

Лекция 11. Стационарные состояния одноэлектронных атомов

1 Четыре приближения в атомной физике

Одной из основных задач атомной физики является описание состояний различных атомов. Особый интерес представляют стационарные состояния, так как большую часть процессов в атомных системах можно представить в виде переходов между такими состояниями. Алгоритм Шредингера определения термов и орбиталей стационарных состояний позволяет определить энергетический спектр системы и соответствующие волновые функции, то есть полностью описать стационарные состояния системы. Одним из важнейших пунктов алгоритма Шредингера является учет взаимодействия в системе и определение вида оператора потенциальной энергии.

Существует четыре приближения для учета взаимодействия в атомных системах:

1) *Первое электростатическое приближение.* Это приближение справедливо только для одноэлектронных атомов, таких как ${}^1_1\text{H}^0$, ${}^2_1\text{H}^0$, ${}^3_1\text{H}^0$, ${}^4_2\text{He}^+$, ${}^7_3\text{Li}^{2+}$, позитроний e^+e^- , экситон h^+e^- и т.д. В первом электростатическом приближении оператор потенциальной энергии имеет следующий вид (в системе СГС):

$$\hat{U} = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (1)$$

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

2) *Второе электростатическое приближение.* Это приближение используется для описания многоэлектронных атомов. В этом приближении оператор потенциальной энергии имеет следующий вид (в системе СГС):

$$\hat{U} = -\sum_{n=1}^Z \frac{Ze^2}{r_n} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^Z \sum_{m=1}^Z \frac{e^2}{r_{nm}}, \quad (2)$$

где r_n – расстояние от n -го электрона до ядра, $r_{nm} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$ – расстояние между электронами n и m .

3) *Третье электромагнитное приближение.* В этом приближении учитывается взаимодействие магнитных моментов электронов различной природы: собственного магнитного момента, связанного со спином и орбитального магнитного момента.

4) *Четвертое электромагнитное приближение.* Это приближение используется для описания атома во внешнем магнитном поле.

2 Одноэлектронные атомы

Применим алгоритм Шредингера к вычислению термов и орбиталей одноэлектронного атома в первом электростатическом приближении.

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 потенциальная энергия в первом электростатическом приближении дается формулой (1).

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

$$E = T + U = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (3)$$

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:

$$T = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}, \quad (4)$$

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:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (5)$$

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

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad (6)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (7)$$

4) Запишем стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (8)$$

Подставив выражение для гамильтониана, получим:

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi). \quad (9)$$

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:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (10)$$

где R – радиальная функция, Y – сферическая функция. Подставим (10) в (9) 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 члены, зависящие от радиуса, а в другую часть все члены, зависящие от углов:

$$\frac{2\mu r^2}{R} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} \right) R = \frac{\hat{L}^2 Y}{Y}. \quad (11)$$

Левая часть (11) зависит только от радиуса, правая часть (11) зависит только от углов, следовательно, эти части по отдельности равны некоторой константе. Обозначим ее $\hbar^2 \lambda^2$. Тогда, подставив выражение (6) для $\hat{p}_r^2$, получим уравнения для радиальной и сферической функций:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda^2}{r^2} \right) R = 0, \quad (12)$$

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 \lambda^2 Y. \quad (13)$$

3 Собственные значения и функции оператора квадрата орбитального момента

Уравнение для сферической функции (13) является уравнением на собственные значения и функции оператора квадрата орбитального момента. Подставим выражение (7) для оператора квадрата орбитального момента:

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y = \hbar^2 \lambda^2 Y. \quad (14)$$

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 (14) и учтем, что $\Theta = \Theta(\theta)$ и $\Phi = \Phi(\varphi)$:

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

Умножим (15) на $\sin^2 \theta / (\Theta \Phi)$ и перенесем одну часть уравнения все члены, содержащие θ , а в другую, все члены, содержащие φ :

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda^2 \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (16)$$

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 :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\lambda^2 - \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \mu^2 \Phi = 0. \quad (18)$$

Отметим, что (18) эквивалентно уравнению на собственные значения и функции оператора проекции орбитального момента на ось z :

$$\hat{L}_z \Phi = \hbar \mu \Phi, \quad (19)$$

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

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \mu^2 \Phi &= \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \mu^2 \right) \Phi = \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i\mu \right) \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} + i\mu \right) \Phi = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hbar\mu \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} - \hbar\mu \right) \Phi = -\frac{1}{\hbar^2} (\hat{L}_z + \hbar\mu)(\hat{L}_z - \hbar\mu) \Phi.\end{aligned}\quad (20)$$

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

$$\hat{L}_z \Phi = \hbar\mu\Phi, \quad \hat{L}_z \Phi = -\hbar\mu\Phi; \quad (21)$$

то Φ является и решением (18), и наоборот решение (18) является решением одного из (21).

