

ЛЕКЦИЯ 6

ГЛАВА 6. СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ АТОМОВ

§ 6.1. Водородоподобный атом

Рассмотрим движение электрона с зарядом $-e$ в поле ядра [3]. Заряд ядра обозначим через $+Ze$. При $Z = 1$ будем иметь простейший атом водорода H . Значение $Z = 2$ соответствует однократно ионизованному иону гелия He^+ , значение $Z = 3$ – дважды ионизованному атому лития Li^{++} и т.д. Рассмотрение такого водородоподобного атома (с одним только электроном) представляет интерес и для качественного анализа поведения внешнего валентного электрона щелочных металлов и свойств самых внутренних, ближайших к ядру, электронов сложных атомов.

Благодаря очень большой по сравнению с электроном массе ядра последнее можно считать в первом приближении неподвижным. Размеры ядра ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ см) во много раз меньше размеров атома ($\sim 10^{-8}$ см), и ядро можно при этом рассматривать как точечный заряд. Поместим начало координат в этой точке. Точечный заряд $+Ze$ будет создавать вокруг себя электрическое поле, потенциал которого φ на расстоянии r от ядра равен:

$$\varphi = \frac{Ze}{r}. \quad (6.1)$$

Электрон, находящийся в этой точке, имеет потенциальную энергию:

$$U(r) = -e\varphi = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (6.2)$$

При этом произвольная постоянная выбрана так, чтобы потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром обращалась в нуль, когда расстояние между ними равно бесконечности ($U(\infty) = 0$).

Подставляя выражение для потенциальной энергии (6.2) в уравнение Шредингера и решая последнее, можно найти волновые функции и значения энергии в стационарных состояниях атома.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right] \psi = E\psi. \quad (6.3)$$

Однако аналитическое решение получающегося дифференциального уравнения в частных производных весьма громоздко и выходит за пределы нашего курса. Сложный волновой процесс, представляющий пространственное движение электрона в поле ядра, не допускает простой наглядной интерпретации.

В силу этих причин мы ограничимся не претендующей на точность упрощенной картиной движения электрона в атоме. Истинную пространственную электронную волну заменим линейной волной вдоль замкнутой орбиты. Это приближение позволяет дать наглядное представление о причинах, в силу которых электрон в атоме может иметь лишь дискретный спектр значений энергии (первый постулат Бора). Кроме того, оно дает численные значения энергетических уровней водородоподобного атома и спектральных частот излучения с довольно большой точностью (за исключением так называемой тонкой структуры спектральных линий).

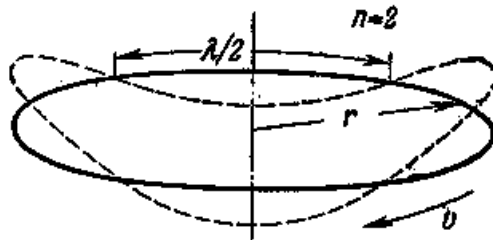


Рис. 69. Волна де Бройля в атоме

Ранее приводилась оценка, показывавшая, что электрон нельзя представлять в виде корпускулы, движущейся по определенной траектории – орбите. В качестве следующего, более разумного приближения будем считать областью локализации электрона всю окружность радиуса r с центром в ядре, изображенную на рис. 69. При круговой скорости электрона v по орбите движется волна де Бройля, показанная на том же рис. 69. Волновая функция изображена символически отклонением пунктирной линии от сплошной. Замкнутость траектории, вдоль которой распространяется волна, накладывает на волновое движение ограничения, подобные тем, которые накладываются закреплением концов струны. Концы струны должны быть узлами стоячей волны, возможной на закрепленной струне. Следовательно, вдоль струны должно укладываться целое число полуволен. Для того чтобы прийти к интересующему нас случаю, представим струну длины l не закрепленной на концах, а согнутой в кольцо с соединенными концами. Теперь концы струны, будучи связаны между собой, должны колебаться одинаково. Это значит, что фазы этих точек должны отличаться на целое число 2π , т.е. на $n \cdot 2\pi$. Следовательно, устойчивое волновое движение на кольцевой струне возможно, если вдоль струны укладывается целое число волн, т.е. $n\lambda$. Итак, в стационарном состоянии длина волны

