УДК 538.911(076.1)

В.А. Лиопо, А.В. Никитин, А.В. Сабуть, С.С. Секержицкий

ГРУППЫ СИММЕТРИИ ОРБИТАЛЬНЫХ И СПИНОВЫХ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ

Для множества значений квантовых чисел создана аддитивная группа с бинарной операцией и условием цикличности. При этом использованы матричные представления точечных групп симметрии. Рассмотренная методика для описания симметрий орбитального момента импульса также позволяет говорить, что симметрия этих векторов определяет их конгруэнтности в соответствующем пространстве. Эта методика применима для описания симметрии магнитных моментов.

Введение

При описании состояний электронов в атомах за основу берется принцип запрета Паули. Этот принцип гласит: «Квантовые числа n, l, m, s у каждого электрона строго индивидуальные. Все элементарные частицы, для которых выполняется указанный принцип, подчиняются статистике Ферми–Дирака и называются фермионами. У электрона в атоме число n определяет уровень его энергии и может принимать только целочисленные значения. Наименьшее значение $n=1$ соответствует K уровню. При $n=2,3,4...$ приходим к уровням L, M, N и т.д. Наряду с квантовым числом n, поведение электрона на соответствующем уровне энергии описывается орбитальным числом l, которое может принимать значения $0,1,2,...,(n-1)$. Число 1 определяет квантование модуля орбитального момента электрона и его ориентации. Квантовое число m называется магнитным и определяет характеристики магнитных моментов электронов в атоме. Число m может принимать значения $-l,-(l-1),...,-1,0,1,2,...,l$. Электрон, находящийся в состоянии n, l, m на первых порах рассматривается как частица, вращающаяся на определенной орбите вокруг ядра. При переходе из состояния n в n' электрон поглощает $(n<n')$ или излучает $(n>n')$ энергию. Каждый атом характеризуется индивидуальным набором квантовых переходов. Экспериментально было установлено, что при действии магнитного поля на вещество наблюдается расщепление спектральной линии. Это привело к понятию спина как характеристики собственного момента импульса электрона. Спин электрона может принимать значения $s=\frac{1}{2}$ или $s=-\frac{1}{2}$. Все перечисленные квантовые числа (n, l, m) указаны в атомных единицах, определяемых постоянной Планка $(\hbar)$.

Симметрия взаимоориентаций орбитальных моментов электронов в атоме

Орбитальный момент импульса электрона – это векторная величина. Взаимоориентация векторов орбитального момента подчиняется условиям квантования. При выбранном направлении одного из векторов орбитального момента импульса электрона проекции остальных векторов на это направление равны отношениям целых чисел.

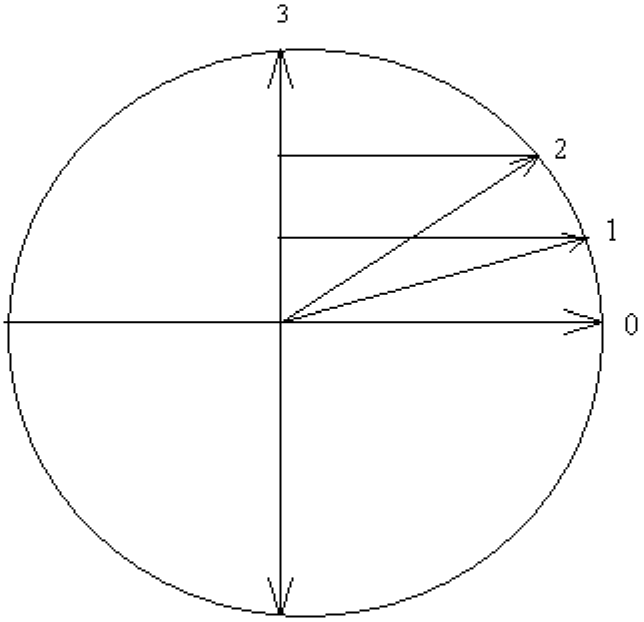


Рисунок 1 – Ориентации векторов $l(0,1,2)$ относительно вектора $l_{max} = 3$

На рисунке 1 в качестве примера приведена взаимоориентация векторов момента импульса при $l = 3,2,1,0$ (т.е. $l_{max} = 3$). Общее число орбитальных моментов равно $l_{max} + 1 = n$. Все эти моменты лежат в угловом интервале от 0 до $\frac{\pi}{4}$. В общем случае множество моментов импульсов l_j образуют аддитивную группу с бинарной операцией $e_k \oplus e_m = e_{k+m}$. Матрица Кэли для этого множества приведена в таблице 1.