Подставим в уравнение (19) вид оператора проекции орбитального момента:

$$-i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi} = \hbar\mu\Phi. \quad (22)$$

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

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

Проинтегрировав результат, получим:

$$\Phi = Ce^{i\mu\varphi}, \quad (23)$$

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 (23). С математической точки зрения функция (23) однозначна. С физической точки зрения требование однозначности влечет следующее условие:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi). \quad (24)$$

Что, с учетом (23), влечет:

$$Ce^{i\mu\varphi} = Ce^{i\mu(\varphi+2\pi)}. \quad (25)$$

Тогда имеем условие на μ :

$$e^{i2\pi\mu} = \cos(2\pi\mu) + i\sin(2\pi\mu) = 1, \quad (26)$$

которое выполняется если $\mu = m_l$, где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Константу C найдем из условия нормировки:

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

Откуда $C = 1/\sqrt{2\pi}$. Получаем нормированное на 1 решение уравнения (19), удовлетворяющее всем требованиям для волновой функции:

$$\Phi_{m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad \text{где } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (27)$$

Отметим, что набор функций (27) описывает все решения обоих уравнений (21) и, следовательно, (18). Эквивалентность (18) и (19) доказана. Набор (27) собственных функций оператора проекции

орбитального момента $\hat{L}_z$ описывает все решения азимутального уравнения (18). Собственные значения $\hat{L}_z$ выражаются как

$$L_z = m_l \hbar, \quad (28)$$

где m_l – магнитное орбитальное квантовое число.

Решим уравнение (17). Для этого сделаем замену:

$$\xi = \cos \theta, \quad \frac{df}{d\theta} = \frac{df}{d\xi} \frac{d\xi}{d\theta} = -\sin \theta \frac{df}{d\xi}, \quad \Theta(\theta) = P(\cos \theta) = P(\xi). \quad (29)$$

Тогда уравнение на Θ можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{dP}{d\xi} \right] + \left[\lambda^2 - \frac{m_l^2}{1 - \xi^2} \right] P = 0. \quad (30)$$

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 выполняться следующие соотношения:

$$\lambda^2 = l(l+1), \text{ где } l = 0, 1, 2, \dots \quad (31)$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l, \quad (32)$$

где l – орбитальное квантовое число. При этом решение уравнения (30) можно представить в следующем виде:

$$P_l^{m_l} = \frac{1}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{m_l/2} \frac{d^{l+m_l}}{d\xi^{l+m_l}} (\xi^2 - 1)^l, \quad (33)$$

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

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

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = C_l^{m_l} e^{im_l \varphi} P_l^{m_l}(\cos \theta), \quad (34)$$

где $C_l^{m_l}$ – нормировочная константа, $P_l^{m_l}$ – присоединенные функции Лежандра, $m_l = -l, \dots, l$.

Собственные значения оператора квадрата орбитального момента определяются выражением:

$$L^2 = \hbar l(l+1), \quad (35)$$

то есть

$$\hat{L}^2 Y_l^{m_l} = \hbar l(l+1) Y_l^{m_l}. \quad (36)$$

Нормировочную константу можно получить из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = 1. \quad (37)$$

Из этого уравнения можно показать, что

$$C_l^{m_l} = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{1/2}. \quad (38)$$

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	0	$\cos \theta$
	1	± 1	$\pm \sin \theta$
d	2	0	$3\cos^2 \theta - 1$
	2	± 1	$\pm \sin \theta \cos \theta$
	2	± 2	$\sin^2 \theta$

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 сферической функцией $Y_l^{m_l}$. Ее модуль $|Y_l^{m_l}| = C|P_l^{m_l}|$ не зависит от азимутального угла ϕ , следовательно, распределении плотности вероятности положения частицы является аксиально-симметричным. Это распределение можно графически изобразить на плоскости xz , откладывая $|P_l^{m_l}|$ по радиус-вектору в направлении угла θ . Такой график называется угловой или полярной диаграммой. На рис. 1 приведены распределения плотности электронного облака для некоторых значений квантовых чисел l и m_l .