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad (6.4)$$

должна укладываться целое число раз ($n = 1, 2, 3, \dots$) вдоль орбиты длиной $2\pi r$. Следовательно,

$$2\pi r = n \frac{h}{m\nu}$$

или

$$m\nu r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (6.5)$$

Это условие тождественно первому постулату Бора. В это уравнение входят две неизвестные величины – ν и r . Для их нахождения нужно еще одно условие. Вдоль всей орбиты $r = \text{const}$, значит, значение электрического потенциала одинаково. Следовательно, условие (сила, действующая на частицу, как целое, практически постоянна) соблюдено и можно воспользоваться классическим вторым законом динамики. При движении вдоль окружности со скоростью ν центростремительное ускорение равно $\frac{\nu^2}{r}$. Произведение массы частицы m на это ускорение должно быть равно силе, испытываемой ею со стороны заряженного ядра: $\frac{Ze^2}{r^2}$. Стало быть, второе условие имеет вид

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

или, после сокращения на r :

$$\frac{Ze^2}{r} = mv^2. \quad (6.6)$$

Таким образом, имеются необходимые два уравнения – (6.5) и (6.6) – для нахождения v и r . Для нахождения r исключим v из уравнений (6.5) и (6.6). Из (6.4) имеем:

$$v = \frac{n\hbar}{mr}. \quad (6.7)$$

Подставляя (6.7) в (6.6), находим:

$$\frac{Ze^2}{r} = m \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^2},$$

откуда

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{mZe^2}, \quad (6.8)$$

где у r стоит индекс n , так как r есть функция только n (множитель при n^2 – постоянная величина), принимающего значения 1, 2, 3, ...

Получаем, таким образом, дискретный ряд возможных орбит, которые, по Бору, будем называть разрешенными. Найдем радиус первой, наименьшей разрешенной орбиты атома водорода ($Z = 1$):

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{(1,054)^2 \cdot 10^{-54}}{9,1 \cdot 10^{-28} (4,80)^2 \cdot 10^{-20}} \left[\frac{(\check{y}\check{d}\check{a} \cdot \check{n}\check{a}\check{e})^2}{\check{a} \cdot \check{a} \cdot \check{n}\check{i}^3 / \check{n}\check{a}\check{e}^2} \right] = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,529 \text{ \AA}. \quad (6.9)$$

Из (6.8) следует, что для водорода

$$r_n = n^2 r_1 = n^2 \cdot 0,529 \text{ \AA}. \quad (6.10)$$

Таким образом, радиусы разрешенных орбит растут как квадраты целых чисел. Диаметр атома водорода при $n = 1$ составляет около 1 \AA, что совпадает с опытом.

Для определения значений энергий на разрешенных орбитах вернемся к уравнению (6.6). Величина, стоящая справа, mv^2 , есть удвоенная кинетическая энергия $K = \frac{mv^2}{2}$ электрона. Согласно (6.2) левая часть представляет собой

потенциальную энергию электрона $U(r)$ с обратным знаком: $\frac{Ze^2}{r} = -U(r)$. Таким образом, соотношение (6.6) можно представить в таком виде (для электрона на орбите!):

$$-U = 2K,$$

или

$$K = -\frac{1}{2}U. \quad (6.11)$$

Полная энергия электрона E есть сумма K и U . Учитывая (6.11), получаем:

$$E = K + U = -\frac{1}{2}U + U = \frac{1}{2}U. \quad (6.12)$$

Подставляя сюда значение U из (6.2), находим:

$$E = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (6.13)$$

Таким образом, важная для дальнейшего величина – энергия электрона, движущегося стационарно в поле ядра, – выражается через уже найденные значения радиуса его орбиты r .

