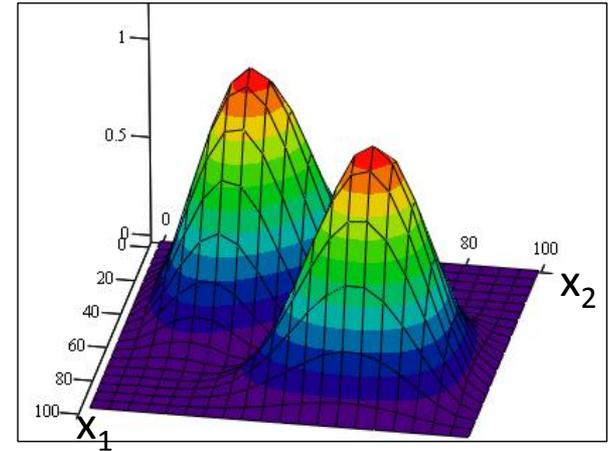
Плотность вероятности максимальна, когда частицы удалены друг от друга. Вероятность найти частицы в одной и той же области ($x_1=x_2$) равна нулю – принцип запрета Паули.

$$n1 := 1 \quad n2 := 2 \quad a := 100 \quad x1 := 1..100 \quad x2 := 1..100$$

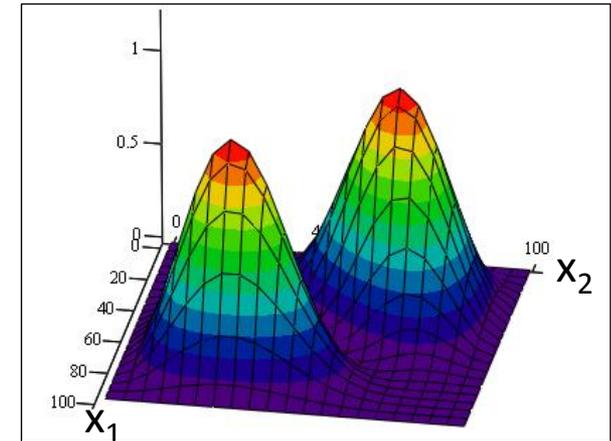
$$\psi_s(x1, x2) := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) + \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) \right)$$

$$\psi_a(x1, x2) := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) - \sin\left(n2 \cdot \pi \cdot \frac{x1}{a}\right) \cdot \sin\left(n1 \cdot \pi \cdot \frac{x2}{a}\right) \right)$$

$$\psi_s2(x1, x2) := (\psi_s(x1, x2))^2 \quad \psi_a2(x1, x2) := (\psi_a(x1, x2))^2$$



ψ_s2



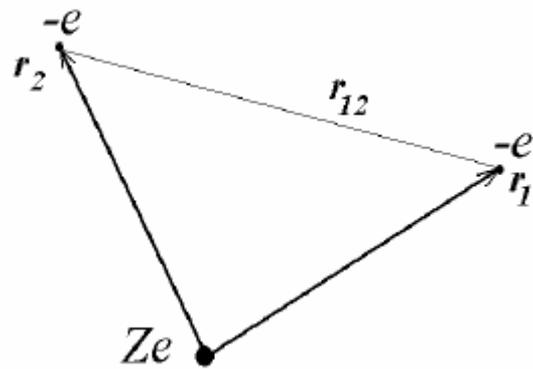
ψ_a2

На графике показаны квадраты плотности вероятности для симметричной и антисимметричной волновой функции двух невзаимодействующих частиц в бесконечной яме, которые с равной вероятностью могут находиться в основном и первом возбужденном состоянии.

Атом гелия

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad \hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad \hat{V}_{12} = e^2/r_{12}$$



$$[\hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$$

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

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

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

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S = 1, \quad M_S = 0, \quad \Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$$

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

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S = 0, \quad M_S = 0, \quad \Psi(\xi_1, \xi_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$$

