

Глава 15

МНОГОЕЛЕКТРОННИ АТОМИ

§ 15.1. Еднакви частици

Неразличимост на еднаквите частици в квантовата механика; пример с две частици в потенциална яма; вълнови функции и плътност на вероятността при смяна местата на две частици; обменно израждане; обобщение за две частици. 360

§ 15.2. Симетрични и антисиметрични състояния

Оператор на пермутацията; собствени стойности; симетрични и антисиметрични състояния; симетрията – интеграл на движение; фермиони и бозони; принцип на Паули; състоянието на електроните в атома и принципът на Паули. 362

§ 15.3. Спинови функции на хелий

Електрични и магнитни взаимодействия; хамилтониан на електроните на He; разделяне на променливите; два вида състояния; спинови функции на два електрона; симетрични и антисиметрични спинови функции; парахелий и ортохелий; основно състояние; енергетични нива на парахелий и ортохелий; преходи при удар с електрон. 364

§ 15.4. Многоелектронни атоми – понятие за метода на Хартри–Фок

Многоелектронни атоми и принципът на Паули; метод на Хартри-Фок; същност – вълнови функции на атома и на отделен електрон; самосъгласуваност; ъглова зависимост; радиална зависимост; енергия на електрона. 369

§ 15.5. Слоеста структура

Слоеста структура; слой; подслой; идеална схема; правило на Маделунг; подреждане; обяснение на нарушенията на идеалната схема и потъването; извод – външни слоеве, брой на електрони, вътрешни слоеве, еднакви външни слоеве, периоди. 372

§ 15.6. Физика на лазерите

Спонтанен преход и спонтанно излъчване; принуден преход; принудено поглъщане и принудено излъчване; метастабилни нива; инверсна заселеност; напompване, схема на лазер; рубинов лазер; хелиево-неонов лазер.

375

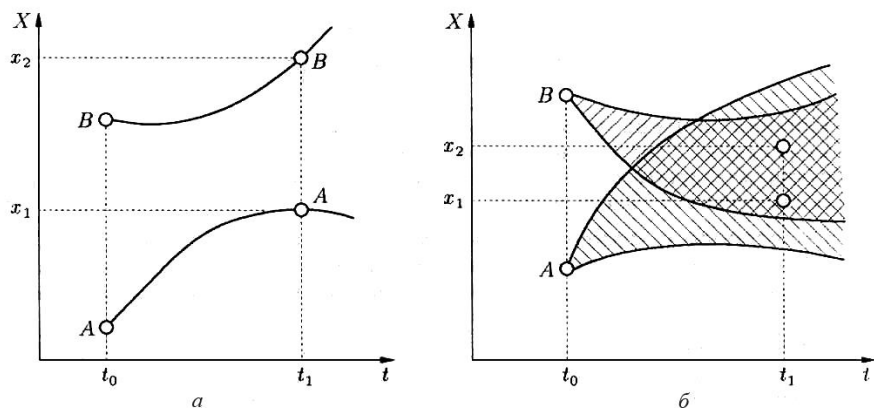
ДОПЪЛНИТЕЛНА ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, С. Т., Основи на теоретичната и квантовата механика, УИ „Св. Климент Охридски“, 701, София, гл. XIX.
2. Матвеев, А. Н., Атомная физика, Высшая школа, 1989, Москва, § 54, 55.
3. Garcia, N. and L. Damask, Physics for Computer Science Students, John Wiley & Son, 1986, ch. 15. § 21.7.
4. Eisberg, R. and R. Resnic, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles, John Wiley & Sons, 1974, Sect. 9-1 ÷ 9-2.

§ 15.1. ЕДНАКВИ ЧАСТИЦИ

В класическата механика частици с еднаква природа (например две молекули кислород) могат да бъдат различни по принцип. Можем да ги номерираме или да ги наименуваме, например A и B в момент от времето t_0 , и след това да проследим траекториите им. Така можем да кажем в момент от времето t_1 коя е частицата A и коя – B .

В квантовата механика положението е съвсем различно. По силата на принципа на неопределеността понятието траектория губи смисъл. Даже и да идентифицираме частиците в момент от времето t_0 като A и B , след време в момент t_1 не можем да кажем къде е A и къде е B (фиг. 15-1).



Фиг. 15-1. В момент от времето t_0 сме идентифицирали: а) две класически частици A и B ; б) две квантови частици A и B . В момент t_1 , проследявайки траекториите на класическите частици, можем да установим, че в x_1 се намира A , а в x_2 – частицата B . За квантовите частици в момент t_1 не можем да кажем коя частица се намира в x_1 (или в x_2) – A или B .

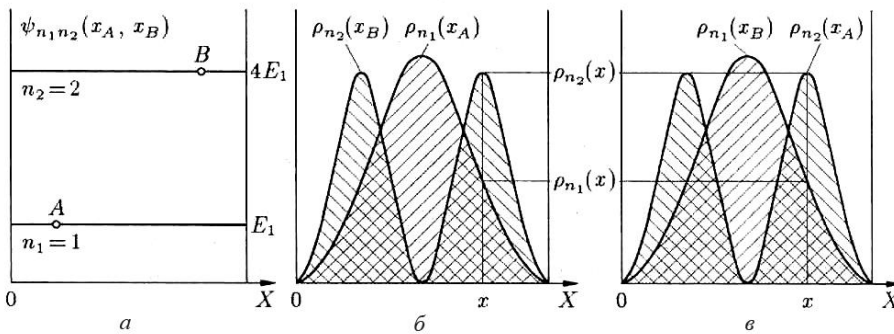
В квантовата механика частиците губят индивидуалността си и са неразличими – принцип на неразличимост, или на тъждественост.

Да разгледаме конкретен пример: две еднакви частици, всяка от тях с маса m , се намират в безкрайно дълбока потенциална яма с ширина a . Частицата A се намира в състояние с квантово число n_1 , а B – с n_2 (фиг. 15-2). Съгласно изводите в § 10.2 за вълновите функции, плътностите на вероятността и енергията на двете частици можем да запишем

$$\begin{aligned} \psi_{n_1}(x_A) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1\pi}{a} x_A, & \rho_{n_1}(x_A) &= \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n_1\pi}{a} x_A, & E_{n_1} &= n_1^2 E_1, \\ \psi_{n_2}(x_B) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_2\pi}{a} x_B, & \rho_{n_2}(x_B) &= \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n_2\pi}{a} x_B, & E &= n_2^2 E_1, \end{aligned} \quad (15.1)$$

където $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2$. Разпределенията $\rho_{n_1}(x_A)$ и $\rho_{n_2}(x_B)$ за $n_1=1$ и $n_2=2$ са показани на фиг. 15-2б.