Поскольку радиусы стационарных («разрешенных») орбит образуют дискретную последовательность, значения энергий электрона, движущегося стационарно в поле ядра, также образуют не непрерывную последовательность, но дискретный ряд (отвечающий ряду возможных значений r). Для определения этой энергии E_n можем воспользоваться выражением (6.8):

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2r_n} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2}Z^2\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2}Z^213,598\text{эв}. \quad (6.14)$$

При учете движения ядра относительно центра тяжести системы «ядро – электрон» в формулу (6.14) должна входить приведенная масса электрона $\frac{m}{1 + \frac{m}{M}}$, и числовой множитель оказывается равным 13,53 эв. Учет массы изотопов атома водорода дает так называемый изотопический сдвиг.

При выбранной в (6.2) нормировке потенциальной энергии ($U = 0$, когда расстояние между частицами $r = \infty$) возможные значения полной энергии в стационарных состояниях атома E_n отрицательны. Наинижему значению энергии электрона E_1 отвечает орбита с минимальным радиусом r_1 , соответствующая невозбужденному состоянию атома. С ростом r_n (т. е. с ростом n), иначе – с переходом электрона на более далекие орбиты, его энергия возрастает. При $n \rightarrow \infty$ $r_n \rightarrow \infty$ и $E_n \rightarrow 0$. Но это означает состояние, в котором электрон бесконечно удален от ядра и перестал быть связанным с последним. Энергия, необходимая для того, чтобы оторвать электрон от атома, т. е. удалить его с первой орбиты на бесконечность, будет:

$$E_\infty - E_1 = -E_1 = Z^2 \cdot 13,53 \text{ эв}. \quad (6.15)$$

Для водорода ($Z = 1$) эта величина представляет собой энергию ионизации невозбужденного атома и равна 13,53 эв. В более сложных атомах величина $-E_1$ характеризует минимальную энергию, необходимую для того, чтобы оторвать от атома ближайший к ядру электрон (пренебрегая взаимодействием с другими электронами, малым для внутреннего электрона). При $Z = 26$ (железо) $E_1 = 9150$ эв, а при $Z = 92$ (уран) $E_1 = 114\,000$ эв.

Большой интерес представляет собой минимальная энергия, необходимая для того, чтобы привести атом в возбужденное состояние. Эта энергия называется энергией возбуждения. Формула (6.14) позволяет вычислить энергию возбуждения только для водорода и одноэлектронных ионов. Для водорода:

$$E_2 - E_1 = \left(1 - \frac{1}{4}\right) 13,53 \text{ эв} = 10,15 \text{ эв}. \quad (6.16)$$

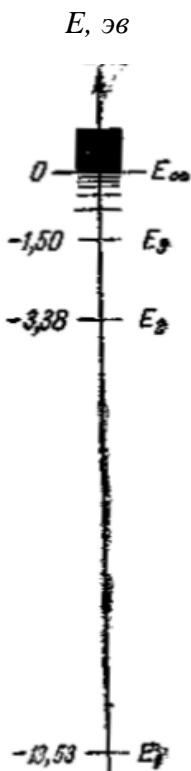


Рис. 70.
Спектр энергий для атома водорода

При столкновениях, в результате которых атом водорода получает энергию $< 10,15$ эв, его внутренняя энергия не может измениться: удар будет упругим. При комнатной температуре средняя кинетическая энергия движения частиц $\frac{3}{2}kT \approx 0,04$ эв. Эта величина много меньше не только энергии возбуждения водорода, но и других атомов. Следовательно, представление атомов в виде упругих шариков является при этой и других не слишком высоких температурах правильным. Величина $E_\infty = 0$ не является предельным значением возможной энергии системы «ядро – электрон». Оторванный от ядра электрон может иметь любую кинетическую энергию. Следовательно, за $E_\infty = 0$ энергия может иметь любое положительное значение. Получившийся спектр энергий для атома водорода показан на **рис. 70**. При $E < 0$ (отрицательных энергиях, отвечающих связанному электрону) — это дискретный спектр, в котором отдельные значения располагаются все гуще при приближении к границе $E_\infty = 0$, отвечающей бесконечно удаленной орбите. Далее следует непрерывный спектр положительных энергий свободного электрона.

