

## 22 Атом гелия

Первым примером многоэлектронной системы в таблице Менделеева является атом гелия. Мы познакомимся с двумя принципиальными отличиями гелия от атома водорода. В формировании энергетической структуры атома гелия важную роль играет принцип Паули. Обменное взаимодействие двух электронов гелия приводит к своеобразному разделению термов на «парагелий» и «ортогелий». Кроме того, в двухэлектронной системе возможно одновременное возбуждение сразу обоих электронов с последующим самопроизвольным распадом на ион HeII и свободный электрон. Такое состояние атома называют «автоионизационным».

В отличие от чисто кулоновского поля, уравнение Шредингера для атома гелия не имеет аналитического решения, и мы воспользуемся методом последовательных приближений.

### 22.1 Волновые функции нулевого приближения

Запишем уравнение Шредингера для двухэлектронной системы:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0.$$

Пространственными аргументами волновой функции являются радиус-векторы  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  двух электронов:  $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Потенциальная энергия  $U$  складывается из трёх частей:

$$U = U_1 + U_2 + U_{12},$$

где

$$U_1 = -\frac{e^2}{r_1}, \quad U_2 = -\frac{e^2}{r_2}, \quad U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Здесь  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  (см. рис. 22.1). Введём обозначение:

$$\psi(1, 2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Оператор Лапласа представляет собой сумму двух слагаемых, каждое из которых действует только на свои координаты:

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta_1 + \Delta_2, \\ \Delta_1 &= \Delta_{r_1} + \frac{1}{r_1^2} \Delta_{\theta_1, \varphi_1}, \\ \Delta_2 &= \Delta_{r_2} + \frac{1}{r_2^2} \Delta_{\theta_2, \varphi_2}.\end{aligned}$$

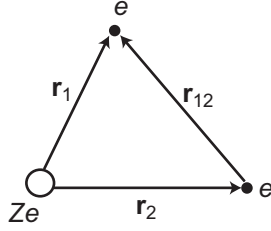


Рис. 22.1. Кулоновское взаимодействие электронов и ядра.

Мы воспользовались обозначениями (16.2.5) для радиальной и угловой части оператора Лапласа. При условии аддитивности независимых гамильтонианов, волновую функцию можно представить в следующем виде:

$$\psi(1, 2) \equiv \psi_1\psi_2 = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2).$$

Подставим волновую функцию в таком виде в уравнение Шредингера и учтём, что каждый оператор Лапласа действует только на функцию, зависящую от своих координат. Тогда получим

$$\psi_2\Delta_1\psi_1 + \psi_1\Delta_2\psi_2 + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_1 - U_2 - U_{12})\psi_1\psi_2 = 0.$$

Поделим это выражение на  $\psi_1\psi_2$ :

$$\frac{\Delta_1\psi_1}{\psi_1} + \frac{\Delta_2\psi_2}{\psi_2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_1 - U_2 - U_{12}) = 0.$$

Объединим величины, зависящие от одной и той же координаты и умножим уравнение на  $\frac{\hbar^2}{2m}$ :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta_1\psi_1}{\psi_1} - U_1 \right) + \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta_2\psi_2}{\psi_2} - U_2 \right) = -E + U_{12}.$$

В нулевом приближении кулоновскую энергию взаимодействия электронов  $U_{12}$  положим равной нулю:

$$\underbrace{\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta_1\psi_1}{\psi_1} - U_1(\mathbf{r}_1) \right)}_{-E_1} + \underbrace{\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta_2\psi_2}{\psi_2} - U_2(\mathbf{r}_2) \right)}_{-E_2} = -E.$$

Теперь в правой части уравнения стоит число  $E$  с размерностью энергии, а в каждой из левых скобок — функции только одной переменной ( $\mathbf{r}_1$ , либо  $\mathbf{r}_2$ ). В силу независимости координат электронов каждая из скобок должна сводиться к числу. Числа в скобках мы обозначили « $-E_1$ » и

« $-E_2$ ». Получается два уравнения, в каждом из которых присутствуют координаты только одной из частиц:

$$\Delta_1 \psi_1 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - U_1) \psi_1 = 0 \quad (22.1a)$$

$$\Delta_2 \psi_2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_2 - U_2) \psi_2 = 0. \quad (22.1b)$$

Константы разделения  $E_1$  и  $E_2$  в сумме дают энергию атома:

$$E_1 + E_2 = E. \quad (22.2)$$

Итак, в нулевом приближении задача об атоме гелия свелась к двум задачам об атоме водорода — в отдельности для каждого электрона. Это не удивительно, так как мы полностью пренебрегли взаимодействием электронов, положив  $U_{12}$  равной нулю.

Отметим, что такое приближение справедливо далеко не всегда. Например, в атоме гелия взаимодействие электронов сравнимо по величине с их потенциальной энергией в поле ядра. Но рассматриваемое приближение становится достаточно точным при больших значениях заряда ядра  $Z$ , так как  $U_1$  и  $U_2$  пропорциональны  $Z$ , а  $U_{12}$  от  $Z$  не зависит.

Запишем собственные значения энергии нулевого приближения:

$$E_1 \equiv E_i = -\frac{Ry}{n_i^2} \quad (22.3a)$$

$$E_2 \equiv E_k = -\frac{Ry}{n_k^2}, \quad (22.3b)$$

где  $n_i, n_k$  — значения главного квантового числа для каждого электрона в отдельности. Им соответствуют волновые функции

$$\psi_1 \equiv \psi_i = R_{n_i l_i}(r_1) Y_{l_i m_i}(\theta_1, \varphi_1), \quad (22.4a)$$

$$\psi_2 \equiv \psi_k = R_{n_k l_k}(r_2) Y_{l_k m_k}(\theta_2, \varphi_2). \quad (22.4b)$$

Здесь  $i$  и  $k$  представляют независимо выбранные пары из набора  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d \dots$  с соответствующими магнитными квантовыми числами.