Вълновата функция на състоянието на двете невзаимодействащи си частици $\psi_{n_1 n_2}(x_A, x_B)$ е произведение от функциите $\psi_{n_1}(x_A)$ и $\psi_{n_2}(x_B)$:



Фиг. 15-2. Две частици A и B в състояния $n_1=1$ и $n_2=2$ в потенциална яма (a); техните плътности на вероятност в тези състояния – A в n_1 , B в n_2 – (b); същите плътности, когато местата на A и B са разменени – A е в състояние n_2 , а B е в n_1 – ($в$).

$$\psi_{n_1 n_2} \equiv \psi_{n_1 n_2}(x_A, x_B) = \frac{2}{a} \sin \frac{n_1\pi}{a} x_A \sin \frac{n_2\pi}{a} x_B. \quad (15.2)$$

А сега да разменим местата на частиците – нека B е в състояние n_1 , а A – в състояние n_2 . Тогава вместо (15.1) записваме

$$\begin{aligned}\psi_{n_1}(x_B) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x_B, \quad \rho_{n_1}(x_B) = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n_1 \pi}{a} x_B, \quad E_{n_1} = n_1^2 E_1, \\ \psi_{n_2}(x_A) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_2 \pi}{a} x_A, \quad \rho_{n_2}(x_A) = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n_2 \pi}{a} x_A, \quad E_{n_2} = n_2^2 E_1.\end{aligned}\quad (15.3)$$

Плътностите на вероятностите $\rho_{n_1}(x_B)$ и $\rho_{n_2}(x_A)$ за $n_1=1$ и $n_2=2$ са показани на фиг. 15-2в. Вълновата функция на състоянието $\psi_{n_2 n_1}(x_A, x_B)$ се получава аналогично на (15.2), т.е. на $\psi_{n_1 n_2}(x_A, x_B)$:

$$\psi_{n_2 n_1} \equiv \psi_{n_1 n_2}(x_A, x_B) = \frac{2}{a} \sin \frac{n_2 \pi}{a} x_A \sin \frac{n_1 \pi}{a} x_B. \quad (15.4)$$

Имаме две състояния $\psi_{n_1 n_2}$ и $\psi_{n_2 n_1}$, в които са разменени местата на двете еднакви частици. Да се опитаме да различим едното от другото. Ако поставим уред, например в точката x (фиг. 15-2б и в), то и в двата случая той ще регистрира частица с енергия E_1 с вероятност $\rho_1(x)dx$ и частица с енергия $4E_1$ с вероятност $\rho_2(x)dx$. Но и за двата случая не можем да кажем коя частица (A или B) има енергия E_1 и коя $-4E_1$. Двете състояния са неразличими поради идентичността на частиците.

Тук ще отбележим още едно интересно свойство на еднаквите частици. Енергиите на двете частици за състоянията $\psi_{n_1 n_2}$ и $\psi_{n_2 n_1}$ са

$$\begin{aligned}E_{n_1 n_2} &= n_1^2 E_1 + n_2^2 E_1 = (n_1^2 + n_2^2) E_1, \\ E_{n_2 n_1} &= n_2^2 E_1 + n_1^2 E_1 = (n_2^2 + n_1^2) E_1,\end{aligned}\quad (15.5)$$

т.е. те са равни. Тези енергии са собствени стойности на хамилтониана на системата

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_A + \hat{H}_B = \frac{\hat{p}_A^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}_B^2}{2m_0}, \quad (15.6)$$

а функциите $\psi_{n_1 n_2}$ и $\psi_{n_2 n_1}$ са негови собствени функции. Една стойност на енергията (15.5) съответства на две вълнови функции (15.2) и (15.4). Енергията е двукратно изродена. Това израждане се нарича обменно. Да обобщим казаното за две частици за система от N еднакви частици в състояние с вълнова функция $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N)$ и енергия E : при смяна на местата на частиците i и k системата се описва с вълновата функция $\psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N)$, но има същата енергия. Обменното израждане се наблюдава в системи с еднакви частици при смяна на местата на кои да са две от тях.

§ 15.2. СИМЕТРИЧНИ И АНТИСИМЕТРИЧНИ СЪСТОЯНИЯ

За смяна на координатите въвеждаме оператора за пермутация (пермутиране) \hat{P} . Да се върнем към примера с функция на две променливи $\psi(x_1, x_2)$. По определение операторът сменя координатите:

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1). \quad (15.7)$$

Ако означим собствената стойност на този оператор с λ , можем да запишем уравнението му за собствените му функции

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \lambda\psi(x_1, x_2). \quad (15.8)$$

Действаме на двете части на това уравнение с оператора \hat{P} :

$$\hat{P}[\hat{P}\psi(x_1, x_2)] = \lambda\hat{P}\psi(x_1, x_2). \quad (15.9)$$

Съгласно определението за оператора (15.7) отляво след двукратно прилагане на \hat{P} получаваме $\psi(x_1, x_2)$, а отдясно, използвайки (15.8), получаваме $\lambda^2\psi(x_1, x_2)$:

$$\psi(x_1, x_2) = \lambda^2\psi(x_1, x_2) \quad (15.10)$$

или операторът \hat{P} (15.8) има две собствени стойности

$$\lambda = \pm 1. \quad (15.11)$$

Така получаваме, че

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) = \begin{cases} +\psi(x_1, x_2) \\ -\psi(x_1, x_2), \end{cases} \quad (15.12)$$

т.е. вълновата функция е или симетрична, или антисиметрична относно размяната на пространствените координати на две частици. Функциите $\psi_{n_1 n_2}(x_A, x_B)$ (15.2) и $\psi_{n_2 n_1}(x_A, x_B)$ (15.4) не са нито симетрични, нито антисиметрични. Но от вълновите функции на отделните частици можем да съставим линейни комбинации, които са собствени функции на хамилтониана и имат собствена стойност на енергията $(n_1^2 + n_2^2)E_1$. Две от тези комбинации имат особено значение във физиката. Те са

$$\begin{aligned} \psi_s(x_A, x_B) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(x_A)\psi_{n_2}(x_B) + \psi_{n_1}(x_B)\psi_{n_2}(x_A)], \\ \psi_a(x_A, x_B) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1}(x_A)\psi_{n_2}(x_B) - \psi_{n_1}(x_B)\psi_{n_2}(x_A)]. \end{aligned} \quad (15.13)$$

Функцията $\psi_s(x_A, x_B)$ е симетрична и

$$\psi_s(x_A, x_B) = \psi_s(x_B, x_A), \quad (15.14)$$

а $\psi_a(x_A, x_B)$ е антисиметрична и

$$\psi_a(x_A, x_B) = -\psi_a(x_B, x_A). \quad (15.15)$$

Хамилтонианът (15.6) не се променя при смяна на местата на частиците. Тогава

$$\hat{P}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{P}\psi), \quad (15.16)$$

т.е. операторът на пермутациите комутира с хамилтониана:

$$\hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H} = 0. \quad (15.17)$$

В § 9.4 беше доказано, че ако операторът на една величина не зависи явно от времето и комутира с хамилтониана, то тази величина е интеграл на движението, т.е. тя остава постоянна. По такъв начин четността на ψ -функцията остава постоянна във времето. С други думи, система от еднакви частици ще се описва или със симетрична вълнова функция ψ_s , или с антисиметрична ψ_a .

Логично е да предположим, че четността зависи от природата на частиците. Паули е успял да докаже, че частиците с цял спин се описват със симетрични функции, а с полуцял спин – с антисиметрични функции. Първите частици се подчиняват на статистиката на Бозе-Айнщайн (Bose) и се наричат бозони, а вторите – на статистиката на Ферми-Дирак (Fermi-Dirac) и се наричат фермиони. Към фермионите се отнасят елементарните частици със спиново число $s=1/2$ – електрони, протони, неутрони, хиперони, мюони, а към бозоните – фотоните ($s=1$), π - и K -мезоните ($s=0$). Когато имаме сложна частица, е необходимо да пресметнем нейния сумарен спин. Например за атома на водорода сумарното спиново число според правилото за събиране на моменти може да бъде 0 или 1. Следователно водородът е бозон.

