

# ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ СИСТЕМЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

## 1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

Теория Бора стала важным шагом в развитии физики атома. Она позволила объяснить механизм возникновения спектров и рассчитать частоты спектральных линий атома водорода и водородоподобных атомов. Однако возникли принципиальные трудности при попытке использовать эту теорию для объяснения спектральных закономерностей сложных атомов, содержащих более одного электрона, и молекул, а также для объяснения механизма образования молекул из атомов, т.е. при создании физической теории химических реакций. Кроме того, теория Бора является непоследовательной, поскольку введенное в нее Бором правило квантования момента импульса в принципе несовместимо с используемым классическим описанием поведения электрона. Сущность этого несоответствия выявилась лишь в 1924 году благодаря гипотезе де Бройля, которая позволила корпускулярно-волновой дуализм света распространить на микрочастицы.

Согласно де Бройлю, каждой частице соответствует длина волны, определяемая по формуле  $\lambda = \frac{h}{p}$ , где  $p$  – импульс частицы. С помощью этого соотношения правило квантования  $m_e v r = n\hbar$  можно представить в виде  $\frac{h}{\lambda} r = n\hbar$  или  $2\pi r = n\lambda$ . Смысл этого условия сводится к тому, что на длине  $l$  электронной орбиты радиусом  $r$  ( $l=2\pi r$ ) должно укладываться целое число волн де Бройля, что является условием существования волновой функции  $\psi$  в виде стоячей волны. Из этого следует дискретность величин, описывающих внутреннее движение электрона в атоме. Если длина волны  $\lambda$  не позволяет ей «замкнуться» на самой себе, то на круговой орбите возникает ослабляющая интерференция бегущей волны, и такое состояние не реализуется. Именно на этом условии основано утверждение о дискретных орбитах и уровнях энергии.

Таким образом, дискретность состояний атома обусловлена волновой природой материи. Приведенные соображения справедливы только при использовании понятия орбиты, т.е. в одномерном случае. Реальное движение электрона осуществляется в трехмерном пространстве. Соответствующая ему волновая конфигурация является более сложной. Она описывается волновой функцией  $\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{-i\omega t}$ , которая определяется путем решения уравнения Шредингера.

Атом водорода состоит из положительно заряженного ядра с зарядом  $e$  и движущегося вокруг него электрона с зарядом  $-e$  ( $e$  – модуль элементарного заряда,  $e=1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Водородоподобным атомом будем называть систему, состоящую из положительно заряженного ядра с зарядом  $Ze$  ( $Z=1,2,3,\dots$ ) и движущегося вокруг него единственного электрона (при  $Z=1$  водородоподобный атом превращается в атом водорода). Рассматриваемая система частиц при  $Z \neq 1$  является ионом.

Многоэлектронные атомы состоят из положительно заряженного ядра с зарядом  $Ze$  и движущихся вокруг ядра электронов в количестве  $Z$  ( $Z=1,2,3,\dots$  - атомный номер).

Полную информацию о возможных состояниях внешнего электрона в водородоподобных атомах можно получить, решив трехмерное уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

где  $\psi$  – собственная волновая функция стационарного состояния,  $U$  – энергия кулоновского взаимодействия электрона с атомным ядром,  $E$  – собственное значение энергии.

Кулоновское взаимодействие в водородоподобном атоме является сферически симметричным, т.е. энергия  $U$  есть функция расстояния  $U=U(r)$  и равна для атома водорода  $U = -k \frac{e^2}{r}$ , для водородоподобных атомов  $U = -k \frac{Ze^2}{r}$ , где  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ,  $Z$  – заряд ядра в единицах элементарного заряда,  $r$  – расстояние от центра атома до электрона,  $e$  – элементарный заряд.

Уравнение Шредингера для стационарного состояния записывается в виде

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + k \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $E$  – полная энергия электрона в атоме, а  $\psi = \psi(x, y, z)$ . Так как поле, в котором движется электрон, является центрально-симметричным, то для решения уравнения обычно используют сферическую систему координат, считая волновую функцию  $\psi$  функцией трех переменных:  $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ . Используя связь между декартовыми и сферическими координатами  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$  и  $z = r \cos \theta$  приходим к уравнению Шредингера в виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = - \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right) (E - U) \psi$$

Решение этого уравнения можно искать в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит только от одной переменной  $\psi = \Psi(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ . Подставив данное выражение и  $U = -k \frac{Ze^2}{r}$  в уравнение Шредингера получим систему трех обыкновенных дифференциальных

$$\text{уравнений: } \begin{cases} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -im\Phi \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + l(l+1)\Theta = 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + k \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \Psi = 0 \end{cases}$$

Из решения первых двух уравнений следует, что величины  $l$  и  $m$  принимают только целочисленные значения. Они определяют дискретные значения орбитального момента импульса  $L_l$  электрона и его проекции  $L_{lZ}$  на произвольно выбранное направление (ось  $Z$ ):  $L_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ,  $l=0,1,2,3,\dots,n-1$ ;  $L_{lZ} = m\hbar$ ,  $m=0,\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

Из решения третьего уравнения следует, что при  $E < 0$  собственное значение энергии электрона образует энергетический спектр, который совпадает со спектром модели Бора:  $E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$ ,  $n=1,2,3,\dots$

Число  $n$ , определяющее энергию стационарных состояний, называется *главным квантовым числом*. В модели Бора оно появилось в связи с квантованием орбит.

