

V takovém mezoatomu se μ^- mezon nachází mnohem blíže jádru než elektron. Existence jaderné interakce mezi mezonem a jádrem vede ke změně energiových hladin (44), které byly získány pro čistě coulombovské elektrostatické pole. Experimentální studium těchto změn dovoluje dělat určité závěry právě o charakteru jaderných sil, působících mezi jádrem a mezonem. Ještě výraznější bude tento jev u mezoatomů s jádrem s velkým Z .

3. Atomy s více elektrony

Řešení atomu vodíku se výrazně zjednodušilo díky dvěma skutečnostem: i) v atomu H je pouze jeden elektron, takže nebylo třeba brát do úvahy Pauliho princip; ii) přechodem k souřadné soustavě spojené s těžištěm se úloha redukuje na problém jedné částice. U atomů s více elektrony tato zjednodušení mizí. Problém mnohaelektronových atomů je možné řešit pouze aproximativně, a to i v případě nejjednoduššího z nich - atomu helia. V tomto odstavci si, spíše jen kvalitativně, všimneme hlavních problémů a cest k jejich řešení. Navážeme přitom na poznatky, které jsme o souborech stejných částic získali v kap. VI.

3.1) Jednoelektronová aproximace a přiblížení centrálního pole

Uvažujme atom se Z elektrony. Protože hmotnost jádra je mnohem větší než elektronu, splývá těžiště atomu prakticky s jádrem, které proto budeme pokládat za nepohyblivé v počátku souřadnic. Označíme-li polohové vektory elektronů $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z$ a zanedbáme-li relativistické korekce (speciálně pak členy závislé na spinu), je hamiltonián souboru elektronů v poli jádra

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (60)$$

První člen reprezentuje celkovou kinetickou energii souboru Z elektronů. Druhá suma vyjadřuje elektrostatickou interakční energii elektronů s jádrem, které má náboj $+Ze$. Poslední člen je coulombovská elektro-elektronová interakční energie.

Přesné (analytické) řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) \quad (61)$$

nelze najít ani pro atom He, tj. pro $Z=2$. Důvodem je právě třetí, elektron-elektronový, člen v (60). Kdyby v hamiltoniánu nebyl, šlo by o soubor Z nezávislých elektronů a řešení by bylo snadné: energie souboru by byla prostě součtem energií jednotlivých elektronů v poli vytvořeném nábojem $+Ze$ a výsledná vlnová funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ by se zapsala jako Slaterův determinant z vlnových funkcí elektronů (viz odst. VI.2).

Pokus chápat třetí člen v (60) jako poruchu k řešení bez elektron-elektronové interakce, nemůže dát uspokojivé výsledky, neboť zde není splněn základní předpoklad teorie poruch, požadující aby poruchový člen byl mnohem menší než neporušený hamiltonián (viz kap.X). Přesvědčí nás o tom následující odhad. Předpokládejme, že střední vzdálenost mezi elektrony $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ je řádově shodná se vzdáleností $|\vec{r}_i|$ elektronů od jádra. Poměr třetího členu v (60) ke druhému pak je

$$\rho = \frac{\frac{1}{2} Z(Z-1)}{Z^2} \quad (62)$$

a ρ se mění mezi $1/4$ (pro $Z=2$) a $1/2$ (pro $Z \gg 1$). Ještě přijatelný výsledek bychom snad mohli získat pro $Z=2$ (tj. pro He), nikoliv však pro ostatní atomy. Je proto třeba vypracovat nějaké jiné přibližné metody řešení.