За фермионите може да се докаже следният важен резултат (вж. [2], § 116): *В система от еднакви фермиони в едно и също състояние не може да се намира повече от една частица.*

Това е съдържанието на принципа на Паули, който първоначално е бил установен за електроните въз основа на анализа на емпирични данни за спектъра на сложни атоми. Приложен за електроните на един атом, принципът на Паули означава, че *в състояние с фиксирани квантови числа n, l, m и m_s може да се намира само един електрон. В състояние с фиксирани n, l и m могат да се намират два електрона, но с противоположни спинове $m_s = \pm 1/2$.* Принципът на Паули е следствие от принципа за неразличимост на частиците.

§ 15.3. СПИНОВИ ФУНКЦИИ НА ХЕЛИЙ

Класическата механика се оказва безсилна да обясни строежа на атома. Полукласическата теория на Бор, която по същество е класическа теория плюс някои правила за квантуване, бе приложена с успех за атома на Н. Но тя претърпя крах при хелий и въобще при многоелектронните атоми. При това пред нея възникнаха принципни трудности. Квантовата механика обясни строежа на многоелектронните атоми. Пред нея възникнаха също трудности. Но те бяха само изчислителни. Трудностите възникват по две причини. Първата е, че електроните в многоелектронните атоми са неразличими. Втората – ψ вече не е както при водородния атом едночастична, а – многочастична.

За решаване на задачата за атома на He най-напред е необходимо да намерим хамилтониана му. Той би могъл да се запише в следния вид:

$$\hat{H} = \hat{E}_k + E_{p_e} + E_{p_m}, \quad (15.18)$$

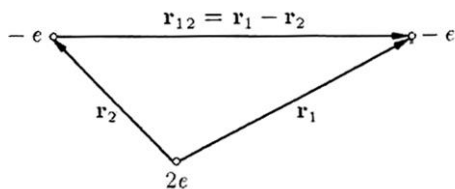
където \hat{E}_k е операторът на кинетичната енергия на двата електрона, E_{p_e} е електростатичната потенциална енергия, а E_{p_m} – потенциалната енергия, дължаща се на магнитни взаимодействия. Последните включват спин-орбиталното взаимодействие за всеки един от електроните, взаимодействието на магнитното поле на единия електрон, възникващо от орбиталното му движение, със спиновия магнитен диполен момент на другия електрон (т. нар. взаимодействие „спин-чужда орбита (l_1s_2) и (l_2s_1)“), взаимодействието между орбиталните им магнитни моменти (наречено взаимодействие „орбита-орбита“), както и взаимодействието между спиновите им магнитни моменти (спин-спиново взаимодействие):

$$E_{p_m} = E_{p_{h1}} + E_{p_{l2s2}} + E_{p_{h2s2}} + E_{p_{l2s1}} + E_{p_{h1s2}} + E_{p_{s1s2}}. \quad (15.19)$$

В предишната глава се убедихме, че потенциалната енергия E_{p_m} на магнитните взаимодействия е съществено по-малка от електростатичната:

$$E_{p_m} \ll E_{p_e}. \quad (15.20)$$

Пренебрегвайки магнитните взаимодействия на двата електрона на хелий, които се движат в кулоновото поле на ядрото (фиг. 15-3), можем



Фиг. 15-3. Атом на He.

да запишем следния хамилтониан:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_2} - \frac{2k_0 e^2}{r_1} - \frac{2k_0 e^2}{r_2} + \frac{k_0 e^2}{r_{12}}. \quad (15.21)$$

Пренебрегването на малките магнитни взаимодействия означава, че спиновете на електроните не оказват влияние на тяхното положение. Или с други думи, пространствените и спиновите променливи са независими. Тогава бихме могли да търсим решението на уравнението на Шрьодингер с хамилтониан (15.21) по метода на разделяне на променливите:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, S_{1z}, S_{2z}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) X(S_{1z}, S_{2z}), \quad (15.22)$$

където $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ е пространствената вълнова функция, а $X(S_{1z}, S_{2z})$ – спиновата.

Няма да решаваме уравнението на Шрьодингер, а ще се ограничим с намирането на спиновата функция $X(S_{1z}, S_{2z})$. Вълновата функция ψ (15.22), която описва състоянието на двата електрона, е антисиметрична, тъй като са два фермиона. Възможни са два случая на антисиметрична ψ -функция: антисиметрична пространствена + симетрична спинова и симетрична пространствена + антисиметрична спинова:

$$\begin{aligned} \psi_a^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, S_{1z}, S_{2z}) &= \Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) X_s(S_{1z}, S_{2z}), \\ \psi_a^{ii}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, S_{1z}, S_{2z}) &= \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) X_a(S_{1z}, S_{2z}). \end{aligned} \quad (15.23)$$

В § 13.1 намерихме, че спиновото състояние на един електрон се описва с две функции: $X_+(S_z)$ и $X_-(S_z)$, съответстващи на положително ($m_s = 1/2$) и на отрицателно ($m_s = -1/2$) ориентирани спинове. Тъй като пренебрегваме спиновото взаимодействие, можем да представим спиновата функция на двата електрона като произведение от спиновите функции на отделните електрони:

$$X(S_{1z}, S_{2z}) = X_\alpha(S_{1z}) X_\alpha(S_{2z}), \quad (15.24)$$

където α приема стойности \pm за единия и за другия електрон.

За спиновата функция на двата електрона следователно са възможни следните четири комбинации:

$$\begin{aligned}
X^i(S_{1z}, S_{2z}) &= X_+(S_{1z})X_+(S_{2z}), & \uparrow\uparrow, \\
X^{ii}(S_{1z}, S_{2z}) &= X_-(S_{1z})X_-(S_{2z}), & \downarrow\downarrow, \\
X^{iii}(S_{1z}, S_{2z}) &= X_+(S_{1z})X_-(S_{2z}), & \uparrow\downarrow, \\
X^{iv}(S_{1z}, S_{2z}) &= X_-(S_{1z})X_+(S_{2z}), & \downarrow\uparrow.
\end{aligned} \tag{15.25}$$

Отдясно на всяка функция са показани посоките на спиновете на двата електрона. Функциите X^i и X^{ii} са симетрични, докато X^{iii} и X^{iv} са нито симетрични, нито антисиметрични. Но в разгледания в предишния параграф пример ситуацията бе напълно аналогична. Затова ще се възползваме от намерените там симетрична и антисиметрична функция (15.13). Аналогично можем да съставим такива функции от X^{iii} и X^{iv} . В резултат на това ще имаме три симетрични спиновы функции (на тях им съответства антисиметрична пространствена) и една антисиметрична (на нея ѝ съответства симетрична пространствена):

$$\begin{aligned}
X_s^i(S_{1z}, S_{2z}) &= X_+(S_{1z})X_+(S_{2z}), \\
X_s^{ii}(S_{1z}, S_{2z}) &= X_-(S_{1z})X_-(S_{2z}), \\
X_s^{iii}(S_{1z}, S_{2z}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [X_+(S_{1z})X_-(S_{2z}) + X_+(S_{2z})X_-(S_{1z})], \\
X_a^{iv}(S_{1z}, S_{2z}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [X_+(S_{1z})X_-(S_{2z}) - X_+(S_{2z})X_-(S_{1z})].
\end{aligned} \tag{15.26}$$

Физичния смисъл на симетричните и на антисиметричното спиново състояние ще разкрием чрез векторните диаграми в следващия параграф.