## 22.2 Учёт взаимодействия электронов

Теперь в рамках теории возмущений учтём энергию кулоновского взаимодействия электронов. Ещё раз следует оговориться, что величина  $U_{12}$ , которую мы формально считаем малой, у атома гелия может быть сопоставима с  $U_1$  и  $U_2$ . Поэтому в данном случае речь идёт, скорее, не о количественных расчётах, а о качественном анализе *обменного* взаимодействия, обусловленного тождественностью электронов в атоме.

В разделе 18.5 мы уже вычисляли малую поправку к энергетическому уровню. Она равна среднему значению возмущающего потенциала

$\langle U_{12} \rangle$ , вычисленного с волновыми функциями нулевого приближения (в данном случае — симметричной или антисимметричной):

$$\Delta E = \langle U_{12} \rangle = \int \psi_{S,A}^*(1,2) U_{12} \psi_{S,A}(1,2) d\mathbf{r}.$$

Здесь  $d\mathbf{r} = d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$ . Подставляя сюда формулы (21.17) для  $\psi_{S,A}(1,2)$  получим следующее выражение для поправки:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ik}^* \pm \psi_{ki}^*) \right] U_{12} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ik}^* \pm \psi_{ki}^*) \right] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{2} (I_1 + I_2 \pm I_3 \pm I_4), \end{aligned} \quad (22.5a)$$

где введены обозначения

$$I_1 = \int \psi_{ik}^* U_{12} \psi_{ik} d\mathbf{r} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}, \quad (22.5b)$$

$$I_2 = \int \psi_{ki}^* U_{12} \psi_{ki} d\mathbf{r} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}, \quad (22.5c)$$

$$I_3 = \int \psi_{ik}^* U_{12} \psi_{ki} d\mathbf{r} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}, \quad (22.5d)$$

$$I_4 = \int \psi_{ki}^* U_{12} \psi_{ik} d\mathbf{r} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}. \quad (22.5e)$$

Если в подынтегральной функции (22.5b) выполнить замену  $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ , то получится подынтегральная функция (22.5c), следовательно,  $I_1 = I_2$ . Обозначим их значения как  $C$ :

$$I_1 = I_2 = C.$$

Аналогично, сопоставляя (22.5d) и (22.5e), убеждаемся в равенстве  $I_3 = I_4$ . Эти два интеграла обозначим  $A$ :

$$I_3 = I_4 = A.$$

Итак, поправка к энергии системы равна

$$\Delta E = C \pm A.$$

Здесь первое слагаемое называют кулоновской энергией, а второе — обменной. Именно обменное взаимодействие снимает вырождение, в то время как кулоновская энергия приводит только к сдвигу уровня. Сказанное иллюстрируется рис.22.2.

Раскроем физический смысл обеих поправок. С этой целью кулоновскую энергию запишем в следующей форме:

$$C = I_1 = \int [e\psi_i^*(1)\psi_i(1) d\mathbf{r}_1] \frac{1}{r_{12}} [e\psi_k^*(2)\psi_k(2) d\mathbf{r}_2].$$

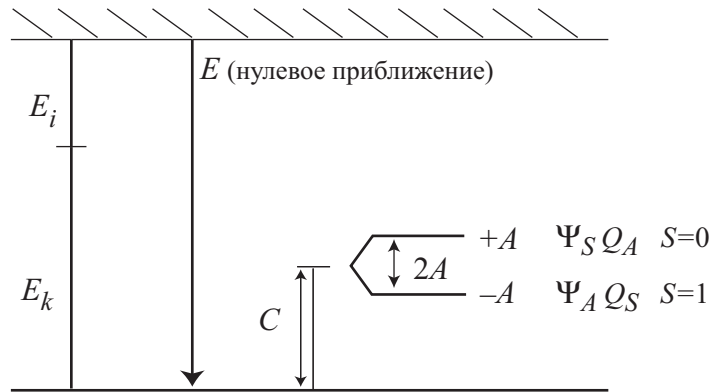


Рис. 22.2. Обменное взаимодействие снимает вырождение.

В квадратных скобках стоят заряды, находящиеся в объёмах  $d^3\mathbf{r}_1$  и  $d^3\mathbf{r}_2$ :

$$d\rho_i = e|\psi_i(1)|^2 d\mathbf{r}_1,$$

$$d\rho_k = e|\psi_k(2)|^2 d\mathbf{r}_2,$$

$$C = \int d\rho_i(1) \frac{1}{r_{12}} d\rho_k(2).$$

Таким образом, здесь мы имеем дело с обычным кулоновским взаимодействием распределённых зарядов, что схематически изображено на рис. 22.3. Аналогичным образом попытаемся выразить и обменную энер-

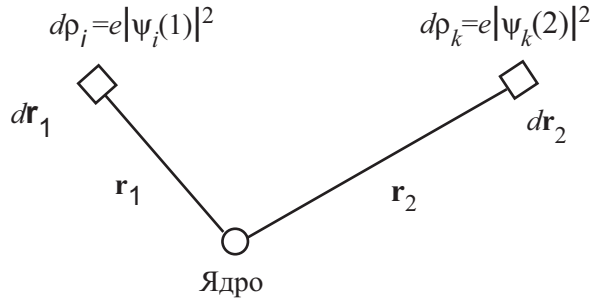


Рис. 22.3. Кулоновское взаимодействие зарядов.

