

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА

Рассмотрим водородоподобный атом с последовательных квантово-механических позиций. Будем полагать, что такой атом содержит один электрон, а ядро имеет заряд $+Ze$, где Z – зарядовое число. В эту категорию попадает атом водорода $Z=1$, ионизированный атом гелия $Z=2$, дважды ионизированный атом лития $Z=3$.

Масса ядра значительно превосходит массу электрона, поэтому будем полагать ядро неподвижным. Соотношение размера атома $\sim 10^{-10}$ м и размера ядра $\sim 10^{-14}$ м, позволяет считать ядро точечным зарядом.

Точечное положительно заряженное ядро создает электрическое поле, а электрон, находящийся в этом поле, обладает потенциальной энергией $U = e\varphi$. Запишем потенциал и энергию

$$\varphi(r) = \frac{+Ze}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Состояние электрона, как микрочастицы, удовлетворяет уравнению Шрёдингера. Запишем его в форме уравнения для стационарных состояний

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

В общем случае решение дифференциального уравнения в частных производных представляет собой весьма громоздкую задачу. Ограничимся сферически симметричными решениями. То есть, перейдя в сферическую систему координат, будем искать решения вида $\psi(r)$.

Оператор Лапласа в сферической системе координат при сферической симметрии сводится к выражению

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r},$$

тогда уравнение Шрёдингера преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2 \right) \psi = 0,$$

где сделаны замены $q = \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$, $\beta^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E$

Решение будем искать методом замены переменной, представив волновую функцию в виде

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r} e^{-\beta r},$$

где новая $u(r)$ – функция, подлежащая определению.

Подставив $\psi(r)$ в дифференциальное уравнение, получаем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - 2\beta \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{q}{r} u = 0.$$

Представим функцию $u(r)$ в виде степенного ряда по переменной r с неизвестными постоянными коэффициентами a_k ,

$$u(r) = \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^k,$$

и подставим в дифференциальное уравнение. Уравнение сведется к

$$k(k-1) \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-2} - 2\beta k \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-1} + q \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-1} = 0.$$

Преобразовав первое слагаемое следующим образом

$$k(k-1) \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^{k-2} = \gamma(\gamma-1) a_\gamma r^{\gamma-2} + (k+1)k \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_{k+1} r^{k-1},$$

запишем уравнение в виде полинома

$$\gamma(\gamma-1) a_\gamma r^{\gamma-2} + \sum_{k=\gamma}^{\infty} (k(k+1) a_{k+1} - (2\beta k - q) a_k) r^{k-1} = 0.$$

Полином равен нулю только в том случае, если равны нулю коэффициенты при всех степенях r . Данное условие сводится к следующей системе

$$\begin{aligned} \gamma(\gamma-1) &= 0, \\ k(k+1) a_{k+1} - (2\beta k - q) a_k &= 0. \end{aligned}$$

Условие $\gamma = 0$ приводит к волновой функции вида $e^{-\beta r} a_0 / r$. В начале координат, при $r = 0$, такая функция неограниченна, а это противоречит физическим ограничениям, накладываемым на волновые функции. Поэтому принимаем, что $\gamma = 1$.

Второе уравнение системы позволяет выписать рекуррентное соотношение для коэффициентов a_k ,

$$a_{k+1} = \frac{(2\beta k - q)}{k(k+1)} a_k.$$

Каждый последующий член ряда рассчитывается через значение предыдущего.

Исследуем это соотношение при больших значениях k . При $k \rightarrow \infty$ получаем

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2\beta}{k+1}.$$

Нетрудно проверить, что такое же рекуррентное соотношение получается при разложении в ряд экспоненциальной функции $e^{2\beta r}$. Это означает, что функция $u(r)$ асимптотически ведет себя как $e^{2\beta r}$, а волновая функция как $\psi \rightarrow e^{\beta r} / r$.

На бесконечности такая функция неограниченно возрастает, что делает решение физически неверным. Единственная возможность избежать этого, оборвать рекуррентный ряд, сделав его конечным. Действительно, если один из членов рекуррентного ряда равен нулю, то и все последующие члены также равны нулю.

