

§ 12. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА АТОМА ВОДОРОДА В СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

12.1. Угловое и радиальное распределение плотности электронного облака. В предыдущем параграфе решено уравнение для движения электрона в кулоновском поле. Результаты решения дают возможность сделать заключение о пространственной структуре и других характеристиках атома водорода.

Запишем выражение для вероятности обнаружения электрона в элементе объема ($dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$) вблизи точки с координатами r , θ и φ .

$$dW = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV = R^2(r) Y^*(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (12.1)$$

(Квантовые числа для сокращения записи опущены.) Распределению вероятностей (12.1) сопоставляется предположение об электроне в виде облака, имеющего плотность, пропорциональную квадрату модуля волновой функции. При этом величина $-e |\psi|^2$ рассматривается как плотность заряда электрона, непрерывно распределенного в пространстве. (Иногда используется следующая корпускулярная интерпретация строения атома: считается, что электрон быстро обегает пространство, занятое атомом, причем время его пребывания в объеме dV пропорционально $|\psi|^2$.)

Конфигурация электронного облака задает пространственную структуру атома. Ввиду сложности волновой функции целесообразно рассмотреть сначала радиальное распределение плотности облака, а затем — угловое.

Рассчитаем с помощью выражения (11.21) вероятность обнаружения электрона в шаровом слое между сферами радиусом r и $r + dr$. Для этого проинтегрируем распределение (12.1) по углам θ и φ в полном интервале изменения этих переменных. Получим

$$dW = R^2(r) r^2 dr$$

Плотность вероятности для значений координаты r описывается функцией

$$\omega_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2. \quad (12.2)$$

Далее можно воспользоваться найденными ранее выражениями (11.11) для R_{nl} и найти зависимость плотности электронного облака от расстояния до центра атома для различных состояний.

Диаграммы для $\omega_{1,0}$, $\omega_{2,0}$, $\omega_{2,1}$ представлены на рисунке 12.1. Очевидно, что вблизи ядра и на больших расстояниях от него вероятность обнаружить частицу весьма мала. Плотность облака значительна на конечных расстояниях от начала координат. Здесь функция $\omega_{nl}(r)$ обращается в нуль $n-l-1$ раз, и облако разбивается на слои.

Вычисление средних расстояний приводит к формуле

$$\bar{r}_{nl} = \frac{a}{2} [3n^2 - l(l+1)],$$

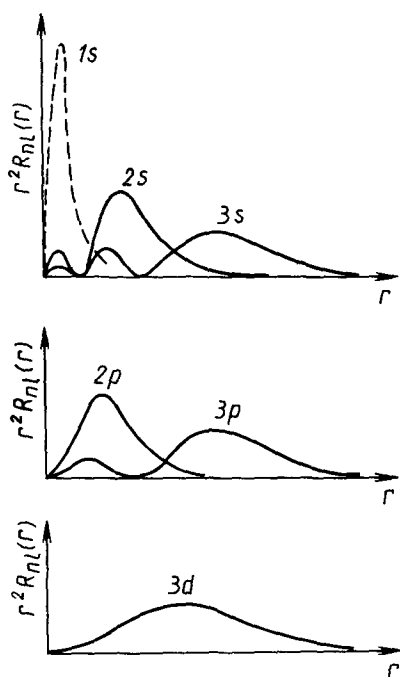


Рис. 12.1.

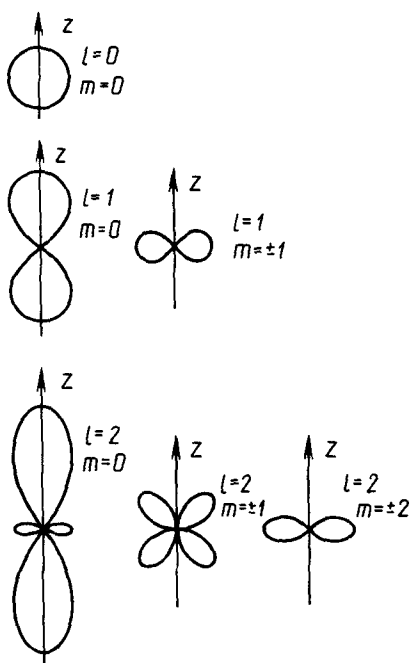


Рис. 12.2

r_{nl} быстро растет при увеличении главного квантового числа, а при заданном n убывает с ростом орбитального квантового числа l .