Число  $l$ , определяющее допустимые дискретные значения момента импульса электрона, называется *орбитальным квантовым числом*. Следует отметить, что вектор орбитального момента импульса электрона при заданном значении квантового числа  $l$  имеет  $2l+1$  направлений в пространстве, каждое из которых определяется соответствующим значением угла относительно оси  $Z$ .

Число  $m$ , определяющее допустимые дискретные значения проекции момента импульса на некоторую ось  $Z$ , называется *магнитным квантовым числом*.

Итак последовательное решение уравнения Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов приводит в решениям когда собственные уравнения  $\psi$ -функции, содержат три целочисленных параметра  $n, l, m$ :  $\psi = \Psi(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  или  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{nl}\Theta_{lm}\Phi_m$ , где  $n$ - *главное квантовое*

число,  $l$  и  $m$  – это орбитальное и магнитное квантовые числа, определяющие модуль момента импульса и его проекцию на ось  $Z$ .

## 2. Волновая функция для основного состояния электрона в атоме водорода

Найдем вид волновой функции, определяющей положение электрона в атоме. Рассмотрим решение третьего уравнения из полученной системы уравнений. Так как  $\Psi = \Psi(r)$ , то уравнение примет вид для  $l=0$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

$$\text{или } \psi'' + \frac{2}{r} \psi' + \frac{\beta}{r} \psi = q^2 \psi,$$

$$\text{где } \beta = \frac{2km_e Z e^2}{\hbar^2}, \quad q^2 = \frac{-2m_e E}{\hbar^2}.$$

Решение уравнения будем искать в виде:  $\psi(r) = \frac{u(r)}{r}$ . Подставим это уравнение в дифференциальное уравнение, получим  $u'' + \beta \frac{u}{r} = q^2 u$ . Учитывая, что при  $r \rightarrow \infty$  уравнение приближенно можно представить в виде  $u'' - q^2 u = 0$ , решением которого является функция  $Ae^{-qr} + Be^{qr}$ , то положив  $B=0$  в силу ограниченности волновой функции, решение уравнения  $u'' + \beta \frac{u}{r} = q^2 u$  будем искать в виде  $u(r) = f(r)e^{-qr}$ . Подставив это выражение приходим к уравнению  $f'' - 2qf' + \frac{\beta}{r} f = 0$ , решение этого уравнения ищем в виде степенного ряда  $f(r) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^m$ .

Произведя несложные математические преобразования, находим вид волновой функции  $\psi_n(r) = \frac{e^{-qr}}{r} \sum_{m=1}^n a_m r^m$ . Для вычисления  $a_m$  следует применить рекуррентную формулу  $a_{n+1} = a_n \frac{2qn - \beta}{n(n-1)}$ , (где  $n$  определяет номер последнего элемента ряда, при котором ряд обрывается, т.е.  $a_{n+1} = 0$ ) входящий в нее параметр  $\beta$  определяется выражением  $\beta = \frac{2km_e Z e^2}{\hbar^2}$ , а величина  $q$  определяется как  $q_n = \frac{\beta}{2n}$ .

Найдем выражение  $\psi$ -функции для основного состояния атома водорода ( $n=1$ ) 1s-состояние: при  $n=1$   $a_{n+1} = a_2 = a_n \frac{2qn - \beta}{n(n-1)} = 0$ , тогда

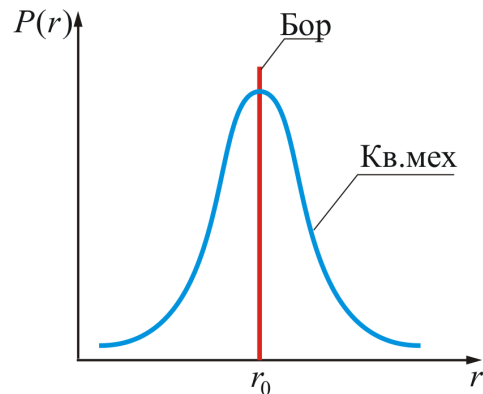
$\sum_{m=1}^n a_m r^m = a_1 r$  и  $\psi$ -функции запишется в виде  $\psi_1(r) = a_1 e^{-q_1 r}$ , где  $q_1 = \frac{\beta}{2} = k \frac{Z m_e e^2}{\hbar^2}$ , величину  $a_1$  можно найти из условия нормировки  $\int_0^\infty |\psi|^2 dV = 1$ . После интегрирования получим  $a_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi r_1^3}}$ , а  $q_1 = \frac{1}{r_1}$ , где  $r_1 = \frac{\hbar^2}{k m_e e^2}$  - радиус первой Боровской орбиты. Тогда волновая функция для

$$\text{основного состояния атома водорода } \Psi_1(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_1^3}} e^{-\frac{r}{r_1}}.$$

Вероятность нахождения электрона в шаровом слое радиуса  $r$  и толщиной  $dr$  равна  $d\omega_1 = P_1(r) dr = 4\pi r^2 dt |\psi_1(r)|^2$ , т.е. для основного состояния электрона в атоме водорода определяется функцией

$$P_1(r) = 4\pi r^2 |\psi_1|^2 = \frac{4r^2}{r_1^3} e^{-\frac{2r}{r_1}}.$$

График функции  $P_1(r)$  показан на рисунке. Функция  $P_1(r)$ , определяющая пространственное распределение электрона в невозбужденном атоме водорода, обращается в нуль в начале координат и экспоненциально убывает при больших  $r$ . Значение  $r = r_{1\max}$ , при котором функция достигает максимума, находится из условия равенства нулю производной этой функции по  $r$ . Расчет  $r = r_{1\max}$  показывает, что  $r_{1\max}$  совпадает с радиусом первой боровской орбиты электрона в атоме водорода.