Потребуем, чтобы при значении $k = n$, $a_{k+1} = 0$. Член рекуррентного ряда a_{k+1} равен нулю, если

$$2\beta n - q = 0.$$

Подставляя значения q и β , получаем, что требование ограниченности волновой функции в обязательном порядке приводит дискретному энергетическому спектру водородоподобного атома

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Целое положительное число n , определяющее энергию атома, называется главным квантовым числом. Состояние с $n = 1$ называется основным, остальные – возбужденными.

Расчеты показывают, что если энергия электрона положительна, $E > 0$, то она не квантуется и может принимать любые значения. В этом случае электрон и ядро не образуют устойчивую структуру, существуют независимо друг от друга. Такое состояние электрона называется свободным.

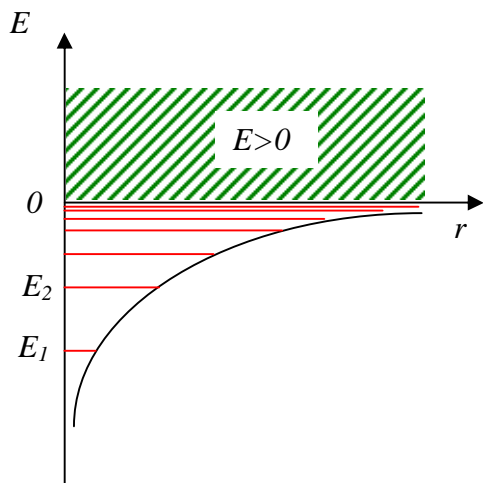


Рисунок 1

Спектры энергий электрона как дискретный, так и непрерывный, показаны на рисунке. Нахождение электрона в потенциальной яме, в данном случае гиперболической, приводит к дискретности спектра. Энергетические уровни сгущаются с увеличением главного квантового числа.

Энергия, которую надо сообщить электрону, находящемуся в основном состоянии для перехода в свободное состояние, равняется энергии первого энергетического уровня.

$$E_1 = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \approx 13.55 \text{ эВ}.$$

Переход электрона в свободное состояние, сопровождающийся распадом атома, называется

ионизацией.

Полученный энергетический спектр совпадает с решением, построенным Бором на основе полуклассических представлений об атоме. Искусственный характер постулатов Бора преодолен в квантово-механическом подходе. Различие между этими двумя подходами оказывается еще более существенным при анализе волновых функций.

Основное состояние электрона в атоме водорода

Найдем волновую функцию основного состояния атома водорода, $n = 1$, а $Z = 1$. Подставляя эти значения в построенную волновую функцию, получаем, что

$$\psi_1(r) = a_1 e^{-\beta r}.$$

Подставив энергию основного состояния E_1 в выражение для коэффициента β , заметим, что β^{-1} есть не что иное, как первый боровский радиус

$$b = \frac{1}{\beta} = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}.$$

Вероятность нахождения электрона в бесконечно малом объеме dV определяется выражением $|\psi(r)|^2 dV$. В качестве такого объема возьмем объем шарового слоя, т.е. объем, заключенный между двумя сферами радиусами r и $r + dr$. Тогда

$$dW = |\psi(r)|^2 dV = |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr = \rho(r) dr$$

Последняя функция, имеющая смысл радиальной плотности вероятности, запишется как

$$\rho_1(r) = a_1^2 4\pi r^2 \exp(-2r/b).$$

Константу a_1 определим из условия нормировки. Поскольку

$$1 = \int_0^\infty dW = a_1^2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{b}\right) 4\pi r^2 dr, \text{ то } a_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi b^3}}.$$

Окончательно, для радиальной плотности вероятности в основном состоянии, получаем

$$\rho_1(r) = \frac{4}{b^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right).$$

График радиальной плотности вероятности приведен на рисунке. С увеличением расстояния от ядра функция монотонно возрастает от нуля до максимального значения.

Дальнейшее увеличение расстояния приводит к быстрому уменьшению функции. Из условия на экстремум $d\rho_1/dr = 0$ следует, что максимального значения радиальная плотность вероятности достигает при $r = b$.