Резкой границы у атома нет. Однако плотность электронного облака очень быстро (экспоненциально) падает при $r > \bar{r}$. При $r \rightarrow \infty$ вероятность обнаружить электрон практически равна нулю. В состояниях с $l = n - 1$

$$\omega(r) \sim r^{2n} e^{-\frac{2r}{na}},$$

и максимум функции $\omega(r)$ в этом случае достигается в точке $r = an^2$. Эти расстояния совпадают с боровскими радиусами круговых орбит.

Перейдем к угловому распределению электронного облака. Согласно формулам (12.1) и (11.10) вероятность обнаружения частицы в пределах элементарного телесного угла $d\Omega$, равного $\sin \theta d\theta d\varphi$ и взятого в направлении, заданном углами θ и φ , определяется формулой

$$dW(\theta, \varphi) = Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Соответственно плотность вероятности

$$\omega_{lm} = Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (12.3)$$

Поскольку зависимость функции Y_{lm} от угла φ имеет вид $e^{im\varphi}$, то

плотность вероятности углового распределения не зависит от φ , что указывает на осевую симметрию электронного облака.

Распределение по полярному углу θ часто представляют графически в виде полярных диаграмм. Они строятся следующим способом. На координатной прямой r полярной системы координат от точки O откладывается значение $\omega_{lm}(\theta, \varphi)$. Через полученные точки проводится линия. Чем дальше точки кривой отстоят от начала координат, тем больше вероятность обнаружить частицу в заданном направлении.

Рассмотрим в качестве примера три состояния (см. формулы (10.11)):

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1, \pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm im\varphi}$$

Соответствующие полярные диаграммы изображены на рисунке 12.2. В s -состояниях облако имеет сферическую симметрию. В p -состояниях при $m=0$ оно вытянуто вдоль оси Oz , а при $m = \pm 1$ облако сгущается в экваториальной плоскости. На полярной оси вероятность нахождения частицы равна нулю.

Мы предлагаем читателю в качестве упражнения свести воедино радиальное и угловое распределения для электронного облака в состояниях $1s$, $2s$ и $2p$ ($m=0, \pm 1$): изображение атома в разных состояниях показано на переднем форзаце.

Для больших значений n и l строение атома водорода оказывается довольно сложным. Для ознакомления с этим вопросом следует обратиться к более детальным руководствам или справочникам (см. [21]).

12.2. «Вращение» электронного облака. Неравный нулю момент импульса указывает на вращение электрона вокруг ядра. Движение частицы легко представить в рамках классического корпускулярного подхода, однако у электрона определенной траектории и скорости нет. При классическом волновом подходе частице сопоставляется облако, которое сложным образом, отнюдь не как единое целое совершает вращательное движение. Величина, которая на квантовом языке характеризует движение микрочастицы, есть вектор плотности потока вероятности.

Для его вычисления используем формулы (2.3), (3.15) и выражение для оператора ∇ в сферических координатах:

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Если волновая функция имеет вид

$$\psi_{nlm} = NR_{nl}(r) P_l^{m_l}(\theta) e^{im\varphi},$$

то следует принять в формуле (3.15):

$$R = NR_{nl}(r) P_l^{m_l}(\theta), \quad \alpha = m\varphi.$$

Массу частицы примем равной μ . Тогда получаем

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{\mu} N^2 R_{nl}^2 [P_l^{m_l}(\theta)]^2 \frac{m\vec{e}_\varphi}{r \sin \theta} = \frac{\hbar m \vec{e}_\varphi}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2. \quad (12.4)$$