Атом гелия

Расчет поправки к энергии методом теории возмущений:

$$\Delta E = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

Для основного состояния $1s^2$

$$\Delta E = \int |\Psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

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

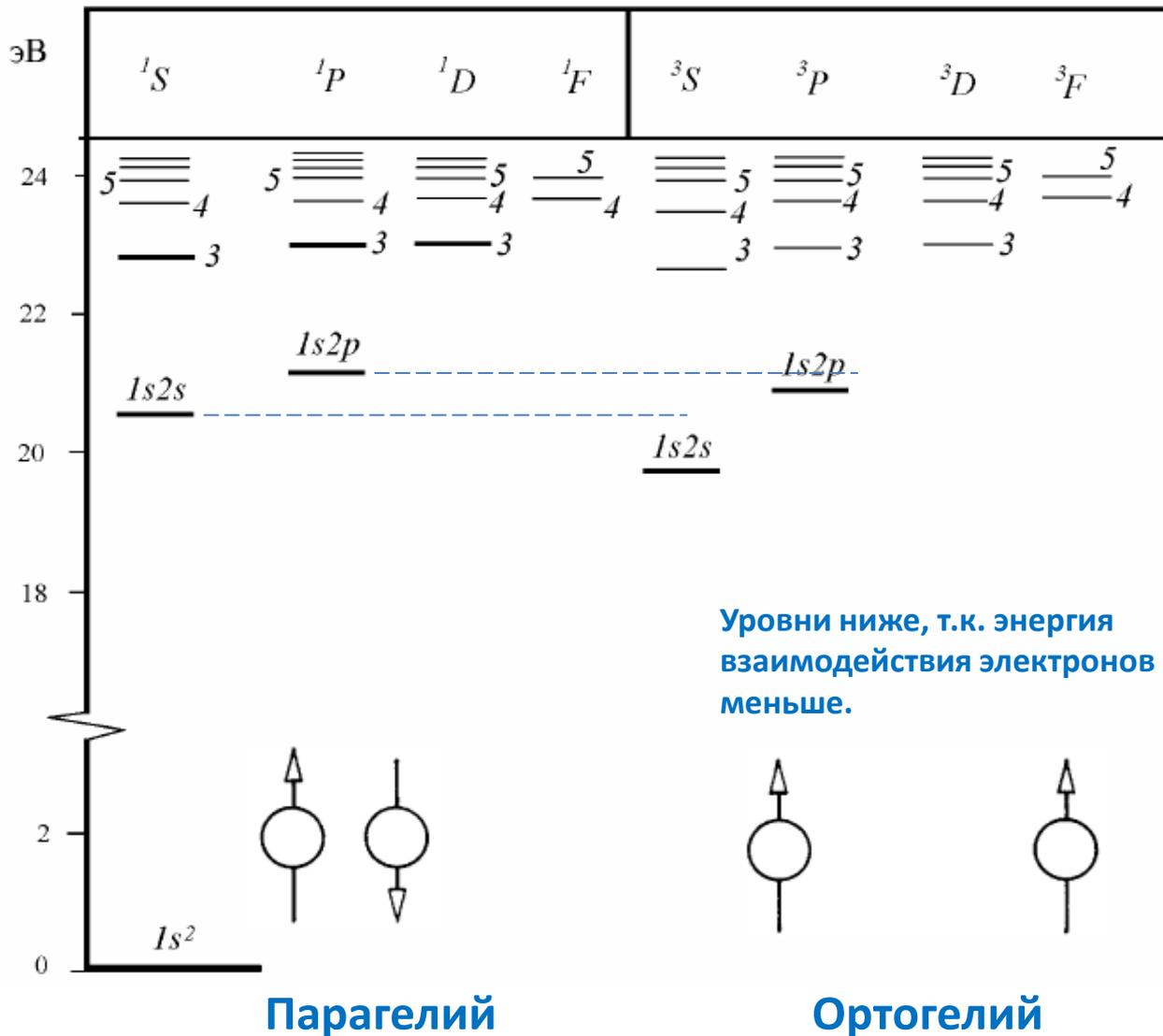
$$\Psi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp(-Zr/a_0)$$

$$\Delta E = \frac{5}{4} ZRy$$

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

$$E = -5.5Ry \approx -74.8 \text{ эВ.}$$

Эксперимент: -79 эВ.