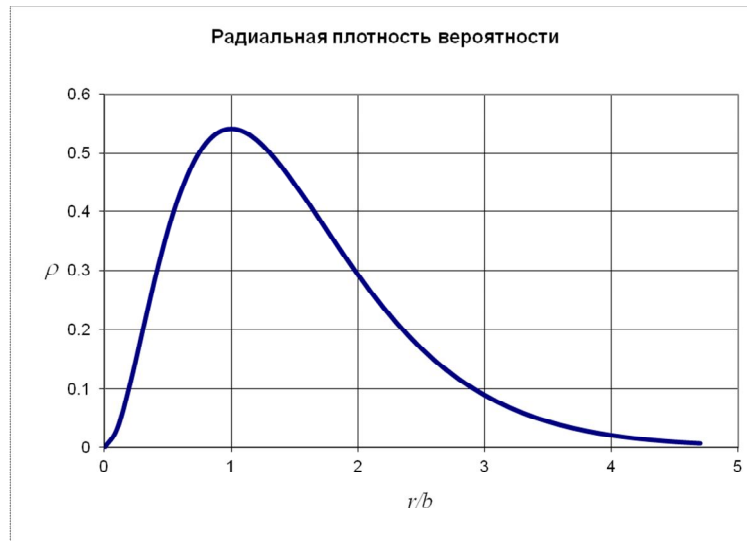


Рисунок 2

Электрон может находиться на различных расстояниях от ядра. Понятие размер атома теряет свой классический смысл, резкой границы атома не существует. Следует говорить не об орбите, по которой движется точечный электрон, а об электронном облаке. Электрон как бы “размазан” в пространстве вокруг ядра с неравномерной плотностью. Только в начале координат, там, где находится ядро, вероятность нахождения электрона нулевая. Электронное облако экранирует ядро и делает атом электрически нейтральным.

Плотность электронного облака максимальна на расстояниях, совпадающих с первым боровским радиусом. Условно можно выделить область пространства, называемую орбиталью, в которой заключена большая часть электронного облака. Конкретное значение не имеет принципиального значения, это может быть и 90 и 95%.

Название орбиталь призвано подчеркнуть различия классического описания движения электрона по траектории (орбите) и квантово-механического вероятностного описания. Орбиталь основного состояния атома водорода представима в виде шарового слоя.

Распределение отрицательного заряда в пространстве остается неизменным с течением времени. Если применять механические аналогии, то электрон представляет собой не точечный заряд, движущийся с ускорением вокруг ядра, а виток с током. Виток тока создает постоянное магнитное поле, а, следовательно, в стационарном состоянии атом не излучает.

Квантовые числа. Вырождение энергетических уровней.

В общем случае, когда решение уравнения Шредингера не ограничено сферической симметрией, строение электронных орбиталей существенно изменяется. Три целочисленных параметра, квантовых числа, определяют в этом случае строение орбитали в заданном состоянии атома, и соответствующие физические параметры.

Главное квантовое число n квантует энергию атома

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

и определяет размер (объем) орбитали. С ростом n максимум электронной плотности удаляется от ядра.

Орбитальное квантовое число l характеризует форму орбитали и квантует орбитальный (механический) момент количества движения электронов относительно ядра атома

$$L_e = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, \dots, (n-1).$$

Магнитное квантовое число m определяет ориентацию орбитали и квантует проекцию орбитального момента электрона на заданное направление

$$L_{ez} = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Состояния с одинаковым значением главного квантового числа (одинаковой энергией), но различными значениями орбитального и магнитного квантовых чисел называются вырожденными. Число таких состояний называется кратностью вырождений.

Если состояние атома характеризуется орбитальным квантовым числом l , тогда орбитальный момент количества движения электрона равен $L_e = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, а проекция орбитального момента $L_{ez} = \hbar m$ принимает одно из $2l + 1$ значений.

Кратность вырождения на n -ом энергетическом уровне определим, просуммировав количество проекций орбитального момента по всем значениям l от 0 до $n - 1$. Суммируя арифметическую последовательность, получаем

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{s_1+s_n}{2} n = \frac{1+2(n-1)+1}{2} n = n^2.$$

Пусть орбитальное квантовое число $l = 1$, тогда $L_e/\hbar = \sqrt{2}$. Радиус окружности, изображенной на рисунке слева, равен $\sqrt{2}$. Выбранное направление обозначено красной стрелкой. Синяя стрелка обозначает вектор орбитального момента. Ориентация вектора орбитального момента может быть лишь такой, при которой проекция вектора орбитального момента на выбранное направление (зеленая стрелка) принимает значения $L_{ez}/\hbar = 0, \pm 1$.