Таким образом, дискретность состояний атома, дискретность его спектра энергий выясняются как следствия волновых свойств электрона. Легко представить себе также, почему электрон, находясь на разрешенной орбите, не излучает. Действительно, движению на разрешенной орбите отвечает стационарная волна, амплитуда которой остается со временем неизменной. Каким бы не было распределение заряда электрона в пространстве, т. е. как бы плотность заряда не была связана с амплитудой волны де Бройля, очевидно, что неизменной волне должно отвечать неизменное распределение заряда. Таким образом, движение электрона вдоль орбиты следует уподоблять не вращению заряженной дробинки, а замкнутому постоянному электрическому току I . Такой вращающийся заряженный «обруч» (**рис. 71**) обладает механическим моментом количества движения,

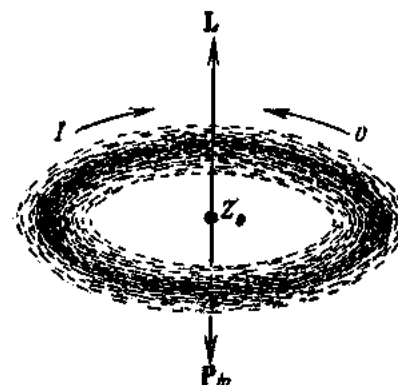


Рис. 71. «Обруч» тока

$$\text{равным} \quad L_{\text{мех}} = m v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar, \quad (6.17)$$

и направленным в противоположную сторону постоянным магнитным моментом (так как заряд электрона отрицательный)

$$p_m = \frac{e v r}{2c} = \frac{e}{2mc} L = n\hbar \frac{e}{2mc}, \quad (6.18)$$

кратным элементарному магнитному моменту

$$p_{m,1} = \frac{\hbar}{2mc} = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ эс} \cdot \text{см}^3, \quad (6.19)$$

называемому «магнетон Бора». Такой микроскопический замкнутый ток создает вокруг себя постоянное магнитное поле. Отдельные заряженные элементы обруча de непрерывно вращаются, но распределение заряда в пространстве в целом остается неизменным, так что электрическое поле электрона также постоянно. Следовательно, электрон, находящийся на стационарной орбите, создает в пространстве постоянное, а не переменное электромагнитное поле, т. е. не излучает.

Приведенная в настоящем параграфе приближенная наглядная картина движения электрона в поле ядра нуждается в существенных уточнениях. Электрон, движущийся по круговой орбите, обладает лишь одной степенью свободы (угол поворота φ) и его состояние определяется одним квантовым числом n . Согласно первому постулату Бора, эта величина по формуле (6.17) характеризует момент количества движения электрона на орбите. В действительности такое представление совершенно неверно.

На самом деле ψ -функция, описывающая движение электрона в атоме, представляет собой не одномерную, а пространственную волну, соответствующую трем степеням свободы электрона в пространстве. Пространственная волна зависит от трех координат, например, радиуса r и двух углов φ и ϑ . Вместо системы узлов по окружности, изображенных на **рис. 69**, в общем случае в пространстве волновая функция характеризуется тремя системами

узловых поверхностей ($\psi(r, \varphi, \vartheta) = 0$). Таковыми, например, являются сферы постоянного радиуса $r_n = \text{const}$, конусы постоянного угла раствора $\vartheta_l = \text{const}$ и плоскости $\varphi_m = \text{const}$, показанные на **рис. 72**. Каждая из этих систем характеризуется своим квантовым числом n , l и m . Таким образом, и волновая функция $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$, и энергия $E_{n,l,m}$ электрона в поле ядра зависят не от одного квантового числа, а от трех.