K objasnění koncepce jednoelektronové aproximace a přiblížení centrálního pole uijeme poloklasický pohled. Uvažujme o jednom, řekněme i -tém, elektronu. V prvním přiblížení ho zbývajících $Z-1$ elektronů ovlivňuje pouze tak, že vytvářejí nějaké prostorové rozložení záporného náboje, který částečně odstíní působení jádra. Vybraný i -tý elektron se tak pohybuje v jakémsi efektivním elektrostatickém poli, v němž jeho potenciální energie závisí pouze na souřadnici \vec{r}_i . Označme tento potenciál, o němž můžeme předpokládat, že závisí pouze na $|\vec{r}_i|$, takže je centrálně symetrický, jako $V_c(r_i)$. Hlavní důvody proč jde pouze o aproximaci jsou následující. Protože pohyb i -tého elektronu ovlivňuje zbývajících $(Z-1)$ elektrony, není možné ignorovat korelace v jejich pohybu. Navíc, je-li i -tý elektron v těsné blízkosti jiného, řekněme j -tého, elektronu, bude odpudivá interakce ze strany tohoto elektronu značná a výsledná síla nebude mít centrální charakter. Skutečnost, že v kvantové mechanice nepracujeme s bodovými náboji ale s nábojem rozloženým úměrně $|\psi|^2$, poněkud oslabuje tuto poloklasickou argumentaci a činí tak zavedené přiblížení (potenciál V_c) nadějnější.

Provedené úvahy vedou k přepsání hamiltoniánu (60) do tvaru

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] + W \quad (63)$$

kde

$$W = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^Z V_c(r_i) \quad (64)$$

Jestliže potenciál $V_c(r_i)$ vhodně vybereme, potom energie W může být tak malá, že ji lze v (63) považovat za korekční (poruchový) člen.

Aproximace nyní spočívá v zanedbání členu W v (63), takže nám zůstane hamiltonián

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V_c(r_i) \right] \quad (65)$$

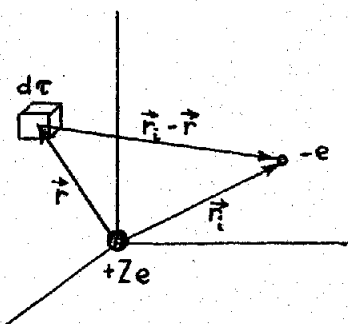
Tím jsme Z -částicový problém převedli na Z jednočásticových úloh (srov. odst.VI.2), neboli, provedli jsme tzv. jednoelektronovou aproximaci. K řešení nyní zbývá již jen jednoduchá jednočásticová Schrödingerova rovnice (viz (VI.23))

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(r) \right) \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}) \quad (66)$$

($i=1,2,\dots,Z$)

Ze získaných jednočásticových vlnových funkcí $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_k(\vec{r}), \dots$ by se potom sestavovaly Slaterovy determinanty, tak jak to bylo popsáno v odst.VI.2.

Věc však není tak jednoduchá, jak se může na první pohled zdát. Zatím jsme totiž vůbec neuvažovali o tom, jak najít potenciál $V_c(r)$. Z provedené úvahy je jasné, že $V_c(r)$ sám závisí na stavu soustavy elektronů, tj. na vlnových funkcích, které z (66) chceme určit. Ukážeme to následující poloklasickou úvahou. Předpokládejme, že každému elektronu v soustavě je možné připsat individuální (jednoelektronovou) normalizovanou vlnovou funkci $\varphi(r)$, která je řešením (66). Dále předpokládejme, že s každým elektronem lze spojit hustotu náboje rovnou náboji elektronu $-e$ násobenému hustotou pravděpodobností jeho výskytu $|\varphi(r)|^2$; $-e |\varphi(r_j)|^2 d\tau$ je tedy náboj, kterým do infinitesimálního elementu $d\tau$ přispívá j -tý elektron (obr.34).