При  $n=2$  (1s-состояние) волновая функция электрона соответствует первому возбужденному состоянию атома. Находим при  $n=2$  из  $q_n = \frac{\beta}{2n}$

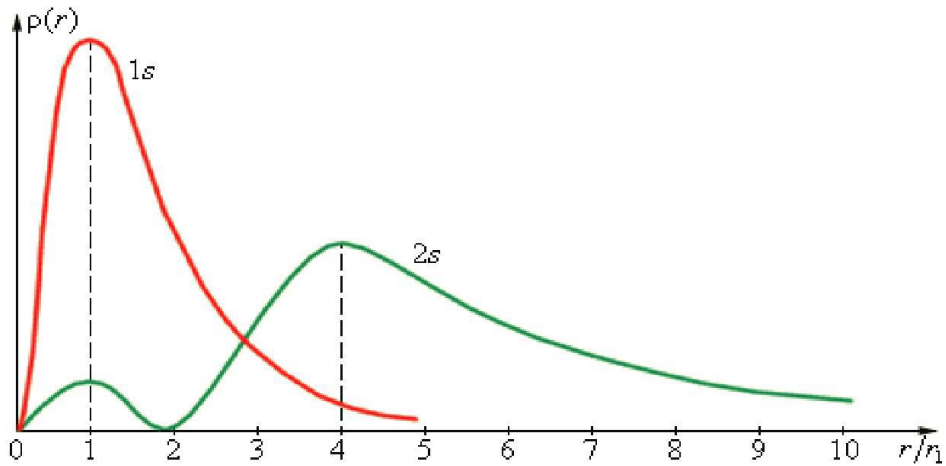
$$q_2 = \frac{\beta}{4} = \frac{2k m_e e^2}{4\hbar^2} = \frac{1}{2r_1}, \text{ а при } n=2 \text{ } a_{n+1} = a_3 = a_n \frac{2qn - \beta}{n(n-1)} = 0, \text{ при этом}$$

$$\sum_{m=1}^n a_m r^m = a_1 r + a_2 r^2, \text{ при этом при } n=1 \text{ } a_2 = -a_1 \frac{\beta}{4} = -q_2 a_1.$$

Волновая функция для первого возбужденного состояния атома водорода тогда имеет вид

$$\psi_2(r) = a_1 e^{-q_2 r} (1 - q_2 r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2r_1^3}} e^{-\frac{r}{2r_1}} \left(1 - \frac{r}{2r_1}\right).$$

Вероятность нахождения электрона в этом состоянии представлена на рисунке.

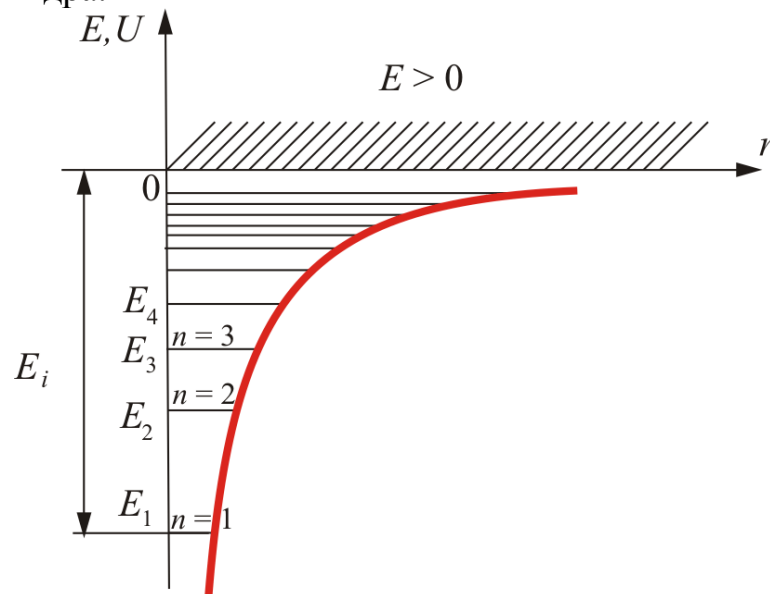


### 3. Квантовые числа

Как отмечалось ранее, уравнение Шредингера имеет решение, удовлетворяющее требованиям однозначности, конечности и непрерывности волновой функции  $\psi$ , только при собственных значениях энергии

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots), \text{ т.е. для дискретного набора отрицательных значений энергии.}$$

На рисунке представлена зависимость полной энергии  $E$  и потенциальной  $U$  энергии электрона в атоме водорода от расстояния  $r$  от ядра.



Электроны могут находиться в атоме водорода, только имея определенные значения энергии:

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Состояния с другими значениями энергии следует трактовать как неустойчивые (нестационарные), поэтому при  $E \neq E_n$  электрон должен излучать (или поглощать) энергию, с тем, чтобы перейти в одно из состояний, «дозволенных» для него при данных условиях.