гию:

$$A = \int [e\psi_i^*(1)\psi_k(1) d\mathbf{r}_1] \frac{1}{r_{12}} [e\psi_k^*(2)\psi_i(2) d\mathbf{r}_2].$$

Получается, что в объёмах  $d\mathbf{r}_1$  и  $d\mathbf{r}_2$  находятся заряды со «смешанной» плотностью:

$$A = \int d\rho_{ik}(1) \frac{1}{r_{12}} d\rho_{ki}(2),$$

то есть, электроны в состояниях  $i$  и  $k$  как бы меняются местами. Именно

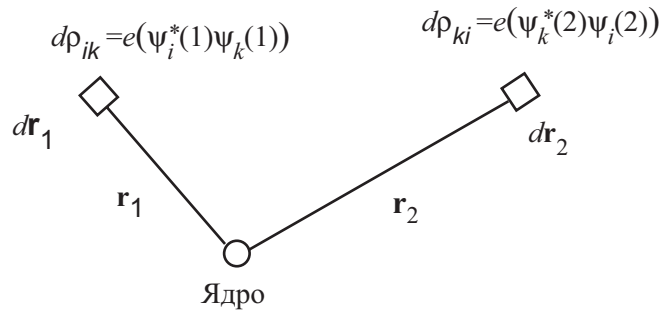


Рис. 22.4. Обменное взаимодействие.

по этой причине величину  $A$  назвали энергией обменного взаимодействия. Наглядное представление о нём можно получить из рис. 22.4.

### Модели обменного взаимодействия в классической механике

Хотя обменное взаимодействие имеет чисто квантовую природу, тем не менее, существуют его классические аналоги. На рис. 22.5 изображены

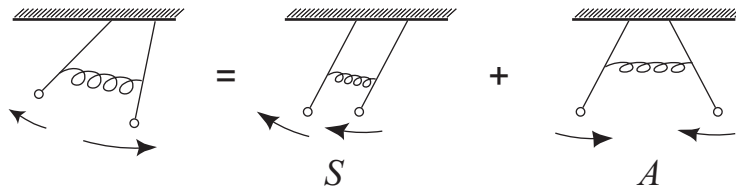


Рис. 22.5. Связанные маятники.

жены колебания двух связанных маятников с одинаковыми значениями всех параметров. В такой системе энергия мигрирует из одного маятника в другой. Возникающие сложные колебания можно разложить на колебания двух типов: симметричные, когда оба маятника движутся в одну сторону, и антисимметричные, когда направления их скоростей противоположны.

Другой пример: колебания токов на рис.22.6 в двух одинаковых  $LC$ -контурах, связанных взаимной индукцией  $M$ . Их можно представить как суперпозицию симметричных и антисимметричных колебаний с частотами

$$\omega_{S,A} = \omega_{\pm} = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 \pm M/L}}.$$

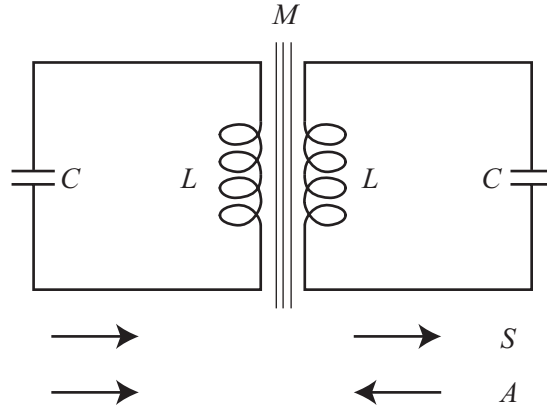


Рис. 22.6. Объединённые контуры.

### Обменное взаимодействие в нестационарной задаче

Мы лучше поймём природу обменного взаимодействия в квантовой механике, если рассмотрим нестационарное уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial F}{\partial t} = EF.$$

Из девятой главы мы знаем, что при не зависящем от времени гамильтониане  $\hat{H}$  решение уравнения Шредингера можно выразить в виде:

$$F = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right),$$

где энергия  $E$  есть собственное значение стационарного уравнения (9.2b). Пусть существуют два состояния с одинаковой энергией. Без учёта обменного взаимодействия в правую часть уравнения для каждой функции входит только она сама:

$$i\hbar \frac{\partial F_1}{\partial t} = EF_1,$$

$$i\hbar \frac{\partial F_2}{\partial t} = EF_2.$$

Иными словами, состояния «1» и «2» эволюционируют независимо друг от друга.

Учтём обменное взаимодействие. Теперь в правую часть уравнения для волновой функции одного состояния входит функция другого состояния:

$$i\hbar \frac{\partial F_1}{\partial t} = EF_1 + AF_2,$$

$$i\hbar \frac{\partial F_2}{\partial t} = EF_2 + AF_1.$$

Таким образом, имеет место взаимодействие состояний. Сложим и вычтем последние два уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial(F_1 + F_2)}{\partial t} = (E + A)(F_1 + F_2),$$

$$i\hbar \frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial t} = (E - A)(F_1 - F_2).$$

Видно, что верхнее выражение представляет собой уравнение для симметричной комбинации  $F_S = F_1 + F_2$ , а нижнее – для антисимметричной  $F_A = F_1 - F_2$ :

$$i\hbar \frac{\partial F_S}{\partial t} = (E + A)F_S,$$

$$i\hbar \frac{\partial F_A}{\partial t} = (E - A)F_A.$$

Запишем решение полученной системы уравнений:

$$F_S = a \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E + A)t\right),$$

$$F_A = b \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(E - A)t\right).$$

и снова вернёмся к волновым функциям  $F_1$  и  $F_2$ :

$$F_1 = (F_S + F_A)/2 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \times \left[ a \exp\left(-\frac{i}{\hbar}At\right) + b \exp\left(\frac{i}{\hbar}At\right) \right],$$

$$F_2 = (F_S - F_A)/2 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \times \left[ a \exp\left(-\frac{i}{\hbar}At\right) - b \exp\left(\frac{i}{\hbar}At\right) \right].$$

Пусть в начальный момент времени при  $t = 0$  атом находится в состоянии «1»:  $F_1=1$ , а  $F_2=0$ . Тогда из последней системы уравнений следует  $a=b=1$ . Подставляя в неё эти значения, выразим сумму и разность экспонент через тригонометрические функции:

$$F_1 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \cos\left(\frac{A}{\hbar}t\right),$$

$$F_2 = -i \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \sin\left(\frac{A}{\hbar}t\right).$$