Obr.34

K úvaze vedoucí k efektivnímu potenciálu (67). Bodový elektron s nábojem $-e$ v místě \vec{r}_i interaguje elektrostaticky s nábojem zbývajících $Z-1$ elektronů. Náboj v $d\tau$ je

$$-e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z |\varphi_j(r)|^2 d\tau$$

Coulombovská interakční energie i -tého elektronu v bodě \vec{r}_i s nábojem v elementu $d\tau$ v místě \vec{r} je

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \frac{e^2 |\varphi_j(r)|^2 d\tau}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}|}$$

kde $\varphi_j(\vec{r})$ je vlnová funkce (získaná řešením (66)) pro j -tý elektron (j zastupuje soubor kvantových čísel určujících stav tohoto elektronu). Integrací přes celý prostor (přes \vec{r}) obdržíme interakční energii i -tého elektronu se zbývajících $Z-1$ elektrony. Přidáme-li ještě interakci i -tého elektronu s jádrem, máme celkem

$$V(\vec{r}_1) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^Z \int d\tau \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (67)$$

Tak jsme dospěli k jednoelektronovému efektivnímu poli, které však nemusí být centrálně symetrické.

Přiblížení centrálně symetrického pole spočívá v záměně potenciálu (67) potenciálem $V_c(r_1)$, který získáme z $V(\vec{r}_1)$ středováním přes celý prostorový úhel

$$V_c(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}_1) d\Omega_1 \quad (68)$$

Úvahy, které jsme právě provedli, jsou blízké Hartreeho přístupu k řešení mnohaelektronových atomů (v letech 1926-27). Rovnice (66) s potenciálem (68) představují tzv. Hartreeho aproximaci. Dnes se k ní v učebnicích dochází zpravidla přes variační princip (viz dále odst.X.2). Tento přístup pochází od Foka, který Hartreeho řešení navíc doplnil v tom, že bral v úvahu Pauliho princip. V Hartreeho aproximaci jsou vlnové funkce souboru prostým součinem

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_Z(\vec{r}_Z),$$

který není obecně antisymetrický. V nejobecnější jednoelektronové aproximaci, tj. v Hartreeho-Fokově aproximaci, se hledají vlnové funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ ve tvaru Slaterových determinantů (VI.28). Důsledkem započtení spinu (Pauliho principu) je, že v Hartreeho-Fokově aproximaci se ve $V_c(r)$ objeví, vedle členu (68), navíc tzv. výměnná energie. Její původ je snadno pochopitelný. Pauliho princip totiž nedovoluje, aby elektrony se stejně orientovaným spinem byly v témže bodě (odst.VI.2) a jen s malou pravděpodobností mohou být blízko sebe. Každý z elektronů je proto obklopen okolím, v němž je snižená koncentrace záporného náboje (tato oblast se nazývá výměnná díra). Je přirozené, že coulombovská interakční energie pro takto přerozdělenou hustotu náboje bude jiná, než v původní úvaze bez započtení Pauliho principu. V tomto smyslu je původ výměnné energie kvantový; v podstatě jde ovšem zase o známou elektrostatickou interakci.

Hartreeho a Hartreeho-Fokovu aproximaci je samozřejmě možné použít na libovolný soubor stejných fermionů: soubor elektronů v molekule, soubor elektronů v krystalové mřížce, soubor fermionů v atomovém jádře atd. Pochopitelně v těchto případech se již neprovede aproximace

centrálního pole (68), ale využije se naopak jiných symetrií systému. Podrobné odvození Hartreeho a Hartreeho-Fockovy aproximace najdete v literatuře, např. v [18,19] .

Nyní je již zřejmé, že rovnice (66) jsou integrodiferenciální (hledané funkce ψ vystupují za \int v (67) a také na ně působí diferenciální operátor ∇^2 v (66)) a navíc jsou i nelineární (v (67) je $|\psi|^2$); výměnná energie má z matematického hlediska strukturu ještě komplikovanější než (67). Pro řešení získaných rovnic přichází v úvahu jediné iterační postup, tvořený následujícími kroky:

- i) na základě fyzikálního rozboru předpokládáme nějaký tvar hledaných vlnových funkcí; označme je symbolicky $\psi^{(0)}$.
- ii) s funkcemi $\psi^{(0)}$ vypočteme $V_c(r)$ a dosadíme ho do (66).
- iii) najdeme řešení, nyní již jen diferenciálních, rovnic (66); označme je $\psi^{(1)}$.
- iv) nyní jsou dvě možnosti:
 - a) funkce $\psi^{(1)}$ se rovnají $\psi^{(0)}$; našli jsme tzv. selfkonzistentní řešení, iterační proces je ukončen.
 - b) funkce $\psi^{(1)}$ se nerovnají funkcím $\psi^{(0)}$; místo $\psi^{(0)}$ vezmeme funkce $\psi^{(1)}$ a vrátíme se k bodu ii).