Анализът дотук ни позволява да направим извод, че съществуват два типа състояния на хелий:

а) симетрични по координати ($\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) и антисиметрични по спин

($X_a(S_{1z}, S_{2z})$) със сумарен спин нула: $S = 0$ (антипаралелни спинове);

б) антисиметрични по координати ($\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) и симетрични по спин

($X_s(S_{1z}, S_{2z})$) със сумарен спин единица: $S = 1$ (паралелни спинове);

в този случай спиновите състояния са три и съответстват на три различни ориентации на спина. Състоянието с антипаралелни спинове е синглетно, а с паралелни – триплетно.

В § 15.2 видяхме, че поради комутирането на оператора на пермутацията с хамилтониана характерът на симетрията се запазва. Тогава, ако съществува хелий в антисиметрично спиново състояние, той не може да премине в хелий в симетрично състояние. А ако съществува хелий в симетрично спиново състояние, той не може да

премине в хелий в антисиметрично състояние. Създава се впечатление, че има два вида хелий. Това се потвърждава и експериментално. Хелият с антипаралелни спинове (антисиметрично спиново състояние) се нарича парахелий. Хелият с паралелни спинове (симетрично спиново състояние) се нарича ортохелий.

Кое от тези две състояния е основно за атома на хелий? Да си спомним, че във всички разгледани досега квантови системи (частица в потенциална яма, ротатор, хармоничен осцилатор, водороден атом) най-ниското енергетично състояние се описва с координатната вълнова функция без възли. Но антисиметричната координатна функция на хелий $\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ има възел при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Действително тъй като

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi_a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (15.27)$$

то при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$

$$\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \Rightarrow \Phi_a(\mathbf{r}) = 0. \quad (15.28)$$

Следователно симетричното по координати състояние е с по-ниска енергия. Това състояние е антисиметрично по спин, т.е. то е парахелий. И така основното състояние на атома на He, т.е. състоянието с минимално възможна енергия, е парахелий. Енергетичните нива на състояние с $n \leq 4$ са показани на фиг. 15-7. Енергията на йонизация на

Нива на He	Парахелий				Ортохелий				Енергия (eV)
	синглет				триплет				
	1S	1P	1D	1F	3S	3P	3D	3F	
$n = 4$ —	4s —	4p —	4d —	4f —	4s —	4p —	4d —	4f —	0,00
$n = 3$ —	3s —	3p —	3d —		3s —	3p —	3d —		
$n = 2$ —		2p —				2p —			-6,12
	2s —				2s —				
									-12,2
$n = 1$ —									-18,4
	1s —								-24,47

Фиг. 15-7. Енергетични нива на двете състояния на He : парахелий и ортохелий.

атома на хелий е 24,47 eV. Основното състояние, термът 1^1S_0 на парахелий, е с енергия 24,47 eV, а най-ниското енергетично ниво на ортохелий, термът 2^3S_1 , е с 19,77 eV по-високо от него.

Естествено възниква въпросът, как да получим ортохелий. Дотук ние твърдахме, че преходите между енергетичните нива на пара- и ортохелий са невъзможни, защото пренебрегнахме магнитните взаимодействия, включително и спиновите. Само в този случай пространствените и спиновите променливи се разделят и преходът от състояние ψ_a^i в състояние ψ_a^{ii} (вж. (15.23)) е невъзможен. Но спиновото взаимодействие, макар и слабо, съществува, т.е. теоретически е възможен преход от ψ_a^i в ψ_a^{ii} , защото при това състояние (в случая антисиметрично) на двете частици се запазва спинът и законът за запазване на четността не се нарушава (вж. (15.17)). Може да се докаже, че енергията на взаимодействие на фотона с магнитния момент на електрона E_{p_m} е ν/c пъти по-малка от енергията E_{p_e} на взаимодействието му със заряда на електрона (вж. [2], § 121):

$$\frac{E_{p_m}}{E_{p_e}} \approx \frac{v}{c} \sim \frac{1}{100}. \quad (15.29)$$

Вероятността на прехода е пропорционална на квадрата на енергията на пертурбацията. Следователно отношението на вероятностите на преход, дължащ се на магнитно взаимодействие (със смяна на спина), към преход, дължащ се на електрично взаимодействие (без смяна на спина), е от порядъка на 10^{-4} . Вероятността за преход със смяна на спина е пренебрежимо малка и получаването на ортохелий от парахелий чрез поглъщане на фотон е практически невъзможно.

Но той може да бъде получен чрез бомбардиране с електрон. Досегашният анализ не може да бъде използван за това. Задачата е вече с три електрона. Падащият електрон може да заеме мястото на един от атомните електрони на парахелий. При такъв обмен спинът на електрона може да бъде променен: парахелият се превръща в ортохелий.

§ 15.4. МНОГОЕЛЕКТРОННИ АТОМИ – ПОНЯТИЕ ЗА МЕТОДА НА ХАРТРИ–ФОК

Преди да разгледаме многоелектронните атоми, ще се спрем кратко на принципа на Паули, който е бил установен за електроните въз основа на анализа на емпирични данни за спектъра на сложни атоми. Принципът гласи, че *в атома в едно и също състояние не може да се намира повече от един електрон*. За електроните на атома принципът означава, че *в състояние с фиксирани квантови числа n , l , m и t_s може да се намира само един електрон*. В състояние с фиксирани n , l и m могат да се намират два електрона, но с противоположни спинове $t_s = \pm 1/2$. Принципът на Паули е следствие от принципа за неразличимост на квантовите частици, който гласи, че в квантовата механика частиците губят своята индивидуалност и са неразличими.

За решаването на уравнението на Шрьодингер са развити различни приближени методи. Ще разгледаме същността на един от тях – метода на самосъгласуваното поле на Хартри–Фок (Hartree–Fock), като приведем само физичните съображения за него. Пространственото разположение на електроните в атома непрекъснато се изменя, но в стационарно състояние плътността на вероятността остава една и съща. Поради това всеки електрон създава някакво поле, което може да се смята за постоянно. Тогава движението на всеки един от електроните може да се разглежда като независимо в осредненото поле на ядрото и на всички останали електрони. Или с други думи, всеки електрон притежава своя вълнова функция и свой набор от квантови числа. Тогава N -частичната вълнова функция на N -електронен атом може да се представи като произведение от едночастичните вълнови функции на състоянията на всеки един електрон:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_3}(\mathbf{r}_3)\dots\psi_{n_N}(\mathbf{r}_N). \quad (15.30)$$

Тук $\psi_{n_i}(\mathbf{r}_i)$ е вълновата функция на i -тия електрон, намиращ се в състояние с квантови числа n_i . Взаимодействието между електроните се отчита в уравненията, включително и посредством хамилтониана.

Енергията на взаимодействие на i -тия електрон с k -тия ($i \neq k$) се определя от заряда e на i -тия електрон и плътността на заряда $e|\psi_{n_k}|^2$ на k -тия – $E_{p_{ik}}(\mathbf{r}_i) = \int k_0 e^2 |\psi_{n_k}|^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| dV_k$. Понеже електронът взаимодейства с всички останали електрони, енергията на взаимодействие е сума по k ($k \neq i$) $E_{p\Sigma} = \sum_{k \neq i} \int k_0 e^2 |\psi_{n_k}|^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| dV_k$ и в хамилтониана \hat{H}_i на i -тия електрон влизат вълновите функции на останалите електрони. Всеки електрон има своя хамилтониан и съответно уравнение на Шрьодингер, в което влизат всички вълнови функции, т.е. по същество имаме система за определяне на вълновите функции $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1), \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2), \psi_{n_3}(\mathbf{r}_3), \dots, \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N)$.