Выражение совпадает с формулой, полученной Бором для энергии атома водорода. Однако, если Бору пришлось вводить дополнительные гипотезы (постулаты), то в квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера. Таким образом, как и в случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими «стенками», решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней.

Собственные функции уравнения содержат три целочисленных параметра  $n$ ,  $l$  и  $m$

$$\psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi).$$

Таким образом, характеристики состояния электрона в атоме следует ввести не одно, а несколько квантовых чисел. А именно: столько, сколько степеней свободы имеет электрон. Движение электрона в пространстве является движением с тремя степенями свободы, появляются три квантовых числа:  $n$ ,  $l$  и  $m$ , которые полностью определяют поведение волновой функции  $\psi$  **в пространстве**.

$n$  – главное квантовое число,

$l$  – орбитальное (азимутальное) квантовое число,

$m$  – магнитное квантовое число.

Прежде, чем обсудить физическое содержание квантовых чисел, заметим, что их значения определены сложными правилами, которые являются следствиями уравнения Шредингера и условий, налагаемых на волновую функцию  $\psi$ .

### 1. Главное квантовое число $n$ .

Уровни энергии, соответствующие различным квантовым состояниям, зависят только от  $n$ :

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2},$$

поэтому  $n$  и называется главным квантовым числом. Электронные орбиты образуют слои, название слоев определяется числом  $n$ .

Таблица

Главное квантовое число	1	2	3...
-------------------------	---	---	------

ЛО, $n$			
Слой	$K$	$L$	$M$

Кроме того, число  $n$  задает размер орбиты: радиус  $r$  боровской круговой орбиты и большую полуось  $a$  эллиптической орбиты:

$$r_n = a_n = A \cdot n^2, \quad A = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z e^2}$$

Параметр  $n$  называют *главным* квантовым числом, которое отражает удаленность электронного слоя от ядра и запас энергии электронов в этом слое. Чем больше значение  $n$ , тем «размазаннее» электронное облако и больше энергия электронов.

## 2. Орбитальное квантовое число $l$ .

Совместно с  $n$  определяет форму орбиты. Малая полуось

$$b_{n,l} = \frac{l+1}{n} a_n, \quad b_{n,l} = A(l+1)n.$$

$l$  принимает значения  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$  для каждого  $n$ , состояние с  $l=0$  называют  $s$  состоянием, остальные – в таблице.

Таблица

$l$	0	1	2	3...
Состояние	$s$	$p$	$d$	$f$

Определим форму орбит для различных состояний атома водорода.

Таблица

1) $n=1$	$l=0$	$a=A$	$b=A$	$n \setminus l$	$s$ $l=0$	$p$ $l=1$	$d$ $l=2$	$f$ $l=3$	...	Слой
2) $n=2$	$l=0$	$a=4A$	$b=2A$		3					
3) $n=3$	$l=0$	$a=9A$	$b=3A$	2						$L$
	$l=1$	$a=9A$	$b=6A$							
	$l=2$	$a=9A$	$b=9A$	1						$K$

Поскольку каждому возможному значению энергии соответствует в возбужденном состоянии ( $n>1$ ) несколько орбит, состояния получили название *вырожденных*. **Все состояния за исключением низшего вырождены.**



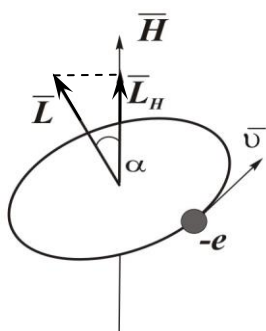
Параметр  $l$  называют *орбитальным* или *азимутальным* квантовым числом, характеризующим форму электронного облака и определяющим момент количества движения по орбите  $L$ :

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

число  $l$  принимает значения  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ , т. е. для данного значения главного квантового числа  $n$  существует  $n$  значений орбитального числа  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ .

### 3. Магнитное квантовое число $m$ .

Магнитное квантовое число определяет ориентацию электронной орбиты относительно направления магнитного поля.



В квантовой механике строго доказано, что существует *пространственное квантование*: **вектор момента импульса  $L$  электрона имеет лишь такие ориентации в пространстве (рис.12), при которых проекция  $L_H$  вектора  $L$  на направление внешнего магнитного поля  $H$  принимает квантованные, целочисленные значения, кратные**

$$\frac{h}{2\pi} :$$

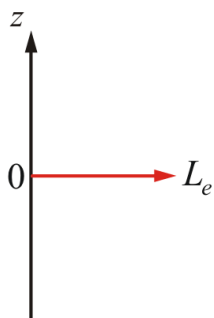
$$L_H = m \frac{h}{2\pi},$$

где  $m$  – магнитное квантовое число, которое может принимать следующие значения:

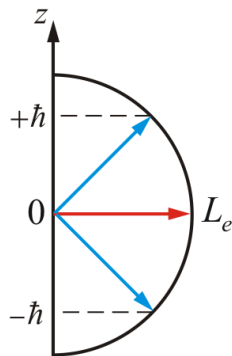
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

( $l$  – орбитальное квантовое число).