Атом гелия

Для конфигурации $1sn\ell$

$$\Delta E_{S(A)} = \int |\Psi_{S(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 =$$

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

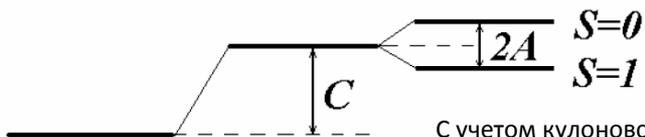
$$C = \int |\Psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{n\ell}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

- кулоновская энергия

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

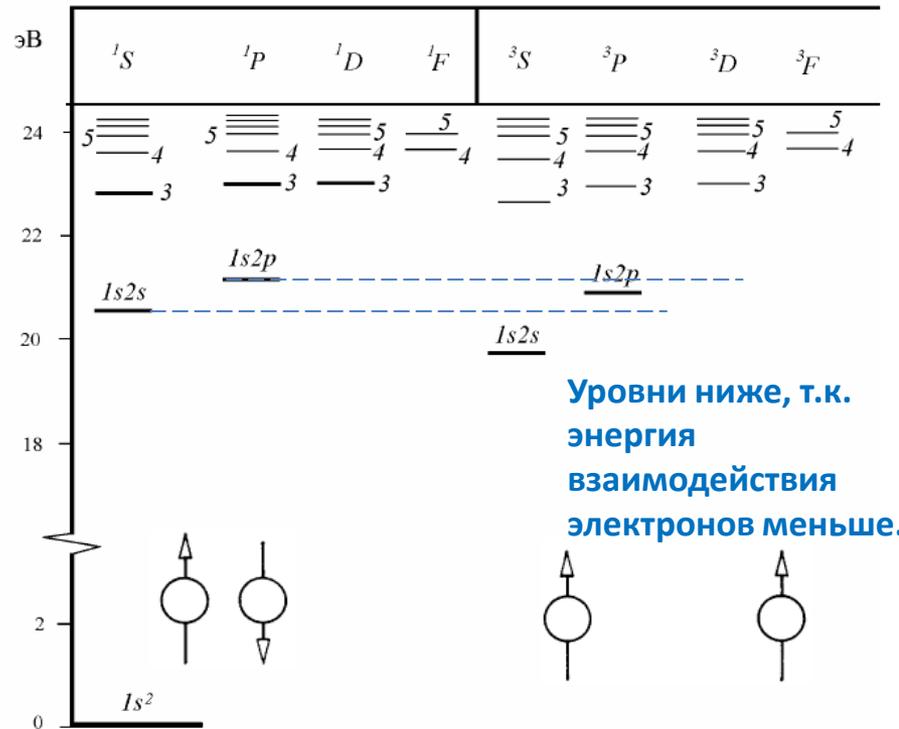
- обменная энергия

Расщепление уровня энергии на термы с учетом кулоновского взаимодействия двух электронов.



С учетом кулоновского и обменного взаимодействия.

С учетом кулоновского, но без учета обменного взаимодействия электронов.



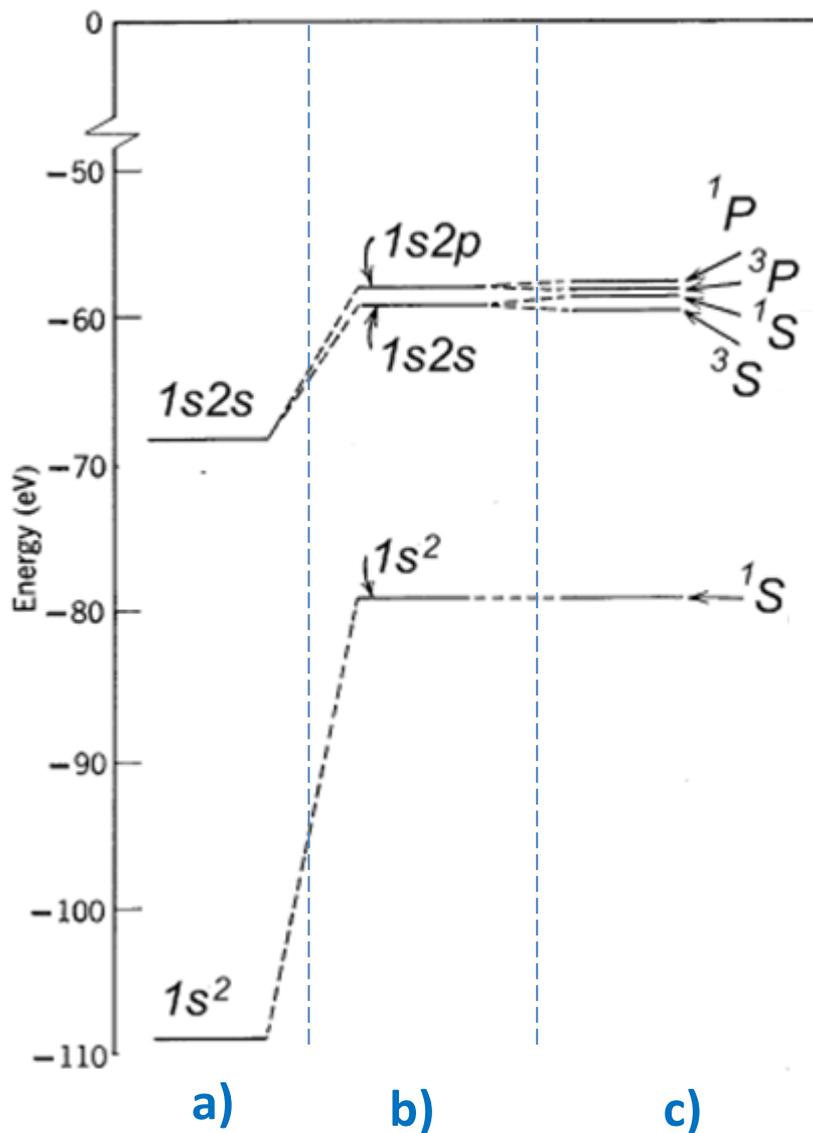
Уровни ниже, т.к. энергия взаимодействия электронов меньше.