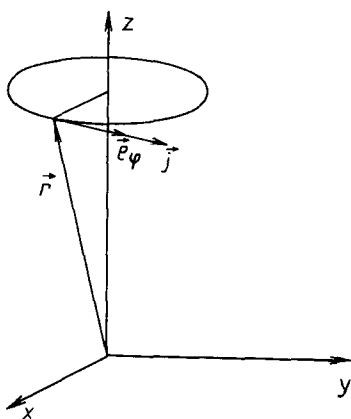


Рис 12.3

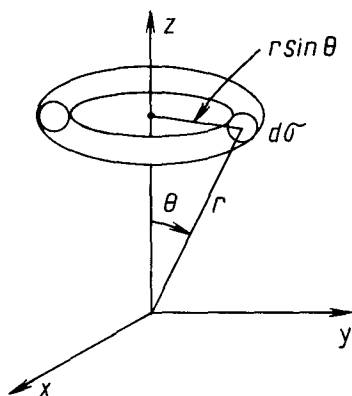


Рис 12.4

Линии вектора \vec{j} есть замкнутые окружности с центрами на оси Oz (рис. 12.3). Они лежат в плоскостях, параллельных плоскости xOy . Во всех точках окружности модуль вектора один и тот же. Это следствие осевой симметрии и стационарности плотности облака; при вращении его конфигурация не изменяется.

В соответствии с классическим образом электронного облака плотность потока массы в нем пропорциональна плотности облака, но коэффициент пропорциональности в формуле (12.4) — величина, зависящая от переменных r и θ . Это значит, что облако вращается не как одно целое; скорости зависят и от расстояний до ядра r , и от угловой координаты пояса θ .

В заключение вопроса о форме и размерах электронного облака, вращении его следует заметить, что все сказанное выше имеет условный характер и не должно пониматься в буквальном смысле классического объекта с непрерывно распределенными по пространству массой и зарядом. Облако лишь наглядная модель вероятностно-статистической трактовки функции состояния.

Мы рассматривали атом водорода, но в общих чертах полученные результаты относятся не только к водородоподобным системам, но и к многоэлектронным атомам, ибо в них в первом приближении электроны описываются используемыми выше функциями состояния.

Пример 12.1. Расчет момента импульса электрона в атоме на основе представлений об электронном облаке.

Если воспользоваться классическим представлением об электронном облаке как области пространства, в которой непрерывно распределена масса электрона μ , то, опираясь на размерность вектора \vec{j} , можно заключить, что величина $\mu \vec{j}$ выражает объемную плотность импульса вращающегося облака.

Рассматривая элемент объема dV на линии тока (рис. 12.4), имеем для его импульса выражение

$$d\vec{p} = \mu \vec{j} dV.$$

Ему соответствует момент импульса:

$$d\vec{L} = \mu [\vec{r} \vec{j}] dV,$$

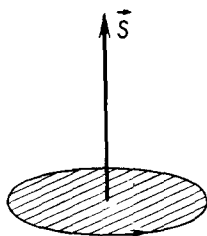


Рис 12.5

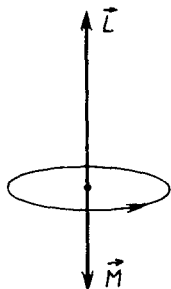


Рис 12.6

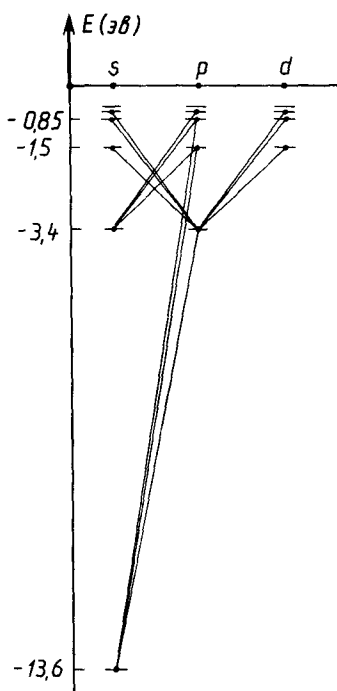


Рис 12.7

где dV — объем элементарной трубки. Заметим, что все магнитные моменты $d\vec{M}$ направлены одинаково — по оси Oz . Поэтому проекция магнитного момента на ось Oz определяется как сумма dM :