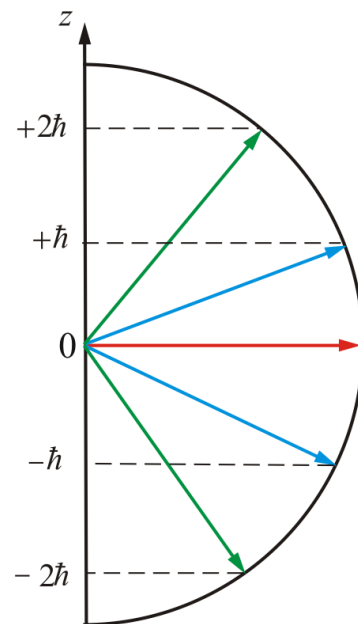
Рассмотрим возможные ориентации вектора  $L$ . Если  $m = 1$  (рис.13), то возможными оказываются три ориентации вектора момента импульса, из которых одна соответствует совпадению направлений  $l$  и  $H$ , вторая – углу  $90^\circ$  между ними, третья ориентация, при которой  $l$  и  $H$  противоположны. При  $m = 2$  таких ориентаций 5, при  $m = 3$  возможных ориентаций 7. **Магнитное квантовое число принимает  $(2l + 1)$  возможных значений, т. е. нечетное число.** При этом электроны рассматриваются как «размазанные» в пространстве и образуют вокруг ядра электронное облако.



*s*-состояние  
 $l = 0$   
 $m = 0$   
 $L_{ez} = 0$



*p*-состояние  
 $l = 1$   
 $m = 0, \pm 1$   
 $L_{ez} = 0, \pm \hbar$



*d*-состояние  
 $l = 2$   
 $m = 0, \pm 1, \pm 2$   
 $L_{ez} = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$

С точки зрения квантовой механики **квантовые числа  $n$ ,  $l$  и  $m$  создают различные квантовые состояния атома водорода, для которых получается различное распределение электронной плотности.**

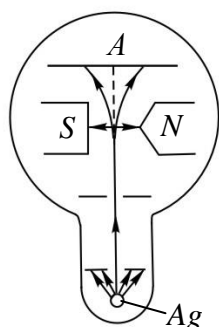
По теории Бора вероятность  $W$  обнаружить электрон в состоянии с  $n=1$  отлична только на расстоянии  $r_B$  от ядра (т. е. на окружности боровского радиуса  $r_B$ ). Согласно же квантовой механике, эта вероятность лишь достигает максимума на расстоянии  $r_B$ , но она отлична от нуля во всем пространстве. Резкой границы атома не существует (рис.14).

Таким образом, **боровские орбиты электрона представляют собой геометрические места точек, в которых с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон.**

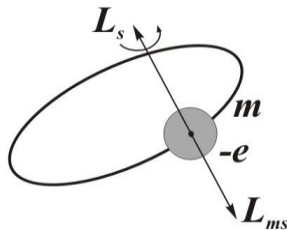
Параметр  $m$  называют магнитным квантовым числом, определяющим «дозволённые» (стационарные, устойчивые) ориентации орбитального момента  $L$  на направление внешнего магнитного поля (отсюда и название квантового числа) и характеризующим ориентацию электронного облака в пространстве. Это число имеет значения  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(l-1)$ . Таким образом, вектор момента количества движения электрона в атоме может иметь в пространстве  $(2l+1)$  различных ориентаций.

#### 4. Спиновое квантовое число $s$ .

В 1922г. О.Штерн и В.Герлах поставили опыт с целью проверки теоретической формулы простран-



ственного квантования проекции магнитного момента атома серебра. Исследовалось прохождение атомов в сильно неоднородном магнитном поле. С классической точки зрения, направление механического, а следовательно, и магнитного момента, может быть любым и поэтому можно ожидать непрерывное распределение значений вектора  $L_H$ . Наблюдаемое рас-



пределение представляет собой только 2 компоненты – параллельную магнитному полю и антипараллельную. Это не согласуется с предсказанием нечетного числа компонент.

Для объяснения этого результата можно предположить, что у электрона имеется **собственный механический момент  $L_s$ , называемый спином**, и соответствующий ему **собственный магнитный момент  $L_{ms}$**  (рис.16). Модельное наглядное объяснение – вращение заряженного электрона вокруг собственной оси. В действительности, **спин электрона следует рассматривать как некоторое особое свойство частиц, подобно тому, как частицы имеют массу, заряд, они имеют еще и спин.**

Спин является квантуемой величиной

$$L_s = s \frac{h}{2\pi},$$

где  $s = \pm \frac{1}{2}$  квантовое число собственного механического момента электрона.

Четвертое спиновое квантовое число определяется ориентацией собственного момента количества движения электрона относительно орбитального момента  $L$ . Своим названием данное квантовое число связано с наглядным представлением о вращении электрона вокруг собственной оси. Это свойство, неизменно присущее электрону в такой же степени, как заряд и масса, на всех языках называется коротким английским словом «спин», что означает нечто вращающееся, и обозначается буквой  $s$ . Спиновое квантовое число может принимать лишь два возможных значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Взаимодействие орбитального и спинового магнитных моментов определяют ориентацию орбиты электрона в пространстве.