Парагелий

Ортогелий

Без учета взаимодействия электронов, (электроны взаимодействуют только с ядром).

Атом гелия



Низшие уровни энергии атома гелия:

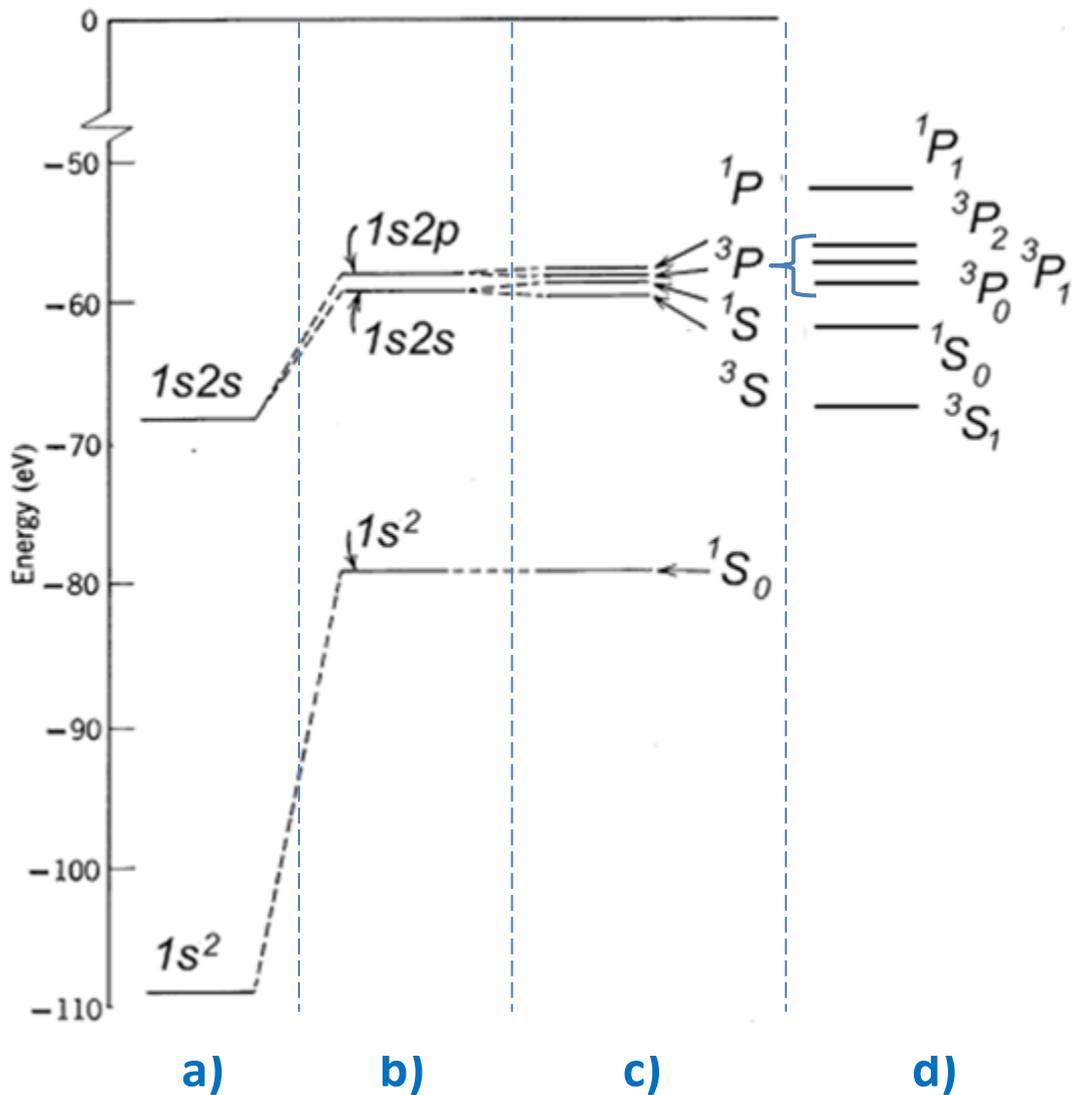
слева (a): без учета кулоновского взаимодействия электронов

