Глава 4. Стационарные состояния одноэлектронных атомов

4.1 Одноэлектронные атомы

Рассмотрим систему, состоящую из отрицательно заряженной частицы и положительно заряженной частицы. Заряд отрицательно заряженной частицы $(-e)$, заряд положительно заряженной частицы $(+Ze)$, где Z – целое число. К таким системам относятся, в частности (рис. 1), атомы изотопов водорода протий ${}_1^1H^0$, дейтерий ${}_1^2H^0 = {}_1^2D^0$, тритий ${}_1^3H^0 = {}_1^3T^0$; ионы гелия ${}_2^4He^+$, лития ${}_3^7Li^{2+}$ и т.д.; позитроний (система из электрона e^- и позитрона $\tilde{e}^+$, обращающихся вокруг общего центра масс); мезоатомы, в которых легкий лептон (электрон e^-) заменен средним лептоном – мюоном μ^-; экситон – система квазичастиц в твердом теле, состоящая из зонного электрона и дырки.

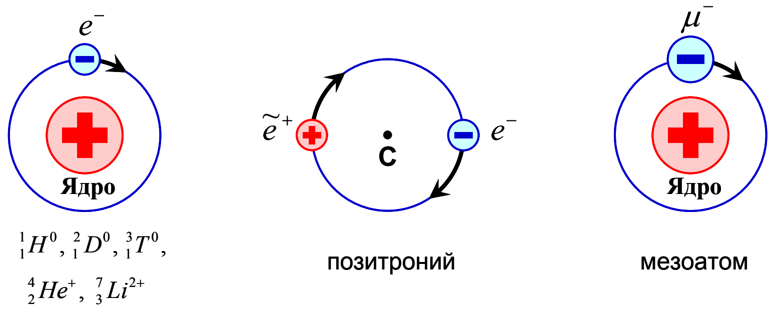


Рис. 1 Примеры одноэлектронных атомов

Поскольку массы отрицательно и положительно заряженных частиц могут быть одного порядка, то перейдем в систему центра масс. Тогда взаимное движение двух частиц можно описать с помощью движение одной квазичастица с приведенной массой μ.

Для одноэлектронных атомов состояние системы в основном определяется кулоновским взаимодействием ядра и электрона. Применим с учетом этого алгоритм Шредингера к вычислению термов и орбиталей:

1) Так как потенциальная энергия зависит только от расстояния между электроном и ядром, то систему имеет сферическую симметрию. Удобно в этом случае выбрать ядро за тело отсчета и перейти в сферическую систему координат (r, θ, φ).

2) Оператор потенциальной энергий в данном приближении определяется только кулоновским взаимодейтсвием

$$\hat{U} = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{1}$$

где Z – зарядовое число ядра, r – расстояние от ядра до электрона, e – заряд электрона.

3) Полная энергия электрона в электростатическом поле ядра в классической механике записывается следующим образом:

$$E = T + U = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, \tag{2}$$

где T – кинетическая энергия, $\mu = m_e m_z/(m_e + m_z)$ – приведенная масса, m_e – масса электрона, m_z – масса ядра. Кинетическую энергию можно разделить на две части:

$$T = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}, \tag{3}$$

где первое слагаемое есть кинетическая энергия радиального движения, второе слагаемое – кинетическая энергия вращательного движения, L – момент импульса (орбитальный механический момент) электрона относительно ядра. Запишем согласно теореме Эренфеста оператор полной энергии – гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}, \tag{4}$$

где операторы проекции импульса и квадрата орбитального момента имеют следующий вид:

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right), \tag{5}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla^2_{\theta,\varphi} = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \tag{6}$$

4) Запишем стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{7}$$

Подставив выражение для гамильтониана, получим:

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi). \tag{8}$$

Здесь оператор квадрата орбитального момента зависит только от углов, все остальные члены уравнения зависимости от углов не имеют. Следовательно, можно разделить переменные r и (θ, φ). Для этого представим ψ в следующем виде:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi), \tag{9}$$