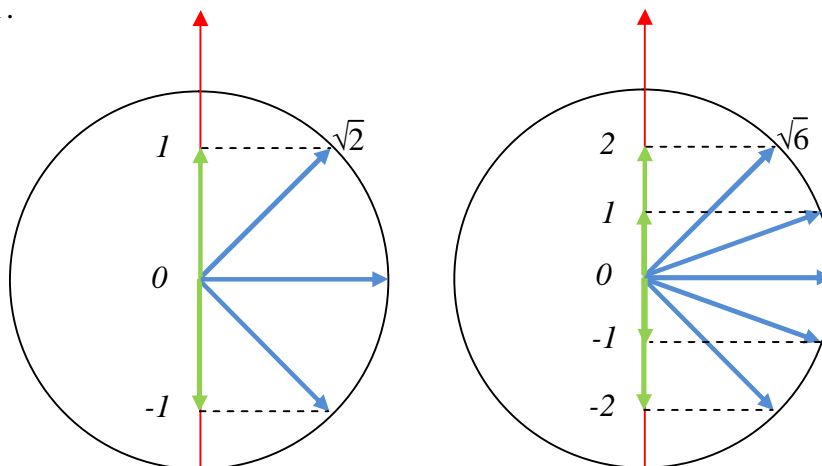


Рисунок 3

Аналогичные построения приведены на рисунке справа для орбитального квантового числа $l = 2$. В этом случае орбитальный момент $L_e = \hbar\sqrt{6}$, а магнитное квантовое число $m = 0, \pm 1, \pm 2$.

В полуклассической теории Бора, полагающей электрон материальной точкой, вращающейся вокруг ядра, орбитальный момент электрона квантовался следующим образом

$$L_e = \hbar l, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

Величина орбитального момента не могла быть нулевой.

Квантово - механическое описание, отказываясь от понятия траектории, предсказывает состояния электрона, точнее, электронного облака обладающего нулевым орбитальным моментом. И такие состояния были обнаружены в опыте.

Для каждого набора квантовых чисел n, l, m существует волновая функция трех координат, например сферических r, θ, ϕ , определяющая распределение электронной плотности в атоме водорода

$$\psi = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi).$$

В таблице показаны первые три энергетических уровня и соответствующие им наборы квантовых чисел.

Уровень энергии	Волновая функция	Квантовые числа		
E_n	$\psi_{n,l,m}$	n	l	m
E_1	$\psi_{1,0,0}$	1	0	0
E_2	$\psi_{2,0,0}$	2	0	0
	$\psi_{2,1,-1}$	2	1	-1
	$\psi_{2,1,0}$	2	1	0
	$\psi_{2,1,1}$	2	1	1
E_3	$\psi_{3,0,0}$	3	0	0
	$\psi_{3,1,-1}$	3	1	-1
	$\psi_{3,1,0}$	3	1	0
	$\psi_{3,1,1}$	3	1	1
	$\psi_{3,2,-2}$	3	2	-2
	$\psi_{3,2,-1}$	3	2	-1
	$\psi_{3,2,0}$	3	2	0
	$\psi_{3,2,1}$	3	2	1
	$\psi_{3,2,2}$	3	2	2

Состояние электрона с различными орбитальными квантовыми числами обозначают различными буквами латинского алфавита в соответствии со следующей таблицей

$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
s	p	d	f

Если поставить главное квантовое число перед буквенным кодом орбитального числа, тогда состояние электрона может быть записано как:

$$1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, 4p, 4d, 4f.$$

На рисунках представлены орбитали различных состояний атома водорода в формате 3D и 2D. Орбиталь можно рассматривать как пространственную стоячую волну трех переменных.