$$M = - \int \frac{e\hbar m}{2\mu} |\psi|^2 dV.$$

Поскольку интегрирование охватывает все пространство, то интеграл для нормированной волновой функции равен 1 и

$$M = - \frac{e\hbar m}{2\mu}.$$

Магнитный момент оказывается пропорциональным механическому моменту:

$$\vec{M} = - \frac{e}{2\mu} \vec{L}$$

в соответствии с классической формулой, приведенной в начале задачи.

Учитывая результаты предыдущего примера, следует ожидать, что решение не является исчерпывающим: магнитный момент не направлен по оси Oz . Недостатки решения проистекают от применения классической модели непрерывно распределенного в пространстве заряда. (Последовательное квантово-механическое решение вопроса о магнитном моменте движущегося электрона дано в следующем пункте.)

12.3. Орбитальный магнитный момент электрона. Установим вид оператора магнитного момента движущейся заряженной микрочастицы, опираясь на принцип соответствия. Для этого воспользуемся известным из классической электродинамики выражением для маг-

нитного момента движущейся по круговой траектории частицы с зарядом $-e$ и массой μ :

$$\vec{M} = -\frac{e}{2\mu} \vec{L}. \quad (12.5)$$

(Существенно, что эта формула оказывается справедливой и для распределенного в пространстве электрического заряда электронного облака — см. пример 12.2.)

Оператор магнитного момента получим из формулы (12.5), заменяя вектор \vec{L} оператором момента импульса:

$$\widehat{M} = -\frac{e}{2\mu} \widehat{L}. \quad (12.6)$$

Здесь коэффициент $\frac{e}{2\mu}$ носит название *гиромангнитного отношения*, этот параметр имеет размерность $\frac{A \cdot c}{кг}$.

Операторы \widehat{M} и \widehat{L} отличаются только постоянным для определенного сорта частиц множителем. Поэтому все, что сказано в § 10, п. 1 о моменте импульса в квантовой механике, относится и к магнитному моменту. Собственные значения соответствующих операторов \widehat{M}^2 и \widehat{L}^2 , \widehat{M}_z и \widehat{L}_z пропорциональны друг другу, а собственные функции совпадают. Собственные значения магнитного момента определяются формулами

$$M = \frac{e\hbar}{2\mu} \sqrt{l(l+1)}, \quad (12.7)$$

$$M_z = -\frac{e}{2\mu} \hbar m. \quad (12.8)$$

Из последних формул, в частности, видно, что существует своеобразный квант магнитного момента — наименьшее отличное от нуля значение проекции момента на выделенное в пространстве направление. Для электрона эта величина:

$$M_B = \frac{e\hbar}{2\mu} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \quad (12.9)$$

носит название *магнетона Бора*. Обычно орбитальные магнитные моменты электрона и других микрочастиц, а также собственные их магнитные моменты (см. ниже) выражают в магнетонах. Так, формулы (12.7) и (12.8) для электрона приобретают вид

$$M = M_B \sqrt{l(l+1)}, \quad M_z = -M_B m.$$

Поэтому целесообразно ввести магнетон Бора в формулу оператора магнитного момента электрона (12.6). Вводя M_B и безразмерный числовой множитель g_e в формулу (12.6), имеем

$$\widehat{M} = g_e \frac{M_B}{\hbar} \widehat{L},$$

где через g_e обозначено орбитальное гиромагнитное отношение. Для электрона $g_e = -1$, для позитрона $g_p = 1$.

Если имеем дело не с электронами, а с другими заряженными частицами, например протонами, то масса их больше электронной и магнетон получает иное числовое значение. Часто встречающиеся в физике ядра и элементарных частиц ядерный магнетон:

$$M_{\mu} = \frac{e\hbar}{2\mu_p} \quad (12.10)$$

(где μ_p — масса протона) — на три порядка меньше магнетона Бора.