где R – радиальная функция, Y – сферическая функция. Подставим (9) в (8) и учтем, что R – функция только радиуса, а Y – функция только углов:

$$Y\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu}R + R\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}Y - \frac{Ze^2}{r}RY = ERY.$$

Домножим все уравнение на $2\mu r^2/(RY)$ и перенесем в одну часть все челны, зависящие от радиуса, а в другую часть все члены, зависящие от углов:

$$\frac{2\mu r^2}{R}\left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu}\right)R = \frac{\hat{L}^2 Y}{Y}. \tag{10}$$

Левая часть (10) зависит только от радиуса, правая часть (10) зависит только от углов, следовательно, эти части по отдельности равны некоторой константе. Обозначим ее $\hbar^2\lambda^2$. Тогда, подставив выражение (5) для $\hat{p}_r^2$, получим уравнения для радиальной и сферической функций:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{\lambda^2}{r^2}\right)R=0\,, \tag{11}$$

$$\hat{L}^2 Y=\hbar^2\lambda^2 Y\,. \tag{12}$$

4.2 Собственные значения и функции оператора квадрата орбитального момента

Уравнение для сферической функции (12) является уравнением на собственные значения и функции оператора квадрата орбитального момента. Подставим выражение (6) для оператора квадрата орбитального момента:

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y=\hbar^2\lambda^2 Y\,. \tag{13}$$

Отметим, что это уравнение допускает разделение переменных θ и φ. Представим сферическую функцию в виде произведения $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, подставим в (13) и учтем, что $\Theta=\Theta(\theta)$ и $\Phi=\Phi(\varphi)$:

$$-\hbar^2\left(\Phi\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\Theta\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi\right)=\hbar^2\lambda^2\Theta\Phi\,. \tag{14}$$

Умножим (14) на $\sin^2\theta/(\Theta\Phi)$ и перенесем одну часть уравнения все члены, содержащие θ, а в другую, все челны, содержащие φ:

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\lambda^2\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\,. \tag{15}$$

Обе части уравнения зависят от разных переменных, следовательно, они по отдельности равны некоторой постоянной. Обозначим константу разделения μ^2 и запишем уравнения для Θ и Φ:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\left(\lambda^2-\frac{\mu^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0\,, \tag{16}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+\mu^2\Phi=0\,. \tag{17}$$

Отметим, что (17) эквивалентно уравнению на собственные значения и функции оператора проекции орбитального момента на ось *z*:

$$\hat{L}_z\Phi=\hbar\mu\Phi\,, \tag{18}$$

где $\hat{L}_z=-i\hbar\,\partial/\partial\varphi$. Покажем это:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+\mu^2\Phi=\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\mu^2\right)\Phi=\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-i\mu\right)\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}+i\mu\right)\Phi=$$
$$=-\frac{1}{\hbar^2}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}+\hbar\mu\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}-\hbar\mu\right)\Phi=-\frac{1}{\hbar^2}\left(\hat{L}_z+\hbar\mu\right)\left(\hat{L}_z-\hbar\mu\right)\Phi. \tag{19}$$

Таким образом, если Ф есть решение одного из следующих уравнений:

$$\hat{L}_z\Phi=\hbar\mu\Phi\,,\ \ \hat{L}_z\Phi=-\hbar\mu\Phi\,; \tag{20}$$

то Ф является и решением (17), и наоборот решение (17) является решением одного из (20). Подставим в уравнение (18) вид оператора проекции орбитального момента:

$$-i\hbar\frac{d\Phi}{d\varphi}=\hbar\mu\Phi\,. \tag{21}$$

Решим это уравнение, для чего перенесем в одну часть уравнения функцию Ф, а в другую – переменную φ:

$$\frac{d\Phi}{\Phi}=i\mu d\varphi\,.$$

Проинтегрировав результат, получим:

$$\Phi=Ce^{i\mu\varphi}, \tag{22}$$

где C – константа. Азимутальная функция, как часть волновой функции, зависящая от φ, должна удовлетворять всем требованиям, которые налагаются на волновую функцию. Требования конечности и непрерывности выполняются для (22). С математической точки зрения функция (22) однозначна. С физической точки зрения требование однозначности влечет следующее условие:

$$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)\,. \tag{23}$$

Что, с учетом (22), влечет:

$$Ce^{i\mu\varphi}=Ce^{i\mu(\varphi+2\pi)}\,. \tag{24}$$

Тогда имеем условие на μ:

$$e^{i2\pi\mu}=\cos(2\pi\mu)+i\sin(2\pi\mu)=1\,, \tag{25}$$

которое выполняется если $\mu=m_l$, где $m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots$. Константу C найдем из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi}\left|\Phi(\varphi)\right|^2d\varphi=\int_0^{2\pi}C^2e^{-im_l\varphi}e^{im_l\varphi}d\varphi=C^2\int_0^{2\pi}d\varphi=2\pi C^2=1\,.$$

Откуда $C=1/\sqrt{2\pi}$. Получаем нормированное на 1 решение уравнения (18), удовлетворяющее всем требованиям для волновой функции:

$$\Phi_{m_l}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi},\ \ \text{где}\ m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots \tag{26}$$

Отметим, что набор функций (26) описывает все решения обоих уравнений (20) и, следовательно, (17). Эквивалентность (17) и (18) доказана. Набор (26) собственных функций оператора проекции орбитального момента $\hat{L}_z$ описывает все решения азимутального уравнения (17). Собственные значения $\hat{L}_z$ выражаются как

$$L_z = m_l \hbar , \tag{27}$$

где m_l – *магнитное орбитальное квантовое число*.

Решим уравнение (16). Для этого сделаем замену:

$$\xi = \cos\theta , \quad \frac{df}{d\theta} = \frac{df}{d\xi}\frac{d\xi}{d\theta} = -\sin\theta \frac{df}{d\xi} , \quad \Theta(\theta) = P(\cos\theta) = P(\xi) . \tag{28}$$

Тогда уравнение на Θ можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d\xi}\left[\left(1-\xi^2\right)\frac{dP}{d\xi}\right] + \left[\lambda^2 - \frac{m_l^2}{1-\xi^2}\right]P = 0 . \tag{29}$$

Это уравнение для присоединенных функций Лежандра. Так как функция $P(\cos\,\theta)$ является частью волновой функции, зависящей от θ, то она должна быть непрерывной и конечной при всех углах θ. Чтобы удовлетворить этому условию, должны выполнятся следующие соотношения:

$$\lambda^2 = l(l+1), \text{ где } l = 0, 1 ,2, ... \tag{30}$$

$$m_l = -l, -l+1, ..., 0, ..., l-1, l , \tag{31}$$

где l – *орбитальное квантовое число*. При этом решение уравнения (29) можно представит в следующем виде:

$$P_l^{m_l} = \frac{1}{2^l l!}\left(1-\xi^2\right)^{m_l/2}\frac{d^{l+m_l}}{d\xi^{l+m_l}}\left(\xi^2-1\right)^l , \tag{32}$$

где $P_l^{m_l}$ – присоединенные функции Лежандра.

Таким образом, собственными функциями оператора квадрата орбитального момента $\hat{L}^2$ являются сферические функции:

$$Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = C_l^{m_l} e^{im_l\varphi} P_l^{m_l}(\cos\theta), \tag{33}$$

где $C_l^{m_l}$ – нормировочная константа, $P_l^{m_l}$ – присоединенные функции Лежандра, $m_l = -l, ..., l$. Собственные значения оператора квадрата орбитального момента определяются выражением:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \tag{34}$$

то есть

$$\hat{L}^2 Y_l^{m_l} = \hbar l(l+1) Y_l^{m_l} . \tag{35}$$

Нормировочную константу можно получить из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \, Y_l^{m_l}(\theta,\varphi) = 1 . \tag{36}$$

Из этого уравнения можно показать, что

$$C_l^{m_l} = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right)^{1/2} . \tag{37}$$

Состояния частицы с различными значениями орбитального числа l также обозначают буквами (Таблица 1)