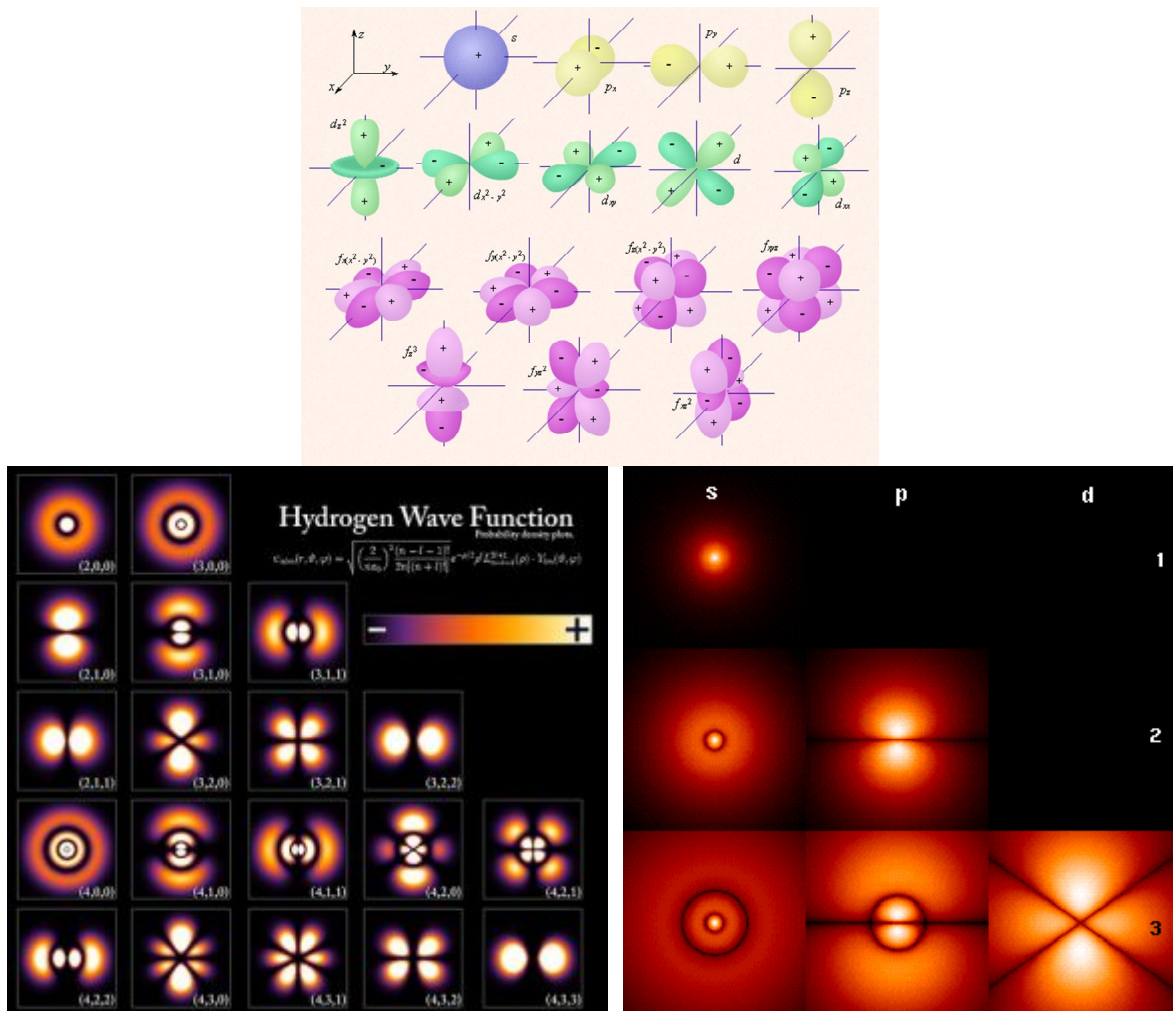


Рисунок 4

Излучение атома водорода

Переход атома водорода из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией происходит с излучением фотона, энергия которого равна разнице энергий этих состояний. При этом набор квантовых чисел, определяющих состояние атома, изменяется. Опыты показали, что в спектре излучения атома водорода присутствуют лишь переходы, подчиняющиеся определенным закономерностям. Так, в серии Лаймана регистрируются лишь переходы вида: $np \rightarrow 1s$, а в серии Бальмера: $ns \rightarrow 2p$, $np \rightarrow 2s$, $nd \rightarrow 2p$.

Обобщая, можно сформулировать правило в соответствии, с которым из всех переходов, удовлетворяющих закону сохранения энергии, отбираются лишь те, которые регистрируются в эксперименте: разрешены лишь те переходы в которых орбитальное квантовое число меняется на единицу.

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1.$$

Такое правило называется **правилом отбора**. Если предположить, что фотон обладает собственным моментом импульса, то правило отбора есть не что иное, как закон сохранения момента импульса.