За решаването на системата се използва следният метод. Задаваме в нулево приближение вълновите функции $\psi_n(\mathbf{r})$ за всеки електрон поотделно. Обикновено те се избират във вид на функциите на електрона на Н-атома (на схемата подолу те са показани с горен индекс (0)). С така зададените функции определяме енергията на взаимодействие $E_{p\Sigma}$ и хамилтонианите.

С новите хамилтониани \hat{H}_i намираме функциите $\psi_{n_i}^{(1)}$, които се различават от изходните (от функциите на Н-атома). Те са следващото приближение към точната функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$. С помощта на получените функции отново изчисляваме потенциала и хамилтониана, а след това решаваме системата. Повтаряме тези операции, докато последващите резултати съвпадат с предишните, т.е. резултатите трябва да бъдат самосъгласувани. Представа за математическата същност на метода на Хартри–Фок дава следната схема:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \psi_{n_1}^{(0)}, & & \psi_{n_2}^{(0)}, & \dots & & \psi_{n_N}^{(0)}, & \\
 & & \Downarrow & & & & \leftarrow \\
 E_{p_1}, \hat{H}_1, & & E_{p_2}, \hat{H}_2, & \dots & & E_{p_N}, \hat{H}_N, & \\
 \hat{H}_1 \psi_{n_1} = E_{n_1} \psi_{n_1}, \hat{H}_2 \psi_{n_2} = E_{n_2} \psi_{n_2}, \dots, \hat{H}_N \psi_{n_N} = E_{n_N} \psi_{n_N} & & & & & & \\
 & & \Downarrow & & & & \\
 \psi_{n_1}^{(1)}, & & \psi_{n_2}^{(1)}, & \dots & & \psi_{n_N}^{(1)}, & \\
 & & & & & & \leftarrow
 \end{array}$$

Стрелката означава продължаване на процедурата до получаване на самосъгласувани резултати.

Методът на самосъгласуваното поле ни позволява да описваме състоянията на един многоелектронен атом вместо с многочастична въл-

нова функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ с едночастичните вълнови функции на всеки електрон поотделно. Това дава възможност да опишем състоянието на атома чрез квантовите числа n, l, m и m_s на отделните електрони.

Ще направим кратък преглед на резултатите от теорията на Хартри–Фок за: 1) *ъгловата зависимост*; 2) *радиалната зависимост* и 3) *енергията на електрон в многоелектронен атом*.

1) Ъглова зависимост

Вълновите функции, които се получават по метода на Хартри–Фок, са тясно свързани със собствените функции. Действително собствените функции на Хартри могат да бъдат записани като

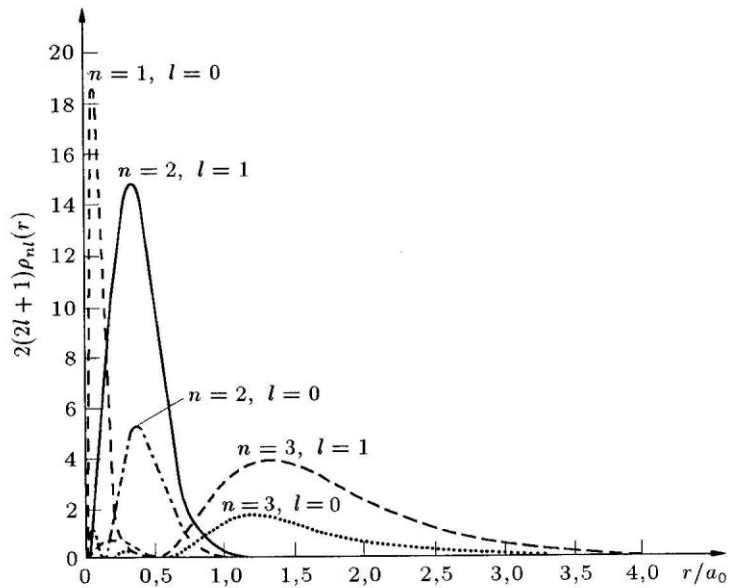
$$\psi_{n_i}(\mathbf{r}_i) \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (15.31)$$

За краткост индексът i след знака \equiv е пропуснат. Сферичните функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, описващи ъгловата зависимост, на електронния облак са същите като в едноелектронен атом $\rho_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$. Ъгловата зависимост на електронния облак на многоелектронните атоми е същата като на водородния атом (фиг. 12-6). Това е така, защото уравнението на Шрьодингер за многоелектронен атом по отношение на зависимостта от ъглите θ и φ не се различава от уравнението на Шрьодингер за едноелектронен атом. Следователно всички изводи, отнасящи се за θ - и φ -зависимостта на собствените функции на електрона в едноелектронен атом, могат да се приложат направо към θ - и φ -зависимостта на собствените функции на електрон в многоелектронен атом.

Сумата от плътностите на вероятността за едноелектронни вълнови функции с фиксирани n и l и всички възможни m е сферично симетрична. Това е вярно и за вълновите функции на многоелектронен атом. Когато един многоелектронен атом е в основно състояние, квантовите състояния с ниски енергии са запълнени с електрони. Това означава, че за почти всички стойности на n и l има електрони в състояния с всички възможни стойности на m . Следователно сумата от плътностите на вероятността за тези електрони е сферично симетрична; такава е и разпределението на заряда им. Най-много само няколко електрона в най-високите енергетични състояния, за които не всички възможни стойности на m са запълнени, могат да имат принос в асиметрията на разпределението на заряда.

2) Радиална зависимост

Радиалното разпределение на електронния облак на Ag (многоелектронен атом) е показан на фиг. 15-8. Зависимостта на собствените



Фиг. 15-8. Радиални плътности на вероятността по Хартри–Фок за квантовите състояния на атома на аргона като функция от радиуса r , нормиран с радиуса на Бор a_0 . За всяко n плътността на вероятността е концентрирана главно в ограничена област по r/a_0 , наречена слой.

функции на електрон в многоелектронен атом от r не е същата, както на електрон в едноелектронен атом. Причината е, че сумарният потенциал $E_{p\Sigma}$, който влиза в диференциалното уравнение, определящо $R_{nl}(r)$, няма същата r -зависимост като на кулоновия потенциал в едноелектронен атом.

Това са резултатите от теорията на Хартри–Фок.

3) Енергията на електрон в многоелектронен атом

Резултатите от теорията на Хартри–Фок показват, че енергията на електрон в многоелектронен атом зависи както от главното квантово число n , така и от орбиталното l , т.е. $E = E_{nl}$.

§ 15.5. СЛОЕСТА СТРУКТУРА

Слой се нарича съвкупността от квантови състояния с фиксирано главно квантово число n . Слойът с дадено n се означава с главна латинска буква, както следва:

$n =$ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,

буквено означение K, L, M, N, O, P, Q .

Действително от графиките на $\rho_{nl}(r)$ на фиг. 15-8 ясно се вижда, че плътността на вероятността на всички електрони с едно и също квантово число n е съществена в една и съща област по r . Тези електрони са разположени в сферичен слой.

Подслой – съвкупност от квантови състояния с фиксирани главно квантово число n и орбитално квантово число l .

Електроните с еднакви квантови числа n и l се наричат еквивалентни. Средните радиуси на еквивалентните електрони, т.е. електроните от един подслой, са равни точно един на друг. Състоянията от един подслой притежават еднаква енергия E_{nl} , която зависи от главното и от орбиталното квантово число.