Таблица 1

l	0	1	2	3	4	5	6	7
обозначение орбитали	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*

Выражения для функций $P_l^{m_l}$ с точностью до постоянной при некоторых значениях квантовых чисел приведены в таблице 2

Таблица 2

Состояние	l	m_l	$P_l^{m_l}(\cos\theta)$
s	0	0	1
p	1 1	0 ±1	$\cos\theta$ $\pm\sin\theta$
d	2 2 2	0 ±1 ±2	$3\cos^2\theta - 1$ $\pm\sin\theta\cos\theta$ $\sin^2\theta$

Плотность вероятности обнаружить частицу в точке определяется квадратом модуля волновой функции. Если провести множество измерений положения электрона в атоме, тогда число электронов в единице объема по результатам измерения будет соответствовать вероятности обнаружить электрон в этом элементе объема. Число электронов, отнесенное к единице объема – плотность электронного облака. Следовательно, плотность вероятности обнаружить электрон соответствует плотности электронного облака.

Зависимость от углов в случае одноэлектронного атома определяется сферический функцией $Y_l^{m_l}$. Ее модуль $\left|Y_l^{m_l}\right| = C\left|P_l^{m_l}\right|$ не зависит от азимутального угла φ, следовательно, распределении плотности вероятности положения частицы является аксиально-симметричным. Это распределение можно графически изобразить на плоскости *xz*, откладывая $\left|P_l^{m_l}\right|$ по радиусу-вектору в направлении угла *θ*. Такой график называется угловой или полярной диаграммой. На рис. 2 приведены распределения плотности электронного облака для некоторых значений квантовых чисел l и m_l.

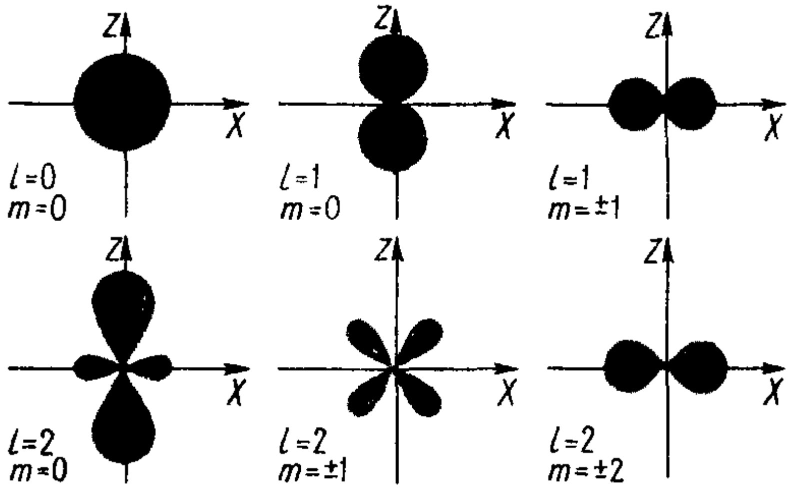


Рис. 2 Угловое распределение плотности электронного облака

4.3 Радиальное распределение электронной плотности и термы одноэлектронных атомов

Радиальная часть R волновой функции определяется уравнением (11). Подставим в него значение λ:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0\,. \quad (38)$$

Можно показать, что его решение R удовлетворяет всем условиям, налагаемым на волновую функцию, если полная энергия имеет вид:

$$E_n=-\frac{\mu\, Z^2e^4}{2\,n^2\hbar^2}, \quad (39)$$

причем $n=1, 2, 3, ...$ – целое неотрицательное число, называемое *главным квантовым числом*, а орбитальное число не может превышать (n-1): $l=0, 1, ..., n-1$. В этом случае, решение радиального уравнения (38) дается выражением:

$$R_{nl}=N_{nl}e^{-\rho/2}\rho^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad (40)$$

где $\rho=2Zr/(na_B)$, $a_B=\hbar^2/(me^2)$ (в СГС), Q_s^q – полином Лагерра:

$$Q_s^q=e^{\rho}\rho^{-q}\frac{d^s}{d\rho^s}\left(e^{-\rho}\rho^{q+s}\right)=(-1)^s\left[\rho^s-\frac{s(q+s)}{1!}\rho^{s-1}+\frac{s(s-1)(q+s)(q+s-1)}{2!}\rho^{s-2}-...\right], \quad (41)$$

а нормировочный коэффициент N_{nl} можно найти из условия нормировки $\int\limits_0^\infty r^2R_{nl}dr=1$.