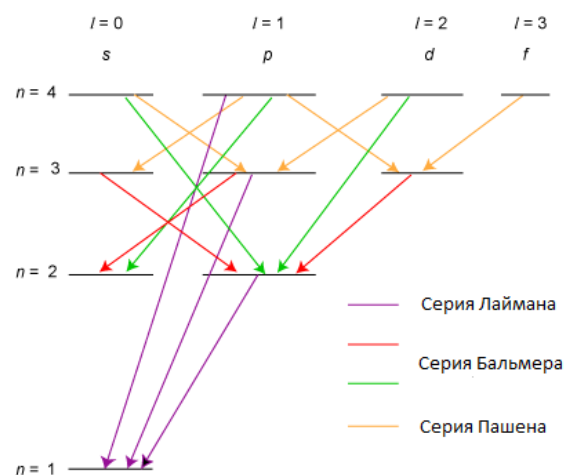


Рисунок 5

На рисунке изображены разрешенные переходы для различных серий излучения атома водорода.

В основном состоянии изолированный атом водорода может существовать неограниченно долго. Возбужденные состояние – короткоживущее, время жизни - несколько наносекунд. Поэтому поглощение фотонов происходит, прежде всего, атомами водорода, находящимися в основном состоянии $1s$. А раз так, то в соответствии с правилами отбора спектр поглощения должны составлять линии, соответствующие переходам $1s \rightarrow np$. Именно таким и регистрируется спектр атома водорода в эксперименте.

Спин

Рассмотрим магнитный момент, порожденный орбитальным движением электрона. По классическим представлениям электрон движется по окружности радиуса R со скоростью V . Тогда период движения электрона $T = 2\pi R/V$, а момент импульса (орбитальный момент) $L_e = mRV$.

Движущийся электрон можно рассматривать как виток с током обладающий магнитный момент $P_m = IS$. Если сила тока $I = -e/T$, а площадь $S = \pi R^2$, то

$$P_m = -\frac{e}{2m} L_e.$$

Полученная связь орбитального и магнитного момента электрона называется гиромангнитным отношением. Квантово – механический подход дает такой же результат. При этом магнитный момент электрона квантуется по тем же правилам что и орбитальный.

Экспериментальное определение магнитных моментов атомов различных химических элементов предприняли Штерн и Герлах. Пучок атомов, проходя через сильно неоднородное магнитное поле, попадал на фотопластинку. Со стороны неоднородного магнитного поля на атом, обладающий магнитным моментом, действует сила, отклоняющая его от первоначального направления.

В соответствии с классическими представлениями, магнитный момент атома может принимать произвольные значения. Поэтому на фотопластинке должно наблюдаться непрерывное распределение попавших туда атомов.

В соответствии с квантово – механическим подходом проекция магнитного момента принимает одно из $2l + 1$ значений, следовательно, на фотопластинке должны наблюдаться засвеченные полосы, разделенные участками на которые атомы не попали. Причем количество этих полос нечетное.

Эксперименты подтвердили квантованность проекций магнитного момента атома. Вместе с тем, в некоторых опытах наблюдалось четное количество полос. Так пучок атомов водорода, находящихся в $1s$ состоянии, засвечивал на экране две полосы. Однако, в $1s$ состоянии орбитальные квантовые числа $l = m = 0$. Следовательно, магнитным моментом атом не обладает.

Эти и другие опыты побудили выдвинуть гипотезу о том, что электрон обладает неуничтожимым собственным механическим моментом импульса - спином. Для модуля спинового момента и его проекций на выделенное направление справедливо

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad L_{sz} = \hbar m_s,$$

где s - спиновое квантовое число, m_s - магнитное спиновое квантовое число.

Всего проекций спинового момента $2s + 1$. Поскольку в опыте пучок расщеплялся на два, то

$$2s + 1 = 2, \quad s = 1/2, \quad m_s = \pm 1/2.$$

Спиновому моменту импульса пропорционален спиновый магнитный момент

$$P_m^s = -\frac{e}{m} L_s.$$

В отличие от гиромангнитного отношения в знаменателе отсутствует множитель 2.

Спин не имеет классических аналогий, это квантовая внутренняя степень свободы присущая электрону. Он не связан с движением электрона. Спин характеризует электрон так же как заряд и масса. Исследования показали, что эта характеристика присуща всем микрочастицам.

С учетом вышесказанного, состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитным и спиновым. Энергия определяется главным квантовым числом. Каждый энергетический уровень вырожден. Степень вырождения - $2n^2$.