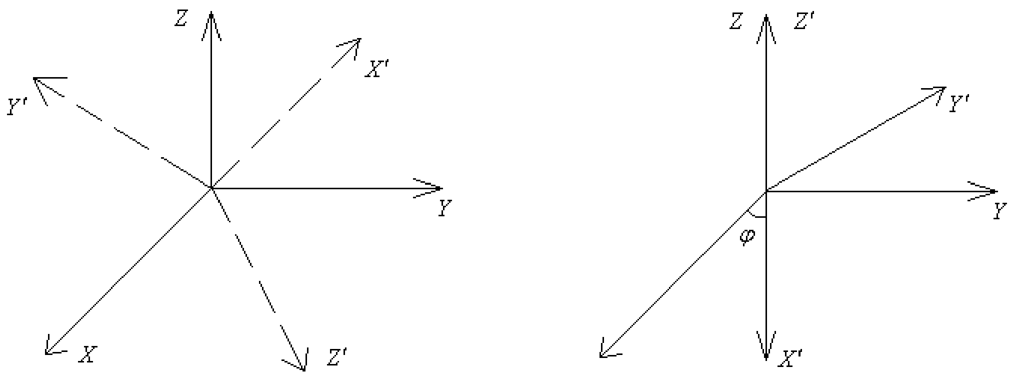
Таблица 1 – Взаимодействие орбитальных моментов импульса электрона (матрица Кэли)

	$e = l_{max}$	1	2	…	$e = l_{max} - 2$	$e = l_{max}$
$e = l_{max}$	e	1	2	…	$l-1$	$e = l_{max} - 2$
l_1	l_1	2	3	…	l	e
l_2	l_2	3	4	…	e	1
…	…	…	…	…	…	…
$e = l_{max} - 2$	$l-1$	l	e	…	$l-3$	$l-2$
l	l	e	1	…	$l-2$	$l-1$

Рассмотренная группа является циклической с порядком l_{max}. Для этой группы можно построить изоморфную ей кристаллографическую группу поворота. Матричное представление кристаллографических групп активно используется в кристаллофизике.

Группы вращения и их матричное представление

Если имеется какой-либо объект, пространственное движение которого приводит его к начальному, исходному состоянию, то это движение является операцией симметрии. Если при таком движении хотя бы одна точка остается неподвижной, то такая операция симметрии называется точечной.



а б

Рисунок 2 – Произвольное точечное движение (а), вращение вокруг оси z на угол φ (б)

Рассмотрим объект с точечной симметрией. «Закрепим» на этом объекте ортогональную систему координат (x, y, z), начало которой расположено в точке, сохраняющей свое положение. После выполнения точечной операции объект переходит в начальное положение. Закрепленная на объекте координатная система (x, y, z) переходит в (x', y', z'). Описание взаимоориентаций координатных осей после точечного движения, осуществляется матрицей Эйлера:

$$|E| = \begin{vmatrix} \cos xx' & \cos xy' & \cos xz' \\ \cos yx' & \cos yy' & \cos yz' \\ \cos xz' & \cos zy' & \cos zz' \end{vmatrix} \tag{1}$$

На рисунке 2б приведено вращение объекта на угол φ вокруг оси z. Матрица этого вращения (R) в соответствии с формулой (1) примет вид:

$$|R| = \begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{2}$$

Очевидно, что поворот на любой угол, кратный φ, является операцией точечной симметрии. Так как при вращении на угол $360°\,(2\pi\ радиан)$ объект совпадает n раз, то $\dfrac{360°}{\varphi°}$ (или $\dfrac{2\pi}{\varphi[рад]}$) является целым числом, равным n и это число определяет порядок оси вращения. Совокупность матриц $R, R^2, ..., R^n$ образует циклическую группу [7]. Матрица R в формуле (2) является матрицей-генератором группы.

Если элементарный угол поворота такой, что полученная мультипликативная группа вращения имеет такой же порядок, как и группа орбитальных моментов электрона в атоме, то она изоморфна аддитивной группе, приведенной в таблице 1. Таким образом, взаимоориентация векторов орбитальных моментов импульса электронов в атоме может рассматриваться как группа вращений этих векторов во внутреннем атомном пространстве. Эта группа может быть представлена изоморфной ей группой вращения в ортогональном (декартовом) пространстве. При этом легко учесть не только взаимоориентации, но и модули векторов орбитальных моментов электронов.