Подреждането на подслоеве във възходящ ред с нарастване на енергията ще ни позволи да установим реда на запълването им с електрони. В първо приближение е естествено да пренебрегнем енергията на взаимодействие на електроните и да смятаме, че енергията на атома е равна на сумата от енергиите на електроните в кулоновото поле на ядрото. Енергията на електрона в кулоновото поле на ядрото е добре известна и затова не е трудно да намерим разпределението (с минимална енергия) на електроните по различни състояния, отчитайки принципа на Паули. В резултат на това се получава идеална схема на запълване на слоевете, която съществено се различава от реалната, но чието разглеждане е полезно.

Знаем от атома на водорода, че енергията на състоянието расте с увеличаване на n . Затова очакваме по идеалната схема последователно запълване на слоевете K, L, M, N, O, P, Q . Бихме очаквали вътре в слоя, т.е. при фиксирано n , запълването да протича пак "идеално", като последователно се формират s, p, d, f, g и т.н. подслоеве. Идеалното запълване би имало място, ако подслоеве енергетично се подреждат във възходящ ред по следния начин:

$$\begin{array}{cccccc} K & L & M & N & O & \\ 1s & 2s, 2p & 3s, 3p, 3d & 4s, 4p, 4d, 4f & 5s, 5p, 5d, 5f, 5g & \end{array} \rightarrow E. \quad (15.32)$$

Този идеален ред обаче нарушава правилото всеки следващ електрон да запълва състояние с възможно минимална енергия.

Енергията действително нараства с увеличаването както на n , така и на l . Но за да отговорим на въпроса, как именно при това се подреждат състоянията, трябва да решим квантовомеханичната задача за N електрона. Убедихме се, че това е много трудна задача. Затова се налага да се използват емпирични данни, в частност химични и особено спектроскопични, за йонизационните потенциали на атомите. Това придава на теорията на Периодичната система полуемпиричен описателен характер. Затова е по-добре да говорим не за теория, а за обяснение на Периодичната система.

Едно от важните полуемпирични правила, което ни позволява да подредим подслоеве по енергия, е *правилото на Маделунг* (Madelung) (или още наричано в българската литература по химия правило на Клечковски). То гласи:

Енергията на подслоеве нараства с увеличаването на сумата $n+l$, а за подслоеве с еднаква сума $n+l$ по-голяма енергия има слой с по-голямо число n .

Да разположим подслоеве съгласно нарастването на сумата $n+l$. Да приложим втората част от правилото на Маделунг за нарастването на енергията при еднаква сума $n+l$. Подслоеве, подредени по възходящо нарастване на енергията, ще имат следния ред:

$$\underline{1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d} \rightarrow E. \quad (15.33)$$

В сравнение с идеалния ред (15.32) забелязваме отклонения при подслоеве $3d, 4d, 4f, 5d, 5f, 6d$, които са подчертани. Нарушаването на идеалния ред се получава при d - и f -подслоеве.

Как да обясним нарушаването на идеалния ред при запълването? Това се обяснява лесно с наличието на орбитален момент на импулса на електрона $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$. Енергията на електрона в атома зависи не само от потенциалната му енергия в сумарното поле на ядрото и на електронната му обвивка, но и от ротационната му енергия E_r :

$$E_r = \frac{L^2}{2m_e r^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}. \quad (15.34)$$

Така че можем да разглеждаме движението му в централносиметрично поле с ефективна потенциална енергия $\tilde{E}_p^l(r)$ (вж. § 12.4)

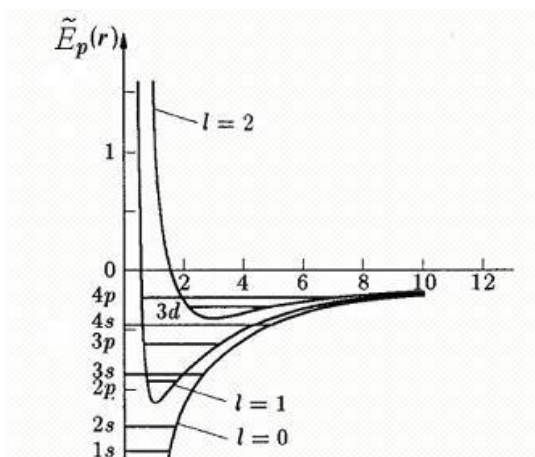
$$\tilde{E}_p^l(r) = -E_p(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}, \quad (15.35)$$

където $-E_p(r)$ е потенциалната енергията на привличане, дължаща се на действието на електричното поле на ядрото плюс потенциалната енергията на електронната обвивка. С увеличаването на l , тъй като електростатичната и ротационната енергия са с противоположни знаци, ефективната енергия нараства, т.е. става все по-малко отрицателна. А това означава, че енергията на връзката на електрон с ядрото намалява. По тази причина електроните от $3d$ -подслоя имат по-малка енергия на връзка от електроните от $4s$ -подслоя. Ротационната енергия на електроните от d - и f -подслоеве е неколкократно по-голяма от тази от p -подслоя. Да не говорим за s -подслоя, за който тя е нула.

Орбиталният момент променя не само енергията на електрона. Променя се кривата на ефективната енергия $\tilde{E}_p^l(r)$, която определя качествено движението. Поради това се наблюдава едно друго интересно явление – потъване на d - и f -подслоеве. Подреждането на подслоеве по енергия, както и потъването на d -подслоя са показани на фиг. 15-9. И двете явления са свързани с промяната на $\tilde{E}_p^l(r)$ при различни l .

Качественият анализ, направен дотук, както и известни химични и физични свойства на атомите ни позволяват да направим редица изводи и обобщения. Няма да ги обсъждаме подробно, а само ще резюмираме:

1. Подслоеве s и p са външни.
2. Броят на електроните във външните подслое е от 1 до 8 – те се наричат валентни електрони; повече от 8 електрона във външния подслой не може да има.

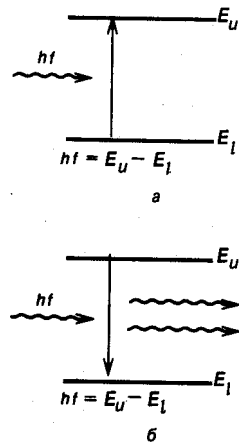


Фиг. 15-9. С увеличаване на l се изменя кривата на ефективната потенциална енергия вследствие на нарастване на ротационната енергия. Поради това нивото $3d$ в нарушение на идеалния ред се оказва над нивото $4s$, а електроните от този подслой са вътрешни спрямо най-близките s - и p -електрони (от подслоеве $4s$ и $4p$), т.е. подслой d потъва.

3. Подслоеве d и f са вътрешни.
4. Много от химичните и физичните свойства на атомите с еднакви външни слоеве се различават незначително.
5. Периодите в системата на Менделеев се определят от запълването на външните подслое.

§ 15.6. ФИЗИКА НА ЛАЗЕРИТЕ

Преди да разгледаме принципа на действие на лазера, ще се запознаем с няколко понятия, които се използват при обяснението му. Ако един електрон премине от основното ниво в по-високо енергетично ниво, т.е. във възбудено, казваме, че той се е възбудил вследствие на поглъщане на енергия. Поглъщането може да бъде в резултат на удар с частици (електрони, атоми, йони и т.н.) или с фотон. Фотонът може да се поглъща от атома тогава (и само тогава), когато неговата енергия $h\nu$ съвпада с разликата на енергиите между възбуденото ниво и основното (фиг.15-10).