Вероятность состояния определяется квадратом модуля волновой функции:

$$W_1 = |F_1|^2 = \cos^2\left(\frac{A}{\hbar}t\right),$$

$$W_2 = |F_2|^2 = \sin^2\left(\frac{A}{\hbar}t\right).$$



На рис.22.7 видно, что плотности вероятности осциллируют с периодом, определяемым величиной обменного взаимодействия. Характерное

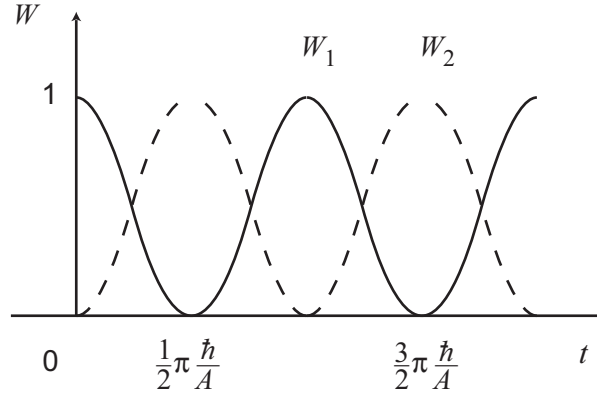


Рис. 22.7. Эволюция вероятности при обменном взаимодействии.

время обмена  $\tau \sim \hbar/A$  при энергии взаимодействия порядка нескольких электронвольт составляет величину  $\tau \sim 10^{-16} \div 10^{-17}$  с, то есть, сравнимо с атомной единицей времени.

### 22.3 Метод Слетера

Этот приближённый метод расчета атомных уровней разработан Дж. Слетером в 1930г. Он даёт хороший результат для не очень сложных атомов и, в особенности — для многозарядных ионов. Метод заключается в том, что полная энергия электронной оболочки  $E(n_1, n_2)$  складывается из энергий отдельных электронов  $E(n_1)$  и  $E(n_2)$ . Учёт взаимодействия электронов выполняется, как и в случае атомов щелочных элементов, с помощью эффективного заряда атомного остатка  $Z_{\text{eff}}^{(i)}$  и экранировочных констант  $\sigma_i$  (для каждого электрона в отдельности). Мы сохраним обозначения, принятые в формуле (20.16) на стр.10:

$$E(n_1, n_2) = E(n_1) + E(n_2) = - \left( \frac{Z_{\text{eff}}^{(1)}}{n_1^*} \right)^2 \text{Ry} - \left( \frac{Z_{\text{eff}}^{(2)}}{n_2^*} \right)^2 \text{Ry},$$

или

$$E(n_1, n_2)/\text{Ry} = - \left( \frac{Z - \sigma_1}{n_1^*} \right)^2 - \left( \frac{Z - \sigma_2}{n_2^*} \right)^2. \quad (22.6)$$

Константы экранирования были определены Слетером на основе полуэмпирических расчётов в водородоподобном приближении с безузловыми радиальными волновыми функциями, которым соответствует максимальное значение орбитального квантового числа:  $l=n-1$ . Значения эф-

Таблица 22.1. Эффективное квантовое число  $n^*$  по Слетеру

$n$	1	2	3	4	5	5
$n^*$	1	2	3	3.7	4.0	4.2

эффективного квантового числа  $n^*$  и константы экранирования для некоторых состояний приведены в двух таблицах. В табл.22.2 экранируемый электрон обозначен  $i$ , а экранирующий —  $k$ . Возможности метода иллюстрирует табл. 22.3. Во второй строке содержатся значения энергии

Таблица 22.2. Константы экранирования по Слетеру

$k \backslash i$	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d,4f	5s,5p
1s	0.3	0.85	1	1	1	1	1
2s,2p	0	0.35	0.85	1	1	1	1
3s,3p	0	0	0.35	1	0.85	1	1
3d	0	0	0	0.35	0.85	1	1
4s,4p	0	0	0	0	0.35	1	0.85
4d,4f	0	0	0	0	0	0.35	0.85
5s,5p	0	0	0	0	0	0	0.35

люстрирует табл. 22.3. Во второй строке содержатся значения энергии

Таблица 22.3. Потенциалы ионизации атома углерода и его ионов

Ион, атом	CVI	CV	CIV	CIII	CI	CI
Теория, эВ	490	394	63	43	26	12
Экспер., эВ	489.84	391.98	64.476	47.864	24.376	11.264
Погрешность	0.03%	0.5%	2.2%	10.1%	6.2%	6.1%

основного состояния для атома углерода и его пяти ионов, вычисленные методом Слетера с использованием констант экранирования из таблицы. В третьей строке — экспериментальные значения энергии. Как мы видим, расхождение не превышает десяти процентов.

Продemonстрируем применение метода Слетера для расчёта энергии ионизации из основного состояния атома гелия. В основном состоянии  $n_1=n_2=1$  постоянная экранирования  $\sigma_{1s}$  равна 0.3, откуда следует:

$$E(1s^2) = -2(Z - 0.3)^2 R_y.$$

Тогда для атома He ( $Z = 2$ ) получим, что  $E(1s^2) = -5.78 R_y = -78.6$  эВ. При отрыве одного электрона получим водородоподобный ион гелия HeII. Схематически энергетические границы систем уровней HeI и HeII