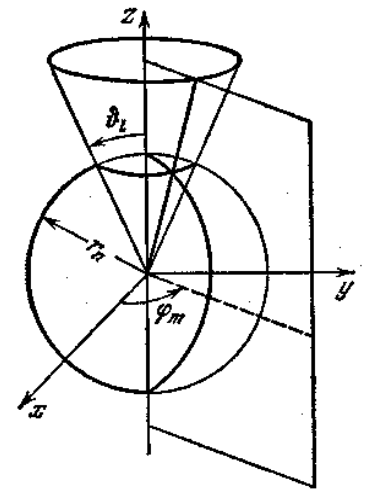


Рис. 72. Узловые поверхности

Наличие трех степеней свободы и трех квантовых чисел учитывалось еще в теории Бора. Наряду с круговыми орбитами в этой теории рассматривались эллиптические орбиты (Зоммерфельд) и учитывалась возможность различной ориентации плоскости орбиты в пространстве. Главное квантовое число n характеризовало диаметр орбиты, азимутальное квантовое число l – степень ее выпянутости и магнитное квантовое число m – ориентацию нормали к плоскости орбиты и вектора ее магнитного момента p_m в пространстве. При данном радиусе и полной энергии E_n существовала целая группа орбит с различной степенью эллиптичности (разные l) и различной ориентацией в пространстве (разные m).

Квантовая механика уточнила физический смысл квантовых чисел, которые стали естественно вытекать из решения уравнения Шредингера без привлечения дополнительных постулатов. Стационарные состояния с постоянным распределением заряда в пространстве соответствуют пространственным стоячим волнам. Каждая стоячая волна имеет вполне определенную систему узловых поверхностей и характеризуется тремя квантовыми числами.

Остановимся коротко на физическом смысле квантовых чисел n , l , m . Главное квантовое число n характеризует не номера орбит, а номера слоев орбит, или, лучше, групп состояний, в каждом из которых остальные квантовые числа могут принимать различные значения. Энергия электрона определяется главным образом значением n . Состояния электрона с данным n , но различными l

и m отвечают весьма близким значениям энергии. Пренебрегая зависимостью $E_{n,l,m}$ от последних двух квантовых чисел, имеем для одноэлектронного атома:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{2\hbar^2}. \quad (6.20)$$

Азимутальное квантовое число l характеризует величину момента количества движения электрона L . Энергия вращательного движения пространственного ротатора равна:

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2J} = \frac{L^2}{2J}, \quad (6.21)$$

Из этого соотношения вытекают два важных вывода. Во-первых, подставляя в выражение для момента инерции $J = mr_n^2$ значение r_n из (6.5), получаем:

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m} \left(\frac{mv}{n\hbar} \right)^2 = \frac{mv_n^2}{2} \cdot \frac{l(l+1)}{n^2}. \quad (6.22)$$

Из решений уравнения Шредингера следует, что квантовые числа не независимые. Поскольку рассмотрение этих решений здесь невозможно, мы попытаемся установить эту важную для дальнейшего связь из наглядных полуклассических рассуждений. Электрон, движущийся по замкнутой траектории переменного радиуса, можно рассматривать как совершающий одновременно вращательное и колебательное движение. Кинетическая энергия вращения E_l есть часть суммарной кинетической энергии обоих движений – и не может превышать последнюю.

Значит, второй множитель справа в (6.22) не должен превышать единицы:

$$\frac{l(l+1)}{n^2} \leq 1.$$

Это значит, что при данном значении n квантовое число l не может быть больше $n - 1$ (при $l = n$ это выражение будет больше единицы, $\frac{n(n+1)}{n^2} > 1$). Следовательно, в слое орбит с данным n могут быть состояния, характеризующиеся значениями l , равными:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1. \quad (6.23)$$

Вторым следствием соотношения (6.21) является то, что момент количества движения электрона принимает значения

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad (6.24)$$

а не $n\hbar$, как это следовало из теории Бора. На самом нижнем энергетическом уровне $n=1$ имеем для l единственное возможное значение $l = 1 - 1 = 0$, т. е. электрон в этом состоянии не имеет ни механического, ни магнитного орбитального момента.