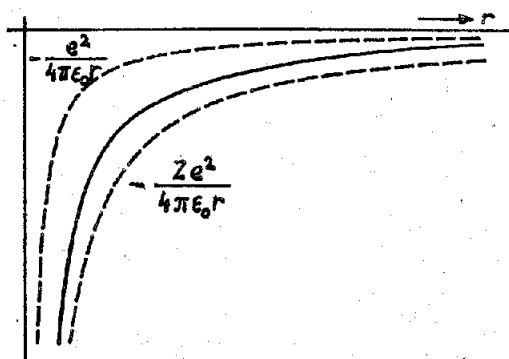
V matematice se dokazuje, že tento postup vždy konverguje. Záleží ovšem na volbě startovacích funkcí $\psi^{(0)}$, jak rychle bude konvergovat (kolik cyklů ii)-iv) bude třeba).

Přesný výpočet selfkonzistentního potenciálu je z výpočetního hlediska dosti náročný. Jeho chování pro $r \rightarrow 0$ a $r \rightarrow \infty$ však můžeme snadno předpovědět. Pro $r \rightarrow 0$ bude sledovaný (i-tý) elektron uvnitř prostorově rozloženého náboje ostatních elektronů, takže bude "pociťovat" pouze náboj jádra. Naopak pro $r \rightarrow \infty$ bude vně náboje ostatních elektronů, který se bude chovat jako bodový náboj (je-li sfericky symetrický) $-(Z-1)e$ v počátku, kde je ještě náboj jádra $+Ze$. Z toho můžeme uzavřít, že bude platit

$$V_c(r) \approx - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro velká } r$$

$$V_c(r) \approx - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{pro malá } r$$
(69)

Pro ostatní hodnoty r se $V_c(r)$ bude pohybovat mezi těmito mezemi (obr.35).



Obr.35

Schematické znázornění centrálního potenciálu $V_c(r)$. Čárkované křivky vyznačují meze (69) pro malá a velká r .

3.2) Energiové hladiny a elektronové konfigurace atomů

Protože potenciál $V_c(r)$ v (66) je centrálně symetrický, platí pro řešení této rovnice úvahy z odst.1. Jelikož ale $V_c(r)$ není prostě úměrný $1/r$, nelze očekávat náhodnou degeneraci vlastních hodnot energie vzhledem ke kvantovému číslu l . Vlastní hodnoty hamiltoniánu

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_c(r). \quad (70)$$

budou proto záviset jak na n , tak i na l . Degenerace vzhledem k číslu m_l zůstane zachována, neboť je důsledkem sférické symetrie potenciálu. I nadále charakterizuje l vlastní hodnoty \mathcal{L}^2 a n (stejně jako u atomu vodíku) je definováno jako součet radiálního kvantového čísla k a čísla l podle (43); stále proto platí:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Radiální vlnové funkce $R_{nl}(r)$ jsou řešením rovnice (18), resp. (20). Přitom kvantové číslo k se určí z požadavku, aby funkce R_{kl} měla $k-1$ uzlových bodů, nepočítaje v to uzly $r=0$ a $r \rightarrow \infty$; vyjádřeno pomocí $n=k+l$ (srov. (43)) to u funkce $R_{nl}(r)$ znamená $(n-l-1)$ uzlových bodů. Uvedený požadavek vede k takovému uspořádání vlastních hodnot E_{nl} , že pro danou hodnotu l roste energie E_{nl} s n :