Фиг. 5-10. а) поглъщане на фотона; б) принудено излъчване (*u* е от англ. upper, а *l* – от англ. low).

Във възбуденото състояние електронът остава много малко време – 10^{-8} s. След това той преминава в по-ниско енергетично състояние, като изпуска фотон. *Самопроизволното преминаване на електрона в по-ниско енергетично състояние се нарича спонтанен преход, а съпровождащото го излъчване – спонтанно излъчване.* В обикновените източници на светлина преходите във възбудените атоми, т.е. излъчванията на светлината, стават независимо един от друг, всеки фотон може да се разглежда като къс цуг на вълната – обикновено с дължина 30 cm и продължителност от порядъка на 10^{-8} s. Между тези цугове няма определени фазови съотношения и в резултат светлината е некохерентна (случайна разлика по фаза за различните части на светлинния сноп).

Освен нивата, в които електронът остава много малко време (те се наричат нестабилни), има и такива, в които електронът може да остане значително по-дълго време (до 10^{-3} s) – те се наричат метастабилни.

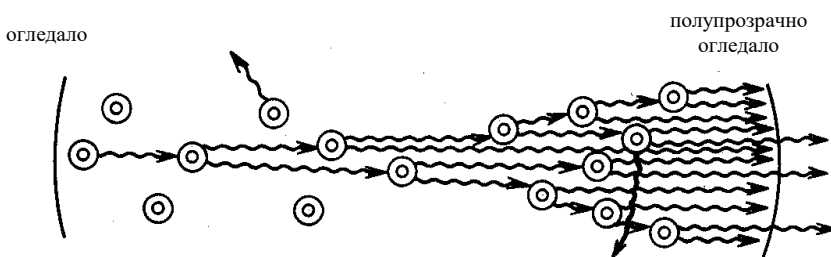
Преходът може да бъде стимулиран и от удар на частица или фотон – такъв преход се нарича принуден, а съпровождащото го излъчване – принудено излъчване. Случаят, когато принуденото излъчване е предизвикано от фотон, е показан на фиг. 15-10б. Лесно се вижда, че при принуденото излъчване не само се запазва падащият фотон, но и в резултат на прехода на атома в по-ниско енергетично ниво възниква втори фотон със същата честота. Двата фотона се оказват във фаза относително един към друг.

Ако във фиксиран обем броят на електроните във възбуденото състояние е по-голям от броя им в основното състояние, казваме, че във възбуденото състояние има инверсна заселеност. Ако тази инверсна заселеност се създава от падащи фотони, процесът се нарича оптично напомпване.

Дотук разгледахме характеристиките на чисто квантов ефект. Именно на такъв квантов ефект е основан принципът на действие на лазера. Лазерът е прибор, генериращ много тесен сноп монохроматична

светлина с висок интензитет. Докато обикновените източници излъчват във всички направления, така че интензитетът им бързо намалява с разстоянието, излъчването на лазера е почти идеална плоска вълна. Самото название лазер произтича от абревиатурата на английското название на прибора **Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation** – усилване на светлина чрез принудено излъчване.

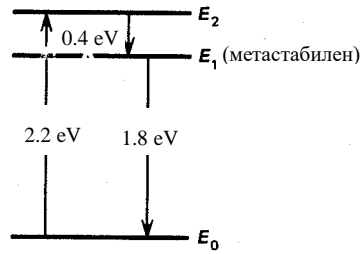
Обикновено по-голяма част от атомите се намират в най-ниското енергетично състояние и затова падащите фотони основно се поглъщат. За да получим кохерентно излъчване, е необходимо да се удовлетворят две условия: 1) необходима е *инверсна заселеност* на възбуденото ниво; 2) това ниво трябва да бъде *метастабилно*, т.е. електроните в него трябва да се намират по-дълго от обикновеното. При тези условия преходът в по-ниско енергетично състояние се извършва *не спонтанно, а принудено*. Схемата на лазера е изобразена на фиг. 15-11. Активната среда на лазера се намира в дълга тясна тръбичка, на границата на която са



Фиг. 15-11. Схема на лазера: възбудените атоми изпускат принудени излъчвания.

разположени две огледала. Едното от огледалата е полупрозрачно (пропуска около 1÷2% от падащото излъчване). При създадената предварително инверсна заселеност някои от възбудените атоми скоро преминават от метастабилно състояние в по-ниско състояние. Един такъв атом е изобразен на фиг. 15-11 отляво. Ако излъченият от него фотон изпита удар с друг възбуден атом, той стимулира този атом да излъчи още един фотон със същите честота и фаза. Двата фотона по-нататък се сблъскват с други възбудени атоми, стимулирайки по-нататъшното принудено излъчване. Процесът продължава и броят на фотоните нараства лавинообразно. При попадане на фотоните на огледалата на края на тръбата повечето от тях се отразяват и движейки се в обратната страна, продължават да стимулират възбудените атоми да изпускат нови фотони. Неголяма част от фотоните излизат през полупрозрачното огледало. Именно тези фотони образуват тесния кохерентен сноп на излъчването на лазера.

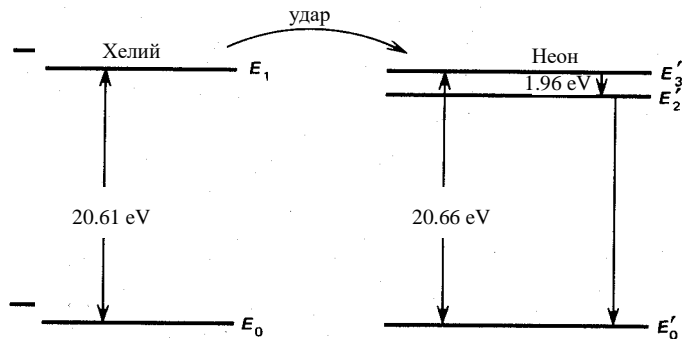
Съществуват няколко начина за възбуждане на атомите, за създаване на инверсна заселеност. В рубиновия лазер се използва рубинов цилиндър, представляващ Al_2O_3 , в който неголяма част от атомите на Al са заменени от атоми на Cr. Атомите на хрома се възбуждат от силни светвания с $\lambda = 550 \text{ nm}$, съответстващи на енергията на фотоните 2,2 eV. Както се вижда от фиг. 15-12, при възбуждането атомите преминават от състояние E_0 в състояние E_2 . Това пре-



Фиг. 15-12. Енергията на атомите хром в кристала рубин.

минаване всъщност е процес на оптическо напмпване. От състоянието E_2 атомите бързо се връщат в състояние E_0 или преминават в междинно метастабилно състояние E_1 с време на живот на нивото около $3 \cdot 10^{-3}$ s. При мощно напмпване броят на атомите в E_1 е по-голям от тези в E_0 и по такъв начин се създава инверсна заселеност, необходима за генерация на лазерното излъчване. Щом няколко атома преминат от състояние E_1 в състояние E_0 , те стимулират принуденото излъчване на другите атоми и започва лазерното генериране. Рубиновият лазер генерира фотони с енергия 1,8 eV и дължина на вълната 694,3 nm.

В хелий-неоновия (He-Ne) лазер се използва газова смес 15% He и 85% Ne. В лазера атомите се възбуждат от приложеното към тръбата високо напрежение, което предизвиква електрически разряд в газ. В процеса на разряда атомите на He се възбуждат и преминават в метастабилно състояние E_1 (фиг. 15-13) с енергия 20,61 eV. Атомите на



Фиг. 15-13. Енергийни преходи в атомите He и Ne.