в центре (b): с учетом кулоновского, но без учета обменного взаимодействия электронов

справа (c): с учетом кулоновского и обменного взаимодействия электронов (все триплеты ниже по энергии т.к. для них энергия электростатического взаимодействия электронов меньше)



Атом гелия



Низшие уровни энергии атома гелия:

(a): без учета кулоновского взаимодействия электронов

(b): с учетом кулоновского, но без учета обменного взаимодействия электронов

(c): с учетом кулоновского и обменного взаимодействия электронов (все триплеты ниже по энергии т.к. для них энергия взаимодействия электронов меньше)



(d): мультиплетное расщепление уровней с учетом спин-орбитального (тонкого) взаимодействия (не в масштабе).

мультиплетность = $\min[(2S+1), (2L+1)]$
все S термы - синглеты!

Многоэлектронный атом

Приближение самосогласованного поля (метод Хартри – Фока).

Состояние i -того электрона описывается волновой функцией, которая определяется из одночастичного уравнения Шредингера, описывающего движение этого электрона в самосогласованном потенциале, созданном ядром и всеми другими электронами. Самосогласованный потенциал сохраняет центральную симметрию, поэтому состояние электрона определяется теми же квантовыми числами n, l, m_l, m_s , что и для одноэлектронного атома.

Электростатические силы, действующие между электронами, изменяются в зависимости от полного орбитального L и спинового момента S данной электронной конфигурации, т.к. волновые функции с разной пространственной симметрией приводят к разным значениям среднего удаления электронов друг от друга и, как следствие, разной величине энергии электростатического взаимодействия электронов. При этом величина расщепления уровней энергии (термов) определяется обменной частью кулоновского интеграла межэлектронного взаимодействия.

Устойчивые конфигурации отвечают только определенным значениям полного орбитального L и полного спинового момента S . Если электростатическое взаимодействие электронов в атоме значительно больше спин-орбитального взаимодействия (приближение LS , или нормальной связи), то $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ и $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. В противном случае (для тяжелых атомов),

суммарный момент атома равен сумме спин-орбитальных моментов $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$ (j - j связь).

Энергия спин – орбитального взаимодействия $E_{LS} \sim Z^4 \alpha^2 Ry$, энергия электростатического взаимодействия $E_{ee} \sim ZRy$, поэтому j - j связь реализуется при $Z \geq Z^* \cong \alpha^{-2/3} \cong 27$.

Многоэлектронный атом. Тонкая структура терма.

Спин – орбитальное взаимодействие приводит к появлению тонкой структуры: терм расщепляется на группу состояний - мультиплет, число компонентов которого определяется числом возможных ориентаций векторов L и S , то есть числом возможных значений квантового числа J , задающего величину полного момента электронной оболочки атома. Для LS - связи

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Обозначение терма $^{2S+1}L_J$ $^2S_{1/2}; ^2P_{1/2}; ^2P_{3/2} \dots$

мультиплетность = $\min[(2S + 1), (2L + 1)]$

Правило интервалов Ланде:

Оператор спин – орбитального взаимодействия

$$\hat{V}_{LS} = A(\hat{L}\hat{S})$$

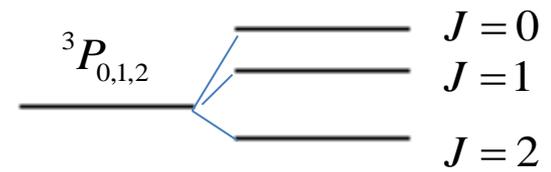
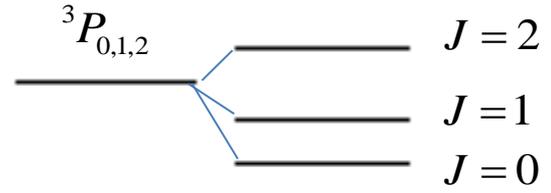
$$\hat{V}_{LS} = \frac{A(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)}{2}$$

$$E_J = \frac{A}{2}(J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1))$$

расстояние между соседними компонентами мультиплета

$$\Delta E_J = E_J - E_{J-1} = AJ$$

Нормальный мультиплет



Обращенный мультиплет

Заполнение электронных оболочек (слоев)



Вольфганг Паули
(1940)

Кратность вырождения $N = 2n^2$

Оболочка	K		L			M								
Подоболочка (n, l)	1s	2s	2p			3s	3p			3d				
m_l	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Число электронов	2	2	6			2	6			10				

Полностью заполненные оболочки (замкнутые)

$$\vec{L} = 0 \quad \vec{S} = 0 \quad \vec{J} = 0$$

Правило Маделунга: } Заполнение оболочек происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$, с приоритетом по n .

(обычно, 4s и 5s подоболочки заполняются раньше, чем 3d и 4d)

$n+l:$	1	2	3	4	5	6	7
	1s	2s	2p 3s	3p 4s	3d 4p 5s	4d 5p 6s	4f 5d 6p 7s
Z	1	3	5 11	13 19	21 31 37	39 49 55	57 72 82 87

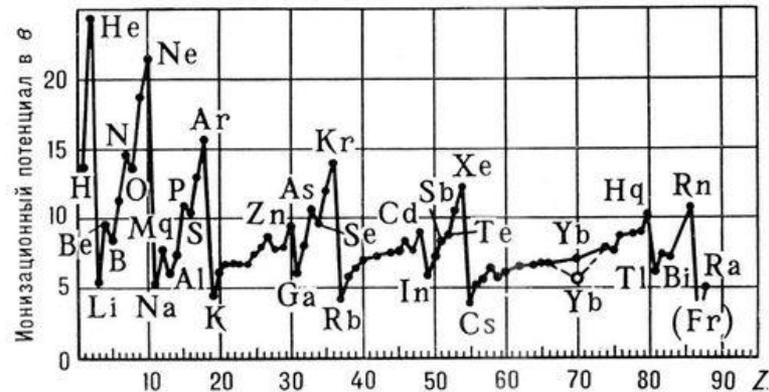
Z - заряд ядра атома, у которого начинается заполнение указанной подоболочки.

В любом квантовом состоянии не может находиться более одного электрона

Нобелевская премия по физике
(1945)

Периодическая таблица Д.И.Менделеева

Элемент Z	L			M			N		Основной терм
	K 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	$1S_0$
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	$3P_0$
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	$3P_2$
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	$1S_0$
11 Na	2	2	6	1	—	—	—	—	$2S_{1/2}$
12 Mg	2	2	6	2	—	—	—	—	$1S_0$
13 Al	2	2	6	2	1	—	—	—	$2P_{1/2}$
14 Si	2	2	6	2	2	—	—	—	$3P_0$
15 P	2	2	6	2	3	—	—	—	$4S_{3/2}$
16 S	2	2	6	2	4	—	—	—	$3P_2$
17 Cl	2	2	6	2	5	—	—	—	$2P_{3/2}$
18 Ar	2	2	6	2	6	—	—	—	$1S_0$
19 K	2	2	6	2	6	—	1	—	$2S_{1/2}$
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2	—	$1S_0$
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2	—	$2D_{3/2}$
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2	—	$3F_2$



Ионизационные потенциалы атомов.

Правила Хунда

1. Минимальной энергией данной электронной конфигурации обладает терм с наибольшим возможным значением спина S и с наибольшим возможным при таком S значении L .

2. При этом квантовое число

$$J = \begin{cases} |L - S|, & \text{если подоболочка заполнена менее, чем наполовину,} \\ L + S & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$



Минимальной энергией обладают конфигурации с наибольшим спином и орбитальным моментом

“Правило” $(n+l)$: Заполнение оболочек происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$, с приоритетом по n