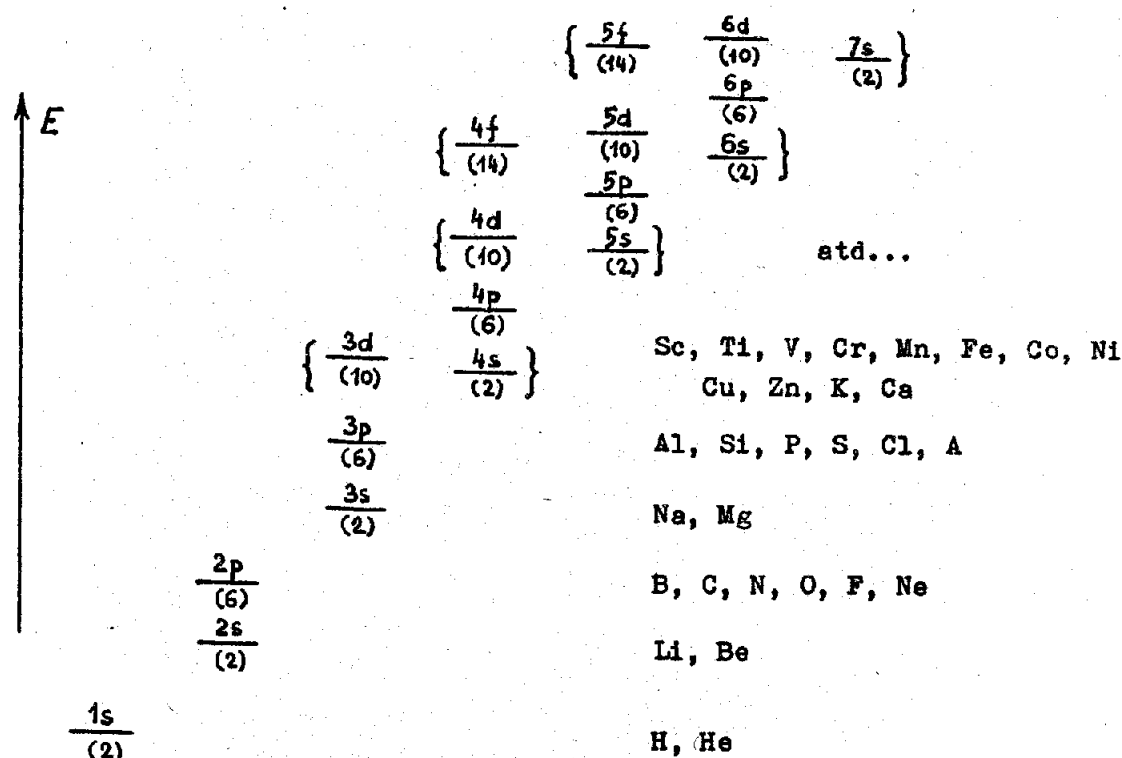
$$E_{nl} > E_{n'l} \quad \text{pro } n > n' \quad (71)$$

Pro dané n je energie nižší, jestliže odpovídající vlastní stav (resp. pravděpodobnost výskytu) více "proniká" do blízkosti jádra (stínící vliv elektronů je podle (69) menší). Proto platí

$$E_{n0} < E_{n1} < \dots < E_{n,n-1} \quad (72)$$

Schematické znázornění E_{nl} je v obr.36.

Vlastní funkce $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z)$ souboru Z elektronů v poli jádra jsou v Hartreeho-Fokově aproximaci Slaterovými determinanty (VI.28), vytvořenými z jednoelektronových vlastních funkcí operátoru (70).