Группы симметрии спина электрона

Электроны в атомах при одинаковых квантовых состояниях (числа n, l, m) могут находиться в одном из двух спиновых состояний: $s = +\frac{1}{2}$ или $s = -\frac{1}{2}$. Так как их спин был введен как вектор собственного момента электрона, то векторы $\vec{s}$ и $-\vec{s}$ рассматриваются как два спиновых противоположно направленных состояния. Следовательно, можно ввести понятие плоскости зеркального отражения в спиновом пространстве электрона, которая либо перпендикулярна этому вектору $\vec{s}$, либо параллельна ему. В первом случае $\vec{s}$ рассматривается как полярный вектор, во втором – как аксиальный. Наличие такого «зеркала» в спиновом пространстве электрона в атоме можно описать той же группой, что и группа антисимметрии в «зарядовом пространстве» электрона и позитрона. Эти две частицы совершенно идентичны во всем, кроме заряда. Если их описать матрицами

$$e^- = \begin{pmatrix} -e \\ 0 \end{pmatrix}, \; e^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ +e \end{pmatrix}, \tag{3}$$

то зарядовое c-зеркало описывается группой:

$$(c) \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = (m_c). \tag{4}$$

Действительно, $(c)(-e) \Rightarrow (+e)$, $(c)(+e) \Rightarrow (-e)$.

Плоскость отражения в зарядовом пространстве обусловливает так называемую c-симметрию. Эта симметрия, в соответствии с теоремой Э. Нётер, определяет закон сохранения электрического заряда, а также подчеркивает условность «приписывания» знаков электрону и позитрону. Но абсолютным является то, что эти два «состояния» элементарного заряда имеют противоположные знаки, а при образовании системы этот заряд исчезает:

$$\begin{pmatrix} -e \\ 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ +e \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -e \\ +e \end{pmatrix} \Rightarrow (0)$$

Исчезновение знака отражает «исчезновение» массы $(m_e + m_p)$. Это процесс аннигиляции. Так как e и p имеют разные знаки, то в пределах одной системы, когда расстояние между ними невелико, процесс аннигиляции неизбежен. В принципе возможно существование (квази)устойчивой системы, когда e^+ и e^- вращаются вокруг общего центра масс и нейтрального «центра зарядов». Два спиновых состояния электрона $s=\pm\frac{1}{2}$ связаны пространственной симметрией (P-симметрия). Плоскость зеркального отражения существует в спиновом пространстве (m_s). Эта плоскость формирует группу того же вида, что и для (c).

Если состояние $\vec{s}$ и $\overleftarrow{s}$ представить матрицами:

$$(\vec{s})=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\end{pmatrix},\ (\overleftarrow{s})=\begin{pmatrix}0\\ -\frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

то

$$\begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}0\\ -\frac{1}{2}\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\ -\frac{1}{2}\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\end{pmatrix}.$$

Указанный подход к описанию симметрии спиновых состояний электрона рассматривает спин как полярный вектор (рис. 3а). Если векторы $\vec{s}$ и $\overleftarrow{s}$ аксиальные (рис. 3б), то плоскость отражения m_s параллельна $\vec{s}$ и $\overleftarrow{s}$.

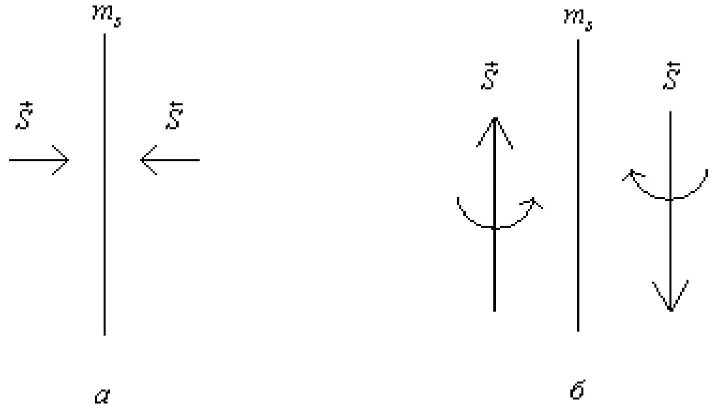


Рисунок 3 – Действие спинового зеркала m_s на вектор спина:
(а) спин – полярный вектор, (б) – спин – аксиальный вектор

Очевидно, e^+ и e^- также можно рассмотреть как векторы аксиальные или полярные в своеобразном зарядовом пространстве. В любом случае симметрия $s=\pm\frac{1}{2}$ и $e=\pm1$ описывается точечной группой второго порядка, например, отражения в плоскости или поворот вокруг оси 2, или любой другой группой второго порядка.