Момент количества движения частицы есть вектор. Однако три составляющих этого вектора по координатным осям не имеют одновременно точных значений (как, например, их не имеют одновременно x и p_x).

Квантовая механика (решение уравнения Шредингера) показывает, что в данном стационарном состоянии, кроме величины вектора L , имеет вполне определенное значение лишь проекция его на одно какое-нибудь направление в пространстве, например L_z . Численное значение этой проекции совпадает со значением момента количества движения одномерного ротатора и равно:

$$L_z = m\hbar. \quad (6.25)$$

Магнитное квантовое число m может принимать любые целые значения, не превышающие по абсолютной величине l :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (6.26)$$

т. е. данному l отвечает всего $2l + 1$ различных значений m . Физический смысл ограничения m по величине состоит в том, что проекция вектора момента не может превышать длины самого вектора.

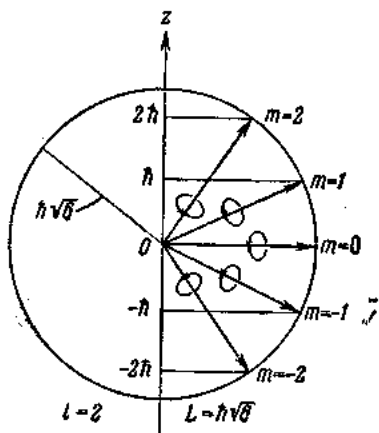


Рис. 73. Вектор момента импульса.

Величина и форма электронной волны $\psi_{n,l,m}$ (в той мере, в которой эти слова имеют смысл, так как границы этой волны не очерчены резко) определяются значениями квантовых чисел n и l . Квантовое число m характеризует ориентацию орбиты в пространстве (так называемое «пространственное квантование»). При сферически симметричном электрическом поле (ядра и других электронов) энергия электрона может зависеть только от n и l , определяющих форму электронного облака, но не от m . Зависимость энергии от m возникает, если атом находится во внешнем магнитном поле или если магнитное поле порождается ядром и другими электронами атома. Различные ориентации орбиты (т. е. вектора момента импульса относительно оси z) показаны на рис. 73 для случая $l = 2$. Возможные значения L показаны жирными стрелками, кружочками около них – ориентации соответствующих орбит. При вычислении энергии электрического взаимодействия электрона с ядром (и другими заряженными частицами) можно считать, что электрон, состояние которого описывается волновой функцией ψ , обладает распределенным в пространстве электрическим зарядом с плотностью заряда ρ , равной

$$\rho = -e|\psi|^2. \quad (6.27)$$

На рис. 74 графически представлены распределения заряда электрона ρ для некоторых значений квантовых чисел n , l и m .