Obr.36

Schematické znázornění energiových hladin v centrálně symetrickém poli $V_c(r)$. Degenerace vzhledem k m_l a m_s (tj. $2(2l+1)$) je uvedena v závorkách. Hladiny uvedené v $\{ \}$ jsou velmi blízké a jejich vzájemná poloha se může měnit od jednoho atomu k druhému. Vpravo jsou uvedeny chemické značky některých prvků, pro něž jsou tyto hladiny posledními obsazenými hladinami v základním stavu atomu. Obrázek je vskutku schematický, žádné měřítko ve svislém směru nebylo užito.

V základním stavu atomu se, v souladu s Pauliho principem, musí Z elektronů rozmístit na nejnižší možné hladiny tak, aby žádné dva neměly shodný soubor kvantových čísel (n, l, m_l, m_s) . Stavy s týmž kvantovým číslem n tvoří elektronovou slupku; tyto slupky se často označují písmeny takto:

n	1	2	3	4	5
písmeno	K	L	M	N	O

Maximální počet elektronů s energií E_{nl} je $2(2l+1)$. Soubor hladin příslušejících téže energii E_{nl} nazveme elektronovou podslupkou ¹⁾.

¹⁾ Názvosloví není jednotné. Často se mluví o elektronové slupce i v tomto případě. Velice častý je případ, kdy se elektronovou slupkou nazývá skupina stavů s blízkými energiemi, která je od sousedních obdobných skupin oddělena širším intervalem energií; jsou to skupiny: \longrightarrow

Elektronovou konfigurací atomu pak rozumíme soupis obsazených slupek s uvedením počtu elektronů v každé z nich. Zápis pro slupku n, l se provádí takto:

číslo n \rightarrow nl^p \leftarrow počet elektronů ve slupce
spektroskopické značení s, p, d, ...

Příklady:

He: $1s^2$; Li: $1s^2, 2s$; Be: $1s^2, 2s^2$; C: $1s^2, 2s^2, 2p^2$

Postupným obsazováním uvedených energií hladin v souladu s Pauliho principem a požadavkem minimální energie atomu v základním stavu, můžeme dostat elektronové konfigurace všech prvků. Ukazuje se však, že počínaje Ar je třeba určité obezřetnosti a využití experimentálních poznatků (nezapomínejte, že výpočet v jednoelektronové aproximaci je přibližný!), má-li se rozhodnout, do kterého stavu s blízkými energiemi elektron přijde. Týká se to např. již obsazování 3d stavů; tak třeba V s vnější konfigurací $3d^3 4s^2$ je následován Cr s konfigurací $3d^5 4s$ a nikoliv s $3d^4 4s^2$. Podobných případů najdete v tabulkách elektronových konfigurací mnoho.

Samotná konfigurace elektronů neurčuje jednoznačně stav atomu. Tak např. excitovaný stav Be s konfigurací $1s^2 2s 2p$, který leží asi 2,5 eV nad základním stavem $1s^2 2s^2$, může být jedním z 12 možných stavů. Je to proto, že 2s elektron může být ve dvou stavech lišících se spinem ($m_s = \pm 1/2$) a 2p elektron může být v některém z 6 možných stavů lišících se $m_l (=0, \pm 1)$ a $m_s (= \pm 1/2)$. Tyto stavy se obecně energeticky poněkud liší a to ze dvou důvodů: i) v těchto stavech je různá elektron-elektronová odpuzivá interakce, což je snadno pochopitelné, neboť jim odpovídá různé prostorové rozložení záporného náboje; ii) uplatní se spin-orbitální interakce. V lehkých atomech je tento vliv slabší než předchozí a dá se započíst poruchovým počtem.

Tato problematika, která úzce souvisí s otázkami tzv. jemné struktury atomových spekter (při jejím řešení se objeví známá Hundova pravidla) však již leží mimo zamýšlený plán skript a proto zbývá jen odkaz na literaturu, např. [2].

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (4s, 3d, 4p), (5s, 4d, 5p), (6s, 4f, 5d, 6p), (7s, 5f, 6d, 7p) .

Počty elektronů v těchto slupkách v uvedeném pořadí jsou:
2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.