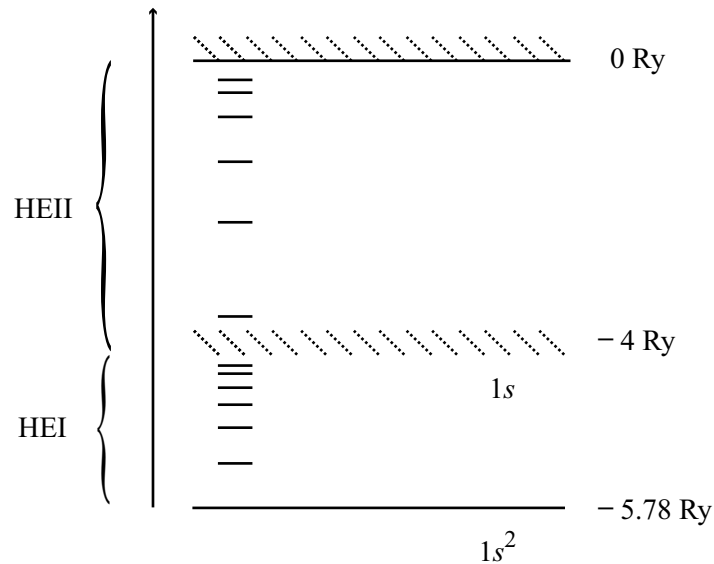


Рис. 22.8. Границы энергетических уровней HeI и HeII

изображены на рис. 22.8. Когда один из электронов атома гелия выходит на границу ионизации, то получается водородоподобный ион HeII. Энергия его основного состояния равна

$$E(1s, \infty l) = -Z^2 Ry = -4 Ry = -54.4 \text{ эВ}.$$

Потенциал ионизации атома гелия  $I_{\text{HeI}}$  равен разности энергий иона и атома в основном состоянии:

$$I_{\text{HeI}} = E(1s, \infty l) - E(1s^2) = 24.2 \text{ эВ}.$$

Эта величина всего на 1.5% отличается от экспериментального значения, равного 24.586 эВ. Таким образом, метод Слетера сочетает простоту расчёта с приемлемой точностью результата.

## 22.4 Диаграмма Гротриана для HeI

Степень симметрии атома гелия значительно ниже, чем у водорода, поэтому его спектр содержит гораздо больше линий. На положение уровней гелия влияют все взаимодействия, рассмотренные в главе 18 для водорода — кулоновское, спин-орбитальное и зависимость массы электрона от скорости; к ним присоединяются свойства многоэлектронных систем: взаимодействия «спин-спин», «спин-чужая орбита» и некоторые другие.

Дальнейшее изложение проведём в несколько этапов: сначала с минимальной степенью подробности — средняя энергия электронной конфигурации, затем — термы и, наконец — тонкую структуру, или, собственно, уровни.

Начнём с состояний, где возбуждён только один из двух электронов. На рис.22.9 приведено расположение электронных конфигураций атома гелия  $1s nl$ . Для сравнения, как обычно, указаны уровни  $n=2, 3$  и  $4$  атома водорода. Как и в случае щелочных элементов, в силу неполного экра-

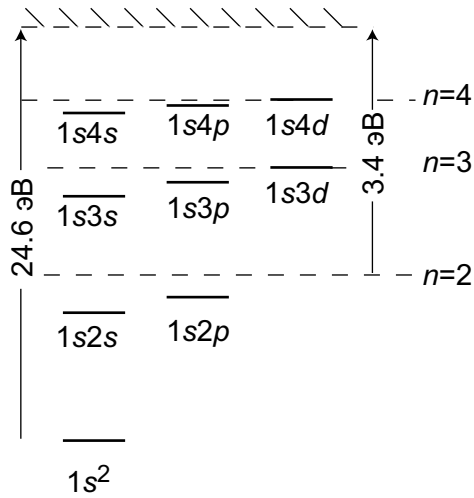


Рис. 22.9. Электронные конфигурации атома гелия

нирования ядра электроном  $1s$  уровни гелия в располагаются немного ниже водородных, причём эффект наиболее заметен у  $s$ -состояний и быстро уменьшается с ростом орбитального момента.

Ранее методом Слетера мы установили, что энергия основного состояния атома гелия  $1s^2$  равна 24.6 эВ. Водородоподобный уровень  $n=2$  лежит ниже границы ионизации на величину  $Ry/2^2=3.4$  эВ. Следовательно, энергия возбуждения даже самых нижних конфигураций составляет около 20 эВ, что соответствует длине волны перехода около 600 Å. Действительно, у гелия есть резонансный переход  $2^1S_0 - 2^1P_1$  с длиной волны  $\lambda=584$  Å, он приведён на рис.22.10. Таким образом, гелий в ещё более сильной степени повторяет свойство атома водорода: все его возбуждённые состояния также лежат в относительно узком диапазоне энергий вблизи границы ионизации.

Теперь учтём расщепление уровней, вызванное обменным взаимодействием. Схема рис.22.9 распадается на две: синглеты и триплеты, изображённые на рис.22.10, соответственно, слева и справа. В силу правила отбора (21.14), переходы между синглетными и триплетными уровнями запрещены.