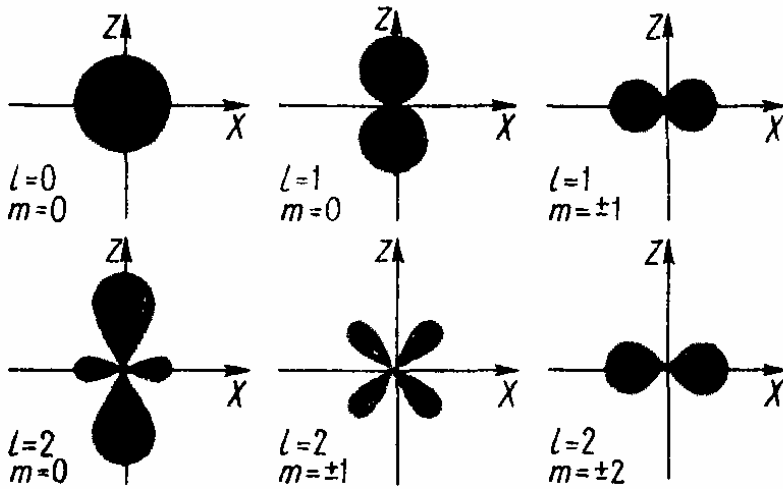


Рис. 1 Угловое распределение плотности электронного облака

4 Радиальное распределение электронной плотности и термы одноэлектронных атомов

Радиальная часть R волновой функции определяется уравнением (12). Подставим в него значение λ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (39)$$

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

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2}, \quad (40)$$

причем $n = 1, 2, 3, \dots$ – целое неотрицательное число, называемое *главным квантовым числом*, а орбитальное число не может превышать $(n-1)$: $l = 0, 1, \dots, n-1$. В этом случае, решение радиального уравнения (39) дается выражением:

$$R_{nl} = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad (41)$$

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

$$Q_s^q = e^\rho \rho^{-q} \frac{d^s}{d\rho^s} (e^{-\rho} \rho^{q+s}) = (-1)^s \left[\rho^s - \frac{s(q+s)}{1!} \rho^{s-1} + \frac{s(s-1)(q+s)(q+s-1)}{2!} \rho^{s-2} - \dots \right], \quad (42)$$

а нормировочный коэффициент N_{nl} можно найти из условия нормировки $\int_0^\infty r^2 R_{nl} dr = 1$.

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

$$\psi_{1s} = R_{10} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}. \quad (43)$$

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

$$|\Psi|^2 dV = |\Psi|^2 dx dy dz.$$

В сферических координатах элемент объема записывается следующим образом:

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

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

$$D = \frac{dP_r}{dr} = r^2 |R(r)|^2. \quad (44)$$

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

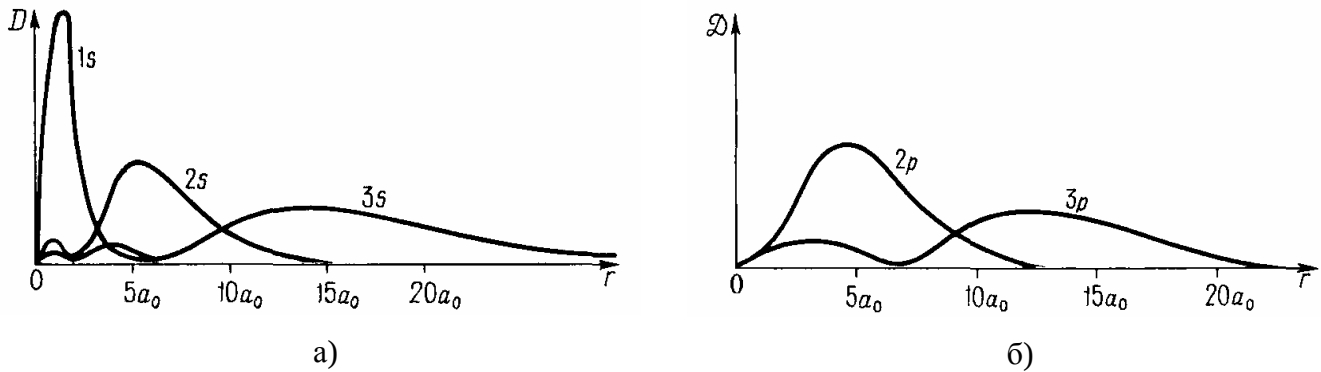


Рис. 2 Радиальное распределение плотности электронного облака: а) для круговых орбит, б) для эллиптических орбит.

Энергия уровня атома (40) 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

$$\sum_{l=0}^n \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} 1 = \sum_{l=0}^n (2l+1) \cdot 2 = 2n^2. \quad (45)$$

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