Т. о. состояние каждого электрона в атоме определяется четверкой квантовых чисел

В первоначальной теории Н. Бора предполагалось, что электроны движутся вокруг ядра по круговым или эллиптическим орбитам, причем

число  $n$  определяет энергию (или скорость) электрона на орбите, число  $l$  определяет размеры орбиты (радиус окружности или полуоси эллипса), а следовательно, и момент количества движения ( $L = mvr$ ) электрона на орбите, а число  $m$  определяет возможные ориентации этого момента в пространстве. Однако, в отличие от таких модельных интерпретаций квантовых чисел, решение уравнения Шредингера для атома водорода допускают также и состояния с  $l=0$ , т. е. с нулевым значением момента количества движения  $L = 0$ . А по Бору это означает отсутствие орбиты (орбита проходит прямо через центр атома).

Для таких состояний, то есть для  $l=0$ , распределение вероятности нахождения электрона в атоме оказывается сферически симметричным, т. е.  $|\psi|^2$  зависит только от расстояния  $r$  до центра атома и поэтому одинаково вдоль поверхности сферы. На этой сферической поверхности, радиус которой равен радиусу боровской орбиты,  $|\psi|^2$  достигает максимума, а при удалении от нее быстро убывает. Поэтому электрон оказывается «запертым» в некотором кольцевом слое. Заметим, между прочим, что вероятность нахождения электрона на самой поверхности этой сферы равна нулю, так как вероятность нахождения пропорциональна объему пространства. Из

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

следует, что при  $dr = 0$  вероятность нахождения электрона  $dW = 0$ .

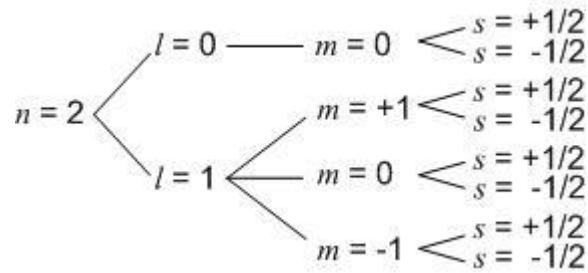
Для состояния с  $l \neq 0$  распределение  $|\psi|^2$  уже не является сферически симметричным; для этих состояний орбиты по Бору оказываются теми линиями, вдоль которых  $|\psi|^2$  имеет максимумы.

Каждое из значений энергии  $E_n$ , соответствующих определенному устойчивому состоянию электрона, называется уровнем энергии. Совокупность уровней энергии, определяемая различными значениями главного квантового числа  $n = 1, 2, 3, \dots$ , называется энергетическим спектром частицы или системы. Ниже дана схема различных состояний электрона в атоме водорода, соответствующая всем возможным значениям квантовых чисел  $n, l$  и  $m$ . Дополнительно указаны состояния, определяемые ориентацией собственного момента количества движения электрона – спина.

Первый основной уровень  $n = 1$  состоит только из двух подуровней.

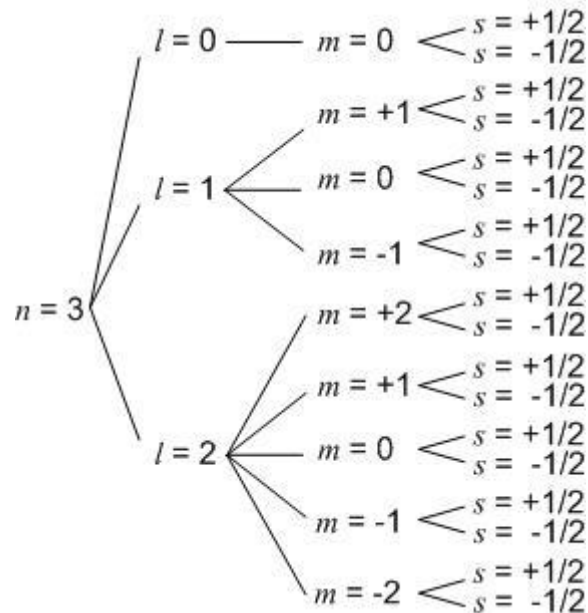
$$n = 1 \text{ --- } l = 0 \text{ --- } m = 0 \begin{cases} s = +1/2 \\ s = -1/2 \end{cases}$$

Второй основной уровень  $n = 2$  состоит из восьми подуровней.



Заметим, что этот уровень  $n = 2$  распадается на две части; первая содержит два подуровня такого же типа ( $l = 0, m = 0$ ), какие имеются на первом основном уровне  $n = 1$ ; вторая содержит шесть новых подуровней ( $l = 1; m = +1, 0, -1$ ).

Третий, основной, уровень  $n = 3$  повторяет подуровни  $l = 0$  и  $l = 1$  и дополнительно содержит десять подуровней, объединенных квантовым числом  $l = 2$ .



Эти схемы могут быть продолжены также и для последующих значений  $n$ . Заметим, что одному значению главного квантового числа  $n$ , т. е. определенному значению энергии атома водорода  $E_n$ , соответствует

$$z = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

различных устойчивых состояний электрона в атоме.

Различные состояния электронов в атоме принято обозначать символами, каждый из которых состоит из числового коэффициента, равного

главному квантовому числу  $n$ , и строчной буквы латинского алфавита, обозначающей квантовое число  $l$  в соответствии со схемой

$l$	0	1	2	3	4	5	...
Состояние	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	...

Электрон, находящийся в состоянии с  $l=0$ , называют  $s$ -электроном, а состояние –  $s$ -состоянием, с  $l=1$   $p$ -электроном ( $p$ -состоянием), с  $l=2$  –  $d$ -электроном ( $d$ -состоянием) и т. д.