Так как в нашем случае один электрон находится в заранее известном

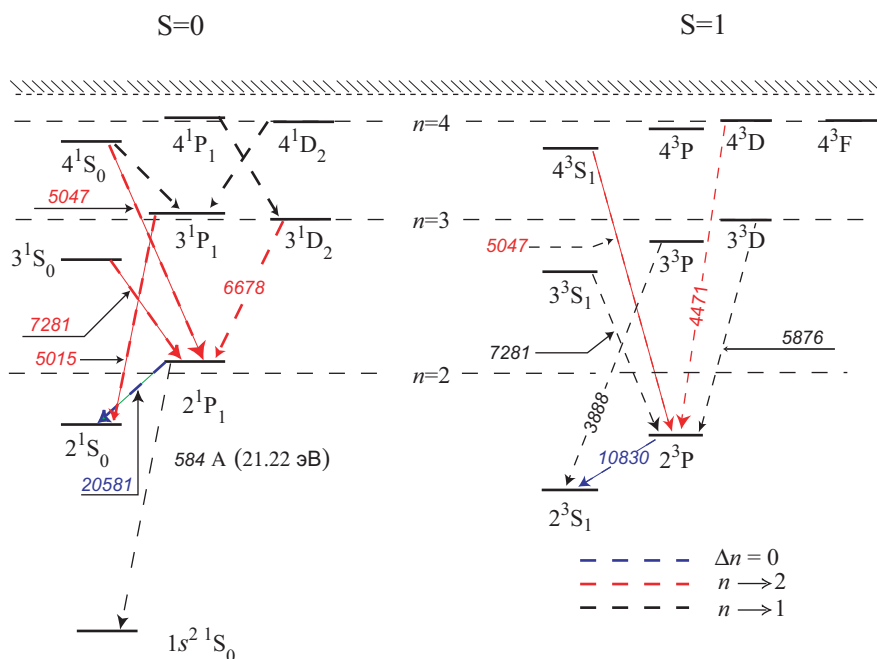


Рис. 22.10. Синглетные и триплетные переходы гелия

состоянии  $1s$ , вследствие чего суммарный орбитальный момент  $L$  просто равен моменту  $l_2=l$  второго электрона, то введём краткое обозначение для термов:  $n_2 \text{ } ^2L$ . Следует отметить, что терм  $2 \text{ } ^1P$  расположен немного выше уровня с  $n=2$  для водорода. Этот эффект связан с наличием взаимодействия между спином одного электрона и орбитальным моментом другого.

Линия  $\lambda=5876\text{Å}$ , соответствующая переходу  $3^3D-2^3P$ , сыграла большую роль в исследовании гелия. Именно по ней при наблюдении солнечных протуберанцев в 1868 г. был открыт гелий. Ей было присвоено обозначение  $D_3$ . На том этапе развития атомной физики, когда ещё не было представления о спине, считалось, что триплетная и синглетная подсистемы принадлежат различным химическим элементам. Триплеты — ортогелию («настоящему» гелию), а синглеты — парагелий («похожий на», или «как бы» гелий). Позднее было выявлено, что обе подсистемы принадлежат одному элементу.

## 22.5 Тонкая структура атома гелия

Учёт спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению термина на уровни. Вычисление полного момента выполняется по общей схеме:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

При  $S=0$  полный момент равен орбитальному, поэтому уровни синглетных термов записываем сразу:

$${}^1S_0, \quad {}^1P_1, \quad {}^1D_2, \quad {}^1F_3, \dots$$

В случае триплетов получают следующие варианты:

$${}^3S_1, \quad {}^3P_{1,2,3}, \quad {}^3D_{3,2,1}, \quad {}^3F_{4,3,2}, \dots$$

Поясним последнюю строку. При  $L=0$  полный момент равен спину и получается уровень  ${}^3S_1$ . В остальных случаях выполняется  $S \leq L$ , и в согласии с общим правилом число уровней теперь равно мультиплетности, причём  $J$  принимает ровно три значения:  $L-1$ ,  $L$  и  $L+1$ .

Переходы между синглетами представляют собой одну линию, поэтому тонкую структуру имеют только триплеты. Рассмотрим переход  ${}^3P \rightarrow {}^3S$  на рис.22.11. У термина  ${}^3P$  уровень с  $J=0$  будет нижним только

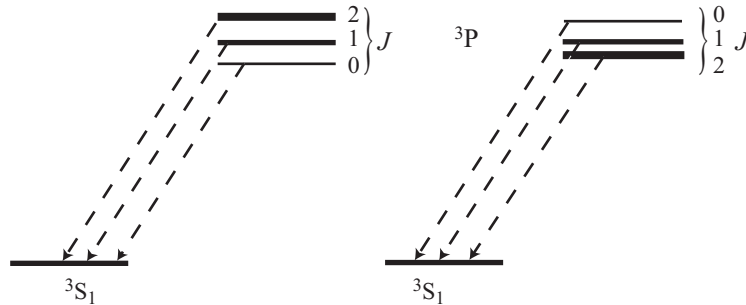


Рис. 22.11. Переходы  ${}^3P \rightarrow {}^3S$  для многозарядных ионов последовательности гелия (слева) и атома гелия (справа)

для ионов изоэлектронной последовательности гелия с достаточно большими зарядами ядра. У атома гелия наблюдается обращенный порядок уровней. Энергетическая щель между уровнями  $J=1$  и  $J=2$  в атоме гелия примерно на порядок величины меньше, чем между уровнями  $J=0$  и  $J=1$ , (соответственно,  $0.078 \text{ см}^{-1}$  и  $0.996 \text{ см}^{-1}$ ), что схематически отображено на правом рисунке. Толщина отрезка, обозначающего уровень, пропорциональна статистическому весу уровня.

## 22.6 Переходы на нижний уровень в атоме гелия

Среди уровней гелия с главным квантовым числом возбуждённого электрона равным двум есть только один —  $2^1P_1$ , переход с которого в основное состояние разрешён по каналу электрического дипольного излучения. Именно этот переход в данном случае является резонансным. Хотя метастабильные состояния  $2^3S_1$ ,  $2^1S_0$  и  $2^3P_{0,1,2}$  расположены ниже уровня  $2^1P_1$ , как это показано на рис. 22.12, но радиационные переходы с них запрещены правилами отбора (21.14) и (21.15).

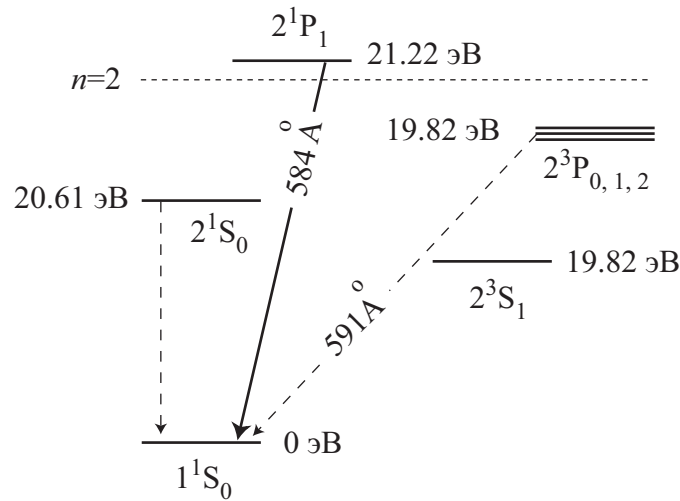


Рис. 22.12. Резонансный и запрещённые переходы в атоме гелия.