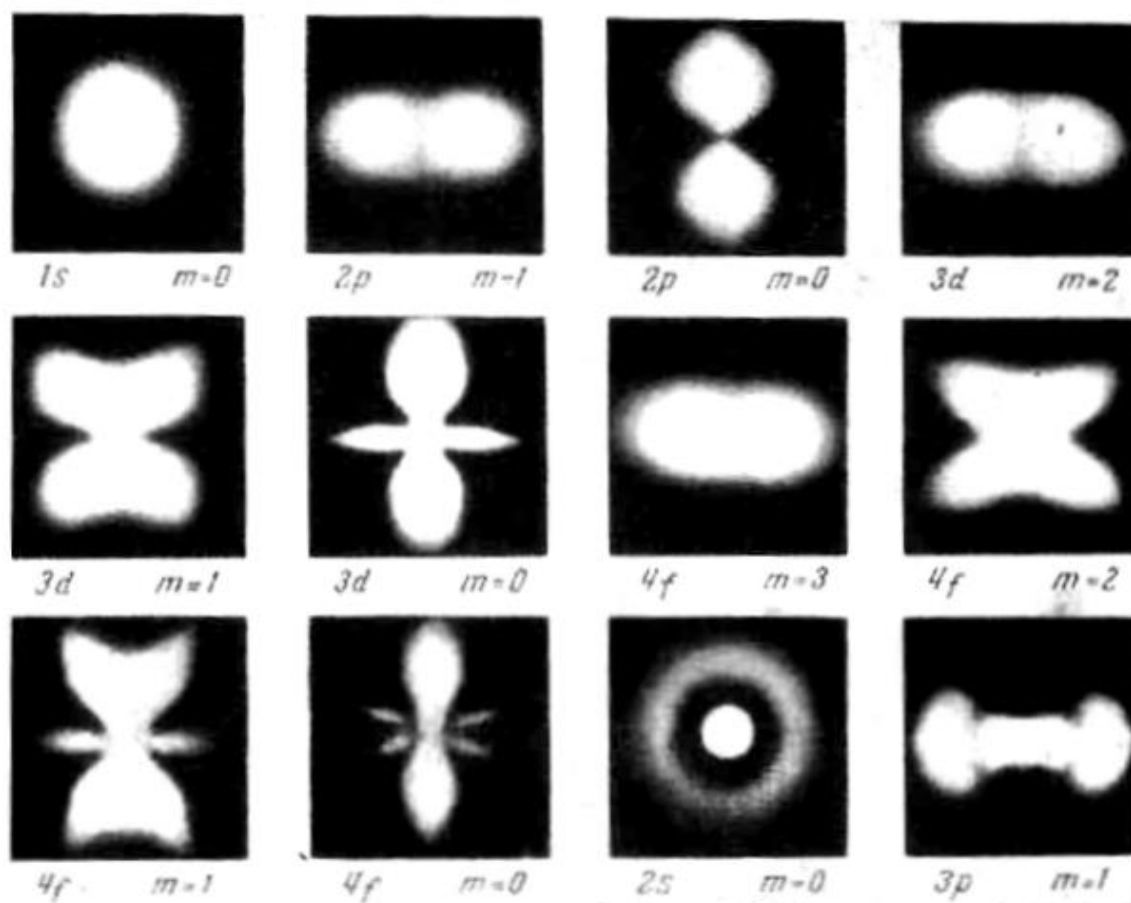


Рис. 74. Графическое представление распределения заряда электрона

Заметим, что вопрос о том, можно ли $\rho = -e|\psi|^2$ считать реальным распределением заряда электрона в пространстве, является весьма дискуссионным.

По вопросу о физическом смысле ψ -функции имеется почти столько же точек зрения, сколько имеется физиков, пытающихся дать такое толкование. Обсуждение этого вопроса выходит далеко за рамки книги. Вычисляя энергию электрического взаимодействия электрона с другими заряженными частицами (но не электронами, которые, образуя систему, описываются единой волновой функцией, что связано с дополнительным взаимодействием), мы всегда получим правильный результат, понимая под $-e|\psi|^2$ плотность электрического заряда электрона.

Рассеяние рентгеновских лучей зависит от распределения электрического заряда в атомах (или молекулах) кристаллов. То же относится и к рассеянию электронных лучей. Следовательно, по рентгенограммам и электронограммам можно судить о распределении электронного заряда в атомах и молекулах. Определенная, таким образом, на опыте плотность заряда всегда совпадает с теоретически вычисленной величиной $-e|\psi|^2$. Поэтому мы будем в дальнейшем пользоваться наглядным представлением об электроне как электронном облачке с распределенным зарядом, плотность которого равна $-e|\psi|^2$, отнюдь не претендуя на безукоризненность этой (впрочем, как и любой другой) наглядной модели.