Поскольку  $l=1, 2, \dots, n-1$ , возможны следующие состояния электрона:

- $1s$
- $2s, 2p$
- $3s, 3p, 3d$
- $4s, 4p, 4d, 4f$  и т. д.

Квантовое число  $m$ , указывающее ориентацию атома в пространстве, в обозначениях состояний не приводят.

Схема уровней атома водорода показана на рис. 3.4.

В квантовой механике вводятся **правила отбора**, ограничивающие число возможных переходов электронов в атоме, связанных с испусканием и поглощением света. Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что для излучения электрона, движущегося в центрально-симметричном поле ядра, могут осуществляться только такие переходы, для которых изменение орбитального квантового числа  $\Delta l$  удовлетворяет условию

$$\Delta l = \pm 1.$$

Это объясняется тем, что фотон обладает собственным моментом импульса, равным примерно  $\hbar$ . Этот момент фотон при испускании уносит из атома, а при поглощении привносит. Так что правило (3.6) есть следствие закона сохранения момента импульса.

На рис. показаны переходы, разрешенные правилом отбора.

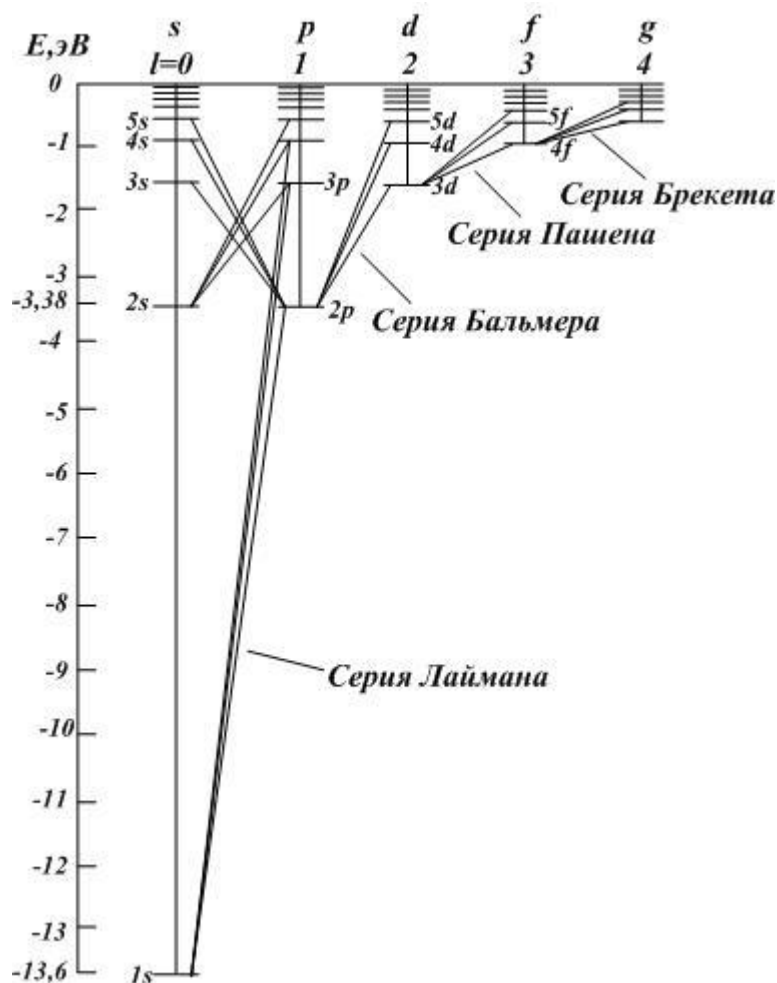
Серии Лаймана соответствуют переходы

$$np \rightarrow 1s, \quad (n = 2, 3, \dots),$$

серии Бальмера

$$np \rightarrow 2s, \quad nd \rightarrow 2p \quad \text{и} \quad nd \rightarrow 2p \quad (n = 3, 4, \dots)$$

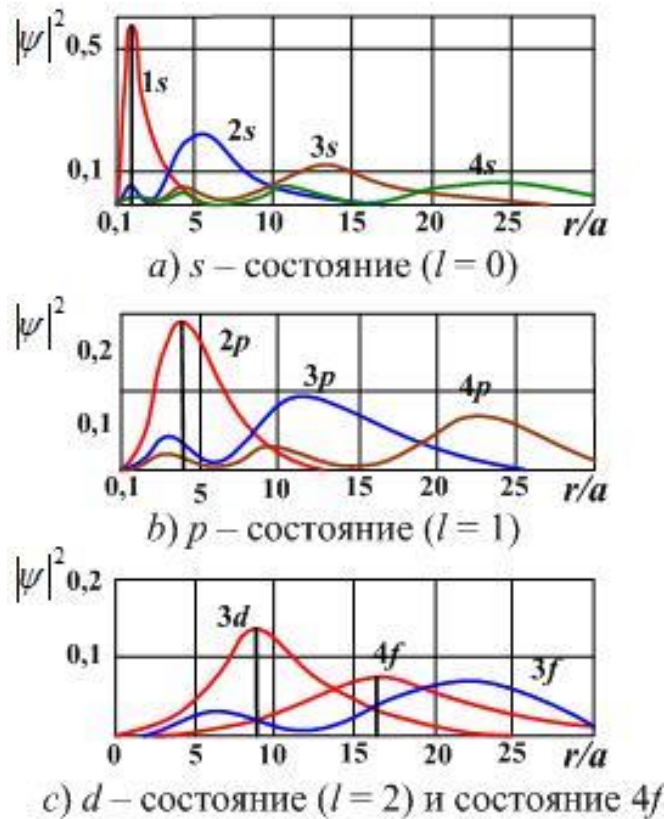
и т. д. (Переходы  $p-d, d-f, f-g$  в схеме не показаны, чтобы не затемнять чертеж).