Отметим различие в запретах на переходы из состояний  $2^1S_0$  и  $2^3P$ . В первом случае запрет на одноквантовый переход является абсолютным в силу закона сохранения момента. Ситуация полностью аналогична рассмотренному в разделе 19.6 переходу  $2s \rightarrow 1s$  атома водорода: они оба осуществляются путём одновременного излучения двух квантов и имеют непрерывный спектр.

Запрет на интеркомбинационные переходы не является абсолютным. В спектре атома гелия наблюдается слабая линия с длиной волны 591 Å, соответствующая переходу между термами  $^3P$  и  $^1S$ . Эта линия появилась из-за того, что квантовые числа  $S$  и  $L$  не являются точными. В применяемой нами модели  $LS$ -связи учитывается только электростатическое взаимодействие. Но спин-орбитальное взаимодействие нарушает эту картину сложения моментов. Точными квантовыми числами являются  $J$  и четность, а  $L$  и  $S$  сохраняются лишь приближённо. В силу этого волновая функция триплетного состояния  $2^3P$  содержит примесь синглета  $2^1P$ , за счёт которого и происходит спонтанное излучение в син-

глетное основное состояние  $^1S$ . Слабая интенсивность линии  $2^3P \rightarrow ^1S$  соответствует небольшой величине этой примеси.

## 22.7 Автоионизационные состояния гелия

Познакомимся ещё с одним свойством гелия как *многоэлектронной* системы. У него возможны так называемые *автоионизационные* состояния, которые получаются при одновременном возбуждении сразу *двух* электронов. Их значения главного и орбитального квантовых чисел обозначим  $nl$  и  $n'l'$ .

Оба электрона остаются *связанными*, так как энергия такой системы отрицательна. Иными словами, энергия двухэлектронного возбуждения меньше потенциала ионизации иона HeII. Но она выше потенциала ионизации атома гелия. Поэтому закон сохранения энергии позволяет самопроизвольный распад системы на свободный электрон и возбуждённый ион гелия, откуда и следует название *автоионизационное состояние*. Оно является как бы промежуточным между атомом гелия и его первым ионом. Система в целом по-прежнему представляет собой нейтральный атом гелия, но уровни двухэлектронного возбуждения попадают в энергетический зазор между двумя пределами ионизации, перекрываясь с уровнями первого иона HeII.

На рис.22.13 представлена схема совмещённой диаграммы Гротриана для атома HeI и его иона HeII, где в скобках указаны значения главного

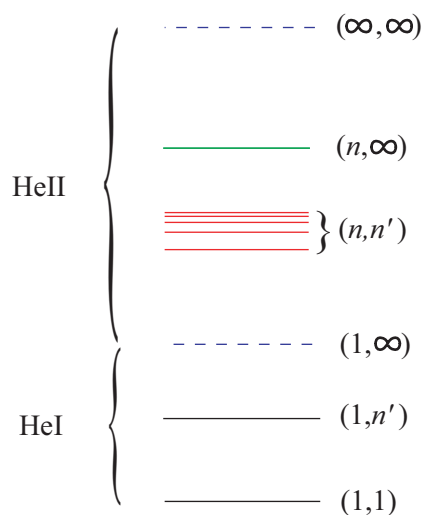


Рис. 22.13. Природа автоионизационных состояний гелия

квантового числа каждого электрона. 22.14, Так,  $(1, 1)$  обозначает основ-



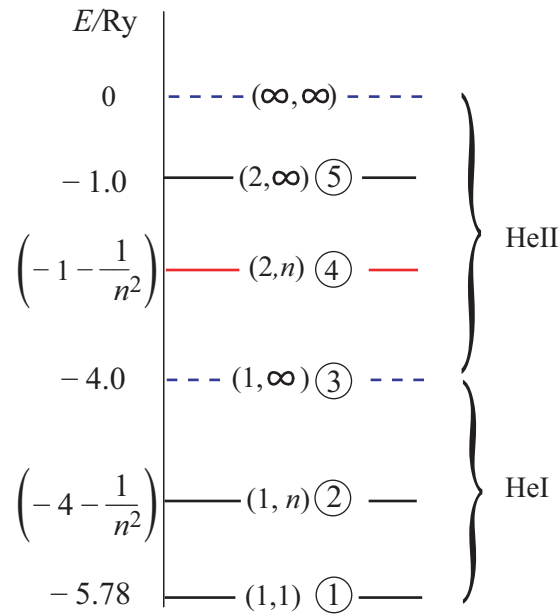


Рис. 22.14. Избранные состояния для расчёта методом Слетера

$N$	$(n_1, n_2)$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$Z_{\text{eff},1}$	$Z_{\text{eff},2}$	$E_1/\text{Ry}$	$E_2/\text{Ry}$	$E/\text{Ry}$
1	(1, 1)	0.3		1.7		-2.89		-5.78
2	(1, $n$ )	0	1	2	1	-4	$-1/n^2$	$-(4 + 1/n^2)$
3	(1, $\infty$ )					-4	0	-4
4	(2, $n$ )					-1	$-1/n^2$	$-(1 + 1/n^2)$
5	(2, $\infty$ )					-1	0	-1

Таблица 22.4. Константы и формулы для рис.22.14

ное состояние атома,  $(1, n)$  — состояние, в котором возбуждён один из электронов, а  $(n', n)$  — автоионизационное состояние с двумя возбуждёнными электронами. Автоионизационные состояния на рисунке отмечены красным цветом, а синими штриховыми линиями — границы ионизации атома HeI  $(1, \infty)$  и его первого иона HeII  $(\infty, \infty)$ . При неограниченном увеличении главного квантового числа одного из электронов, например,  $n'$ , автоионизационные состояния стремятся к положению возбуждённого уровня иона  $(n, \infty)$ , который является для них границей ионизации.