В состоянии 1s (n = 1, l = 0, m_l = 0) орбиталь запишется следующим образом:

$$\psi_{1s}=R_{10}Y_0^0=\frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}}e^{-r/a_B}\,. \quad (42)$$

Отметим, что выражение для значений энергии – термов – совпадает с выражением, полученным в рамках теории Бора.

Плотность вероятности обнаружить частицу в точке пространства определяется квадратом модуля волновой функции $|\Psi|^2$. Вероятность обнаружить частицу с координатами в интервалах $x \div x + dx$, $y \div y + dy$, $z \div z + dz$ записывается как

$$|\Psi|^2 dV = |\Psi|^2 dxdydz .$$

В сферических координатах элемент объема записывается следующим образом:

$$dV = dxdydz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi .$$

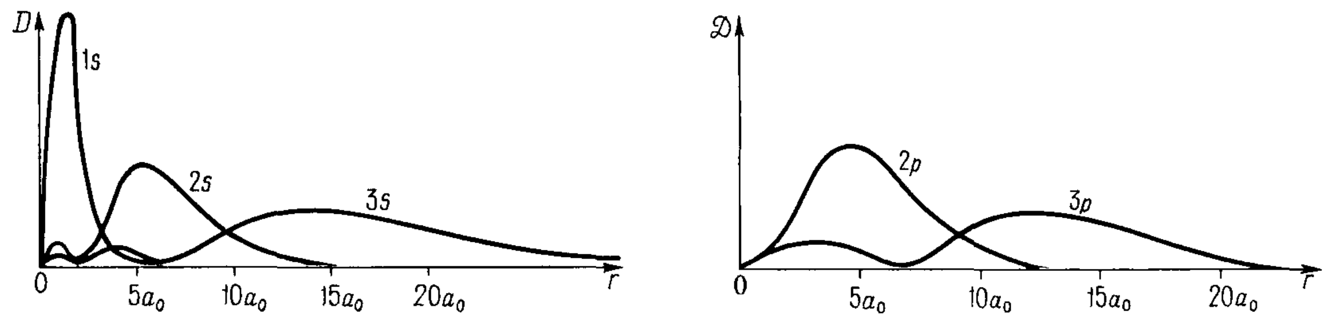
Тогда вероятность обнаружить электрон на расстоянии от ядра в интервале $r \div r + dr$:

$$dP_r = r^2 |R(r)|^2 dr .$$

И соответствующая плотность вероятности выражается как

$$D = \frac{dP_r}{dr} = r^2 |R(r)|^2 . \tag{43}$$

На рис. изображено радиальное распределение плотности электронного облака для разных значений квантовых чисел.



а) б)

Рис. 3 Радиальное распределение плотности электронного облака: а) для круговых орбит, б) для эллиптических орбит.

Энергия уровня атома (39) определяется только главным квантовым числом *n*. Орбиталь ψ_{nlm_l} определяется тремя числами, а если учесть спин электрона, то появляется четвертое квантовое число $m_s = \pm 1/2$ и орбиталь запишется как $\psi_{nlm_l m_s}$. Явление, которое состоит в том, что различные состояния системы имеют одну и ту же энергию, называется – *вырождение термов*. Число состояний (орбиталей), имеющих одну и ту же энергию называется – *кратность вырождения*. Для одноэлектронного атома в первом электростатическом приближении кратность вырождения определяется как

$$\sum_{l=0}^{n} \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} 1 = \sum_{l=0}^{n} (2l+1) \cdot 2 = 2n^2 . \tag{44}$$

То есть одному терму соответствует $2n^2$ орбиталей.