Теория Шредингера правильно объясняет спектральные линии. Их положения описываются уравнением Бальмера-Бора, вычисленным по значениям энергии  $E_n$ . Согласно энергии первого уровня атома водорода ( $Z = 1, n = 1, m = m_e$ ) равна 13,53 эВ.

Немецкий физик В.Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности, согласно которому невозможно точно установить импульс и местонахождение электрона в атоме, т. е. понятия строго определенной орбиты для электрона в атоме не существует. Электрон в атоме может находиться в любой точке пространства вокруг ядра, однако, вероятность его пребывания в разных местах атомного пространства различна.

Вероятность обнаружения электрона в единице объема, согласно квантовой механике, определяется как квадрат модуля волновой функции. Ход радиальной составляющей плотности вероятности  $|\psi|^2 = f(r)$  для различных состояний атома водорода относительно расстояния, выраженного в единицах  $a$ , где  $a$  – первый радиус Бора, изображен на рис.



Графики радиальной составляющей плотности вероятности  $|\psi|^2$  в единицах  $a_1$

С ростом энергии собственных состояний электрона среднее расстояние между электроном и ядром увеличивается. Электронные плотности двух соседних состояний различаются главным образом тем, что при большем собственном значении энергии появляются дополнительные максимумы.

Жирными вертикальными линиями на рисунке отмечено положение максимумов плотности вероятности, которые для состояний  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$  и  $4f$  приходятся у расстояний соответственно  $a$ ,  $4a$ ,  $9a$  и  $16a$ . Эти цифры точно равны радиусам круговых орбит для перечисленных состояний ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) в теории Бора. Но если в теории Бора орбита рассматривалась как линия, то в нашем случае электрон при своем движении как бы «размазан» по всему объему, образуя электронное облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома.

Квантовая механика вообще отказывается от классического представления об электронных орбитах и вводит понятие *орбитали* (пространственной орбиты), представляя ее как отражение определенной совокупности положений электрона в атоме.

На рис. для примера показаны полярные диаграммы плотности вероятности для ряда  $l$  и пространственное квантование проекции  $l_z$ .



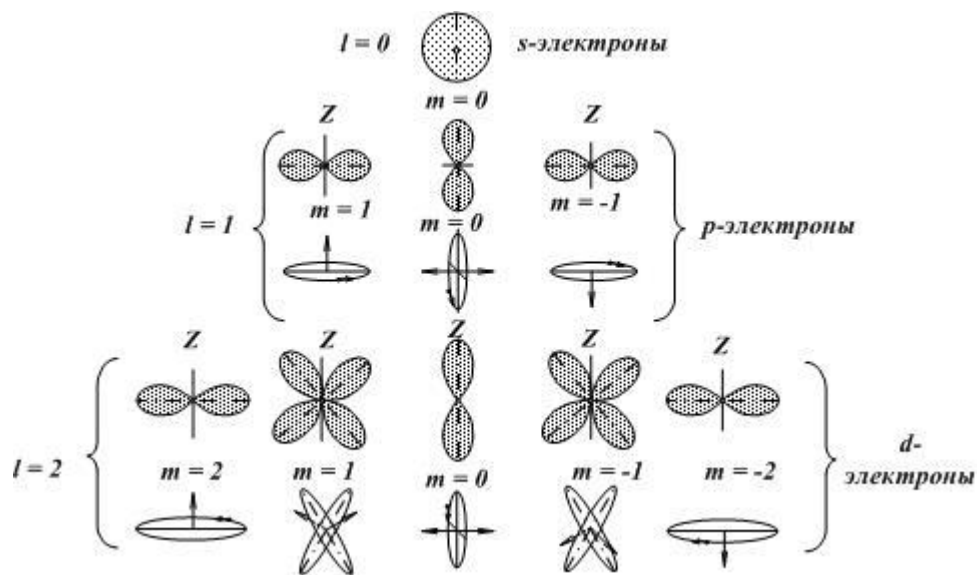


Рис.

Поскольку энергия электрона определяется кулоновским взаимодействием и, следовательно, расстоянием от ядра, то главное квантовое число  $n$  задаёт размер орбитали. Форма орбитали задается орбитальными квантовыми числами  $l$ , а квантовое число  $m$  характеризует ориентацию электронного облака в пространстве.

Орбитали, или иначе электронные облака, имеют разную геометрическую форму. Так как плотность вероятности углового распределения электрона не зависит от угла  $\varphi$ , распределение обладает симметрией вращения около оси  $z$ , на которую проектируется орбитальный момент  $l$ .

При  $l = 0$  ( $s$ -состояние) распределение плотности вероятности представляет собой сферическое облако, т. е. имеет форму шара с ядром в центре. При  $l \neq 0$  орбитали имеют более сложную форму.