Оценим энергию автоионизационных состояний, воспользовавшись методом Слетера (22.6). Выполним расчёты для пяти уровней, обозначенных кружком на рис.22.14. Соответствующие константы и формулы собраны в табл.22.4. Номер  $N$  в левой колонке таблицы соответствует числу внутри кружков на рисунке. Уровень ① соответствует основному

состоянию атома гелия, ③ — основному состоянию иона HeII, уровень ⑤ — резонансному уровню HeII, а ② представляет среднее положение термов атома гелия  $2^1S$ ,  $2^3S$  и  $2^3P$ .

Уровень двухэлектронного возбуждения атома  $(2, n)$  с энергией

$$E(2, n) = - \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right) \text{Ry}$$

попадает в энергетический зазор между основным и первым возбуждённым уровнями иона:

$$-4\text{Ry} = E(1, \infty) < E(2, n) < E(2, \infty) = -\text{Ry}.$$

Поэтому может произойти самопроизвольный безызлучательный распад автоионизационного состояния в основное состояние иона:

$$(2, n) \rightarrow (1, \infty).$$

Один из электронов со второго уровня переходит в основное состояние, а другой удаляется в континуум, унося с собой избыточную энергию. Вероятность такого процесса в приближении электростатического взаимодействия электронов слабо зависит от заряда ядра и составляет около  $10^{14}$  с, на несколько порядков величины превышая вероятность спонтанного излучения  $A \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

## 22.8 Коэффициенты Клебша-Гордана для атома гелия

Вернёмся к решению задачи о сложении моментов, а именно, к тому её этапу, когда мы составляем набор всех возможных проекций суммарного момента. В общем виде он представлен в табл.21.1. В таблице содержится много одинаковых проекций, которые мы произвольно приписывали тому или иному значению суммарного момента. Здесь мы уменьшим указанный произвол, воспользовавшись идеей, изложенной в разделе 18.9. Напомним, что волновая функция полного момента  $J$  с проекцией  $M$  связаны с волновыми функциями  $|J_1 M_1\rangle$ ,  $|J_2 M_2\rangle$  соотношением

$$\begin{aligned} \Psi(J_1, J_2, JM) &= \\ &= \sum_{M_1+M_2=M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix} \psi(J_1 M_1) \psi(J_2 M_2) \quad (22.7) \end{aligned}$$

мы воспользовались формулами (18.9.6) и (18.9.8), заменив обозначения волновых функций  $\Phi_{JM}$  на  $\Psi(J_1 J_2 JM)$  и  $\Phi_{J_i M_i}$  на  $\psi(J_i M_i)$ .

Применим общую формулу (22.7) к случаю  $J_1=J_2=1$ , описывающему терм  $^3P$ . Для этого составим расширенную таблицу 22.5, в которой содержится информация не только о значениях проекций, но и волновых

		$\Psi_1(-1)$	$\Psi_1(0)$	$\Psi_1(+1)$
	$M_1$	-1	0	+1
	$M_2$	-1	-2	-1
$\Psi_1(-1)$	-1	-2	-1	0
$\Psi_1(0)$	0	-1	0	+1
$\Psi_1(+1)$	+1	0	+1	+2

Таблица 22.5. Проекция момента и волновые функции

функциях, параметрами которых являются числа  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M$ . В ней не повторяются значения проекций  $M = \pm 2$ , поэтому сразу можно написать

$$\Psi(2, \pm 2) = \psi_1(\pm 1) \psi_2(\pm 1). \quad (22.8)$$

Для проекций  $M = 0, \pm 1$  связь волновых функций полного момента  $\Psi(JM)$  с функциями  $\psi_1(M_1)$  и  $\psi_2(M_2)$  по формуле (22.7). Результаты расчётов удобно представить в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \Psi(2, \pm 2) \\ \Psi(2, \pm 1) \\ \Psi(1, \pm 1) \\ \Psi(2, 0) \\ \Psi(1, 0) \\ \Psi(0, 0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pm \frac{1}{\sqrt{2}} & \mp \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(\pm 1)\psi_2(\pm 1) \\ \psi_1(\pm 1)\psi_2(0) \\ \psi_1(0)\psi_2(\pm 1) \\ \psi_1(+1)\psi_2(-1) \\ \psi_1(0)\psi_2(0) \\ \psi_1(-1)\psi_2(+1) \end{pmatrix}$$

Трансформационная матрица имеет блочно-диагональную структуру, причём блоки из отличных от нуля элементов соответствуют трём значениям полного момента:  $J=2, 1, 0$ . Сумма квадратов элементов матрицы по любой строке и любому столбцу равна единице. Такие матрицы называются *унитарными*.  $3j$ -символы, необходимые для построения волновых функций  $\Psi(JM)$  вычислялись с помощью следующих формул (их можно найти в упомянутом выше руководстве И.И. Собельмана):

- $J=0, M=0$  — формула (18.9.10).
- $J=1, M=0$ :  $\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}$ ,

- $J=1, M=1: \begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \sqrt{\frac{(j-m)(j+m+1)}{2j(j+1)(2j+1)}}$ ,
- $J=2, M=0: \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} =$   
 $= (-1)^{j-m} \frac{\sqrt{2} [3m^2 - j(j+1)]}{\sqrt{(2j-1)2j(j+1)(2j+1)(2j+3)}}$ ,
- $J=2, M=1: \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m-1 & 1 \end{pmatrix} =$   
 $= (-1)^{j-m} (1+2m) \sqrt{\frac{6(j-m)(j+m+1)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}$ ,
- $J=2, M=2: \begin{pmatrix} j & j & 2 \\ m & -m-2 & 2 \end{pmatrix} =$   
 $= (-1)^{j-m} \sqrt{\frac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}$ ,

Формула:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = (-1)^{a+b+c} \begin{pmatrix} a & b & c \\ -\alpha & -\beta & -\gamma \end{pmatrix}.$$

весьма полезна при расчётах  $3j$ -символов с отрицательными значениями проекции полного момента ( $M < 0$ ).