Итак, в основном за счет магнитных моментов электронов атомы водорода обладают в стационарных состояниях определенными дипольными магнитными моментами. Магнитные моменты многоэлектронных атомов складываются из магнитных моментов отдельных электронов (с учетом спина). Магнитные свойства вещества определяются в основном магнитными свойствами входящих в его состав электронов (об этом подробнее говорится в § 20).

12.4. Спектр водорода. Линейчатые спектры испускания (и поглощения) атомов содержат богатую информацию о строении их электронных оболочек. В спектроскопии еще до развития квантовой теории был накоплен обширнейший материал по спектрам атомов, причем точность спектроскопических измерений и тогда уже была велика. В настоящее время она еще повысилась, так что экспериментальные данные по спектрам служат надежным критерием правильности ряда теоретических положений и выводов квантовой теории.

Значения уровней энергии атома водорода зависят от главного квантового числа n . Линии спектра соответствуют переходам с излучением и поглощением квантов электромагнитного поля, энергия которых равна разности энергий начального и конечного состояний. В соответствии с (11.7) частоты спектральных линий теоретически определяются формулой

$$\nu_{n_1 n_2} = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 < n_2),$$

находящейся в полном соответствии с экспериментальными данными о спектре водорода.

Вся совокупность спектральных линий делится на серии, отличающиеся значениями n_1 . При $n_1 = 1$ получаем серию Лаймана. Частоты линий в серии даются формулой

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots$$

Наименьшую частоту имеет головная линия L_{α} (Лайман-альфа):

$$\nu_{\alpha} = \frac{3Ry}{8\pi\hbar}.$$

По мере роста n частота увеличивается, при этом линии сближа-

ются. При больших n фактически все линии сливаются с пределом серии, который соответствует частоте:

$$\nu_{\max} = \frac{Ry}{2\pi\hbar}.$$

Из опыта известно, что к пределу серии примыкает участок непрерывного спектра. Линии серии Лаймана лежат в ультрафиолетовом диапазоне шкалы электромагнитных волн.

Рассмотрим, каким квантовым переходам отвечает серия Лаймана. Как будет показано далее, разрешены не все переходы между стационарными квантовыми состояниями. Ограничений на изменение главного квантового числа нет: разность $\Delta n = n_2 - n_1$ может быть любой. В отношении орбитального квантового числа действует запрет на любые переходы, кроме тех, для которых $\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1$. Магнитное квантовое число должно оставаться прежним или изменяться только на единицу: $\Delta m = m_2 - m_1 = 0, \pm 1$.

Все состояния делятся на группы, которые называются термами. Терм объединяет состояния со сходными свойствами. Для водорода в соответствии с указанными выше правилами отбора в термы включают состояния с одним и тем же l . Соответственно говорят о s -, p -, d -термах и т. д. Переходы возможны только между соседними термами.

Квантовые состояния электрона обозначаются символом, состоящим из числа, равного n , и буквы, обозначающей значение l , например $1s, 3d, 2p$. Если атомы не находятся в магнитном поле, то уровни энергии вырождены по квантовому числу m , и поэтому оно существенной роли в спектроскопии не имеет и в обозначении состояний обычно опускается. Расположение самых нижних по энергии квантовых состояний атома водорода иллюстрируется диаграммой 12.7.

Диаграмма очень наглядно показывает, каким квантовым переходам соответствуют те или иные линии в спектре. Серия Лаймана образуется переходами $np - 1s$. Другая серия — серия Бальмера — описывается формулой

$$\nu = \frac{Ry}{2\pi\hbar} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots$$

Ей отвечают переходы $ns - 2p, np - 2s$ и $nd - 2p$.

Понятно, что спектры водородоподобных систем обнаруживают сериальные закономерности, характерные для водорода; они подчиняются формуле

$$\nu' = \frac{Ry'}{2\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$

Частоты здесь отличаются от водородных, так как при расчете постоянной Ry' используются значения иной, нежели у водорода, приведенной массы μ и заряда ядра Z (см. § 11, п. 4).