Все сказанное относится только к рассмотрению геометрических симметрий в спиновом и зарядовом пространствах. Электрон и позитрон, спин $\left(+\frac{1}{2}\right)$ и антиспин $\left(-\frac{1}{2}\right)$ описывают разные состояния даже в случае равенства n,l,m. В частности, при возбуждении K-серии рентгеновского излучения в рентгеновской трубке «выбиваются» электроны с самого нижнего уровня атомов антикатода. Электроны с разными спинами должны вести себя одинаково. Однако на самом же деле возбуждаются две K_α-линии: K_{α_1} и K_{α_2}. Их длины волн отличаются на величину $4\cdot 10^{-3}\,\overset{\circ}{A} = 4\cdot 10^{-13}\,м$. Для брэгговских углов $\vartheta > 60°$ разрешение K_{α_1} и K_{α_2} даже не требует прецизионных методик. Различия энергетических параметров спиновых состояний с одинаковыми квантовыми числами n, l, m выходит за рамки анализа геометрических симметрий. Физическая нетождественность электрона и позитрона видна уже из самого факта существования «электронного мира».

Заключение

Квантовые состояния электронов в атоме были первоначально описаны на основе атома водорода, затем водородоподобного атома. Далее было установлено, что обнаруженные для таких систем соотношения между квантовыми числами n, l, m, s сохраняют свой вид для всех атомов. Это объяснило последовательность элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Инвариантность описания взаимосвязей квантовых состояний электронов в атомах независимо от их места в периодической системе говорит о наличии симметрий, связывающих различные состояния электронов.

Показано, что взаимоориентации векторов орбитальных моментов электронов описывается аддитивной группой порядка n (главное квантовое число). Изоморфной ей является точечная группа вращения того же порядка в декартовом пространстве. Если в эту группу вращения ввести дополнительный элемент отражения в плоскости перпендикулярной ей оси вращения, будет получена точечная группа $\frac{n}{m}$, которая описывает симметрию магнитных моментов электрона.

Векторы спина электрона $\vec{s} = +\frac{1}{2}$ и $\bar{s} = -\frac{1}{2}$ обладают зеркальной симметрией независимо от того, являются эти векторы полярными или аксиальными. Группа симметрии спинов электрона изоморфна группе симметрии электрон-позитронной (e, p) пары.

Следовательно, взаимосвязи различных орбитальных и спиновых состояний электрона в атоме можно рассматривать как своеобразное вращение (для орбитальных моментов) и отражения (для спинов) в соответствующих внутренних пространствах атомов. Этим группам симметрии сопоставляются изоморфные им точечные группы, которые эффективно используются в кристаллофизике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигнер, Е. Этюды о симметрии / Е. Вигнер. – М : Мир. – 1971. – 318 с.
2. Эллиот, Дж. Симметрия в физике: в 2-х т. / Дж. Эллиот, П. Добер. – .М. : Мир, 1983. – Т. 1 – 384 с, Т. 2. – 410 с.
3. Шубников, А.В. Симметрия в науке и искусстве / А.В. Шубников, В.А. Копцик. М. : Наука, 1978. – 339 с.
4. Hawking, S. The universe in a nutshell / S. Hawking. – N-Y, Toronto, London, Sidney, Auckland : Bantam books, 2012. – 216 p.
5. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – 383 с.

6. Лиопо, В.А. Матричная кристаллография / В.А. Лиопо. – Гродно : ГрГУ, 1998. – 78 с.
7. Любарский, Г.Я. Теория групп и физика / Г.Я. Любарский. – М. : Наука, 1986. – 293 с.

V.A. Liopo, A.V. Nikitin, A.V. Sabutz, S.S. Sekerzhitsky **The Symmetry Group of Orbital and Spin Moments of Electrons in Atoms**

For a plurality of quantum numbers created with the additive group of a binary operation and the condition of cyclicity. Here we have used the matrix representations of point symmetry groups. Our procedure for the description of the orbital angular momentum symmetry also suggests that the symmetry of these vectors defines their congruence in the corresponding space. This technique is applicable to describe the symmetry of the magnetic moments.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 13.02.14