Ne са във възбудено състояние почти с такава енергия над основното състояние 20,66 eV. Атомите на Ne вместо бързия преход в основно състояние за сметка на спонтанното излъчване често предават при удари излишъка на своята енергия на атомите на He. В резултат на такъв удар атомите на He преминават в основно състояние, а атомите

на Ne се възбуждат и преминават в състояние E_3' . Неголямата разлика в енергията (0,05 eV) се запълва от кинетичната енергия на движещите се атоми. В резултат метастабилното състояние E_3' на атома на Ne се оказва по-заселено от състоянието E_2' и възниква инверсна заселеност, необходима за лазерната генерация. Излъчването става при принуден преход от нивото E_3' в нивото E_2' .

РЕЗЮМЕ

Съгласно принципа за тъждественост еднаквите частици в квантовата механика губят своята индивидуалност и са неразличими. Ако в потенциална яма имаме две частици A и B с енергии E_1 и E_2 , при измерване в определена точка на ямата ще регистрираме частици с едната и другата енергия. Но не можем да отговорим коя частица (A или B) има енергия E_1 и коя – E_2 . Двете частици са неразличими с физически средства поради идентичността им.

Ако в система от N еднакви частици в състояние с вълнова функция $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N)$ и енергия E сменим местата на частиците i и k , тя ще се описва с вълновата функция $\psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N)$ и ще има същата енергия. Енергията е двукратно изродена. Това израждане се нарича обменно. Обменното израждане се наблюдава в системи с еднакви частици при смяна на местата на кои да са две от тях.

За промяна на координатите на две частици се въвежда операторът на пермутация \hat{P} , който има две собствени функции – симетрична и антисиметрична. \hat{P} описва четността на еднаквите частици.

Четността е интеграл на движението. Системите от еднакви частици се намират или в симетрично, или в антисиметрично състояние. Частиците с цял спин (бозони) се описват със симетрични вълнови функции, а частиците с полуцял спин (фермиони) – с антисиметрични. Фермионите се подчиняват на принципа на Паули: два фермиона от една система не могат да се намират в едно и също състояние.

При събирането на два спиновы момента с числа $s_1 = 1/2$ и $s_2 = 1/2$ са възможни две квантови числа за сумарния спин: $s = 0$ (паралелни спинове) и $s = 1$ (антипаралелни спинове). Състоянието с антипаралелни спинове е синглетно, а с паралелни – триплетно. Хелият с антипаралелни спинове се нарича парахелий, а с паралелни спинове – ортохелий. Основното състояние на атома на Ne, т.е. състоянието с минимално възможна енергия, е парахелий. Получаването на ортохелий от парахелий чрез поглъщане на фотон е практически невъзможно. Но то е възможно при бомбардиране на Ne-атом с електрон.

Един от най-широко използваните методи за решаване на уравнението на Шрьодингер за многоелектронен атом е приближението на Хартри–Фок или на самосъгласуваното поле. Този метод ни позволява да описваме атома вместо с многочастична вълнова функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ с едночастичните вълнови функции на всеки електрон поотделно. Това дава възможност да опишем състоянието на атома чрез квантовите числа n , l , m и m_s на отделните електрони. Взаимодействието между електроните се отчита в уравненията, включително и посредством хамилтониана.

Резултатите от теорията на Хартри–Фок показват, че енергията на електрон в многоелектронен атом се определя от главното квантово число n и от орбиталното квантово число l . Електроните, които имат една и съща енергия, се намират на приблизително еднакво средно разстояние от ядрото. Атомът има слоеста структура – електроните са разположени в слоеве и подслоеви. Вътрешните слоеве с малко n имат много малък радиус, тъй като те изпитват силно привличане от положително зареденото ядро. С нарастването на n радиусът на външния слой (на атома) се увеличава много бавно и за най-тежките елементи той е само около три пъти по-голям от този на водорода.

Лазерът е прибор, генериращ много тесен сноп монохроматична кохерентна вълна с висок интензитет. Названието на лазера произтича от абривиатурата на английското название на прибора **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation – усилване на светлина чрез принудено излъчване. За да получим кохерентно излъчване, трябва да се удовлетворят две условия: 1) необходима е инверсна заселеност на възбуденото ниво; 2) това ниво трябва да бъде метастабилно, т.е. електроните в него трябва да се намират по-дълго от обикновеното.

Съществуват няколко начина за възбуждане на атомите с последващо създаване на инверсна заселеност. В разгледаните примери това е силно светване (рубинов лазер) и високо напрежение (хелиево-неонов лазер). След това преминаването в метастабилното ниво е също различно – в първия случай това е спонтанен преход, а във втория – ударите.

ВЪПРОСИ

1. Защо са неразличими еднаквите частици в квантовата механика?
2. Какво е обменно израждане?
3. Какво представляват симетричните и антисиметричните вълнови функции?
4. Какви са собствените стойности на оператора на пермутация?
5. Защо четността на частиците не може да се променя?
6. Кои частици са фермиони и кои бозони?
7. Какви частици са водородните атоми?
8. За кои частици се отнася принципът на Паули и какво гласи той?

9. Какво е съотношението между енергиите на магнитното и на кулоновото взаимодействие в атома на He?
10. Какви са характерът и общият вид на вълновата функция на електроните в атома на хелий?
11. Какви спиновни функции отговарят на възможните ориентации на електронните спинове в хелиевия атом?
12. Защо нивата на парахелий са синглетни?
13. Как по вида на вълновата функция можем да направим извод какъв е хелият в основното състояние?
14. Как ще обясните, че симетричните състояния са три, а антисиметричното е едно?
15. Възможни ли са преходи от ортохелий в парахелий?
16. Как описваме състоянието на електроните в атома?
17. От кои квантови числа зависи енергията на електроните в атома?
18. Защо атомът има слоеста структура?
19. Какво е слой?
20. Какво е подслой?
21. Какво представлява идеалният ред на запълване на нивата в атома?
22. За кои подслоеве се нарушава идеалният ред на запълване и как се обяснява това?
23. Какво наричаме електронна конфигурация?
24. Какво гласи принципът на Паули?
25. Какво гласи правилото на Маделунг?
26. Какво е влиянието на спиновете на електроните върху електростатичната енергия на взаимодействие между електроните?
27. Кое състояние на атома – с паралелни или антипаралелни спинове, е енергетически по-изгодно?
28. Защо *d*- и *f*-подслоеве потъват?
29. Какво е спонтанно излъчване?
30. Какво е принудено излъчване?
31. Какво е инверсна заселеност?
32. Как действа лазерът?

ЗАДАЧИ

1. Покажете, че броят на бозоните, които запълват безкрайно дълбока потенциална яма, е пропорционален на тяхната енергия E , а броят на фермионите е пропорционален на $E^{1/3}$.
2. Колко би била енергията на основното състояние на атома на He, ако се пренебрегнат спин-орбиталното взаимодействие и взаимодействието между неговите електрони?
3. При същото приближение, както в задача 2, определете вълновата функция на основното състояние.

4. Определете дължините на вълните на две линии в спектъра на еднократно йонизиран атом на He, които съответстват на първите две линии от серията на Балмер в атома на H.
5. Енергията на пълната (двукратна) йонизация на He е равна на 78,98 eV. Намерете енергията на еднократната йонизация на атома и енергията на йонизация на йона He⁺.
6. Определете възможните стойности на пълния момент в състояние ⁵D.