

2.7. Движение в кулоновском поле притяжения. Атом водорода

Рассмотрим движение двух точечных частиц: электрона с массой m_e и зарядом $-e$ ($e > 0$) и ядра с массой M и зарядом $+Ze$. Они

взаимодействуют по закону Кулона:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.62)$$

где r — относительное расстояние. Для исследования такого движения можно использовать результаты, полученные в предыдущих разделах. После подстановки (2.46) в (2.45) и преобразований с учетом (2.31) приходим к *радиальному уравнению Шредингера* (см. (2.47)):

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} R_{El}(r) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r)}, \quad (2.63)$$

где $l = 0, 1, \dots$

Уравнение (2.63) описывает одномерное движение в эффективном потенциале

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (2.64)$$

График $V_{\text{eff}}(r)$ дается на рис. 2.7.

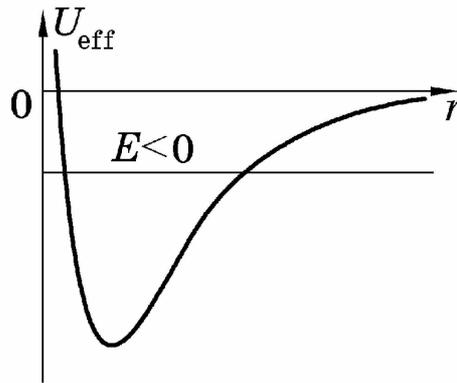


Рис. 2.7.

При $E < 0$ движение будет финитным, т. к. электрон находится в «потенциальной яме», образованной возрастающим кулоновским потенциалом и квадратично убывающим центробежным отталкиванием; при $E > 0$ — инфинитным. Мы будем рассматривать случай финитного движения, т. е. связанных состояний с дискретным спектром энергии. Таким образом, электрон и атомное ядро с зарядом Z образуют связанную атомную систему с одним электроном: случай $Z = 1$ соответствует атому водорода, $Z = 2$ — иону He^+ , $Z = 3$ — иону Li^{2+} и т.д. В дальнейшем мы будем использовать также понятие «водородоподобный ион».

Будем искать энергии стационарных состояний и волновые функции относительного движения в водородоподобном ионе. Для связанных состояний граничные условия к уравнению (2.63) даются выражениями (2.49) и (2.50). Неизвестными являются E и $R_{El}(r)$.

Для решения уравнения (2.63) используем тот же самый метод, что и в случае осциллятора. Прежде всего перейдем в (2.63) к безразмерной координате $\rho = rZ/a_0$ (константа a_0 с размерностью длины будет определена позднее; это «естественная» единица длины для атома, позволяющая существенно упростить все математические выкладки):

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + \underbrace{\frac{ma_0 e^2}{\hbar^2}}_1 \frac{2}{\rho} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + 2 \underbrace{\frac{ma_0^2}{\hbar^2 Z^2} E}_{\varepsilon} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0,$$

где $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = R_{El}(r)$. Константу a_0 определим, потребовав обращения в единицу множителя перед $2/\rho$. Если в качестве ядра рассматривать протон, то приведенная масса m будет слабо отличаться от массы электрона ($m_p/m_e \approx 1836$). Для электрона $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — так называемый *боровский радиус*, или *атомная единица длины*. Соответственно величина $\hbar^2/ma_0^2 = e^2/a_0 = 27,24 \text{ эВ}$ называется *атомной единицей энергии*. Постоянный коэффициент перед $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho)$ тоже будет безразмерным. Обозначим его ε . Таким образом, в безразмерных переменных

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = R_{El}(r); \quad \rho = \frac{r}{Za_0}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}; \quad \varepsilon = \frac{E}{Z^2 E_0}; \quad E_0 = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.65)$$

краевая задача (2.63), (2.49), (2.50) принимает вид:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + \frac{2}{\rho} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) + 2\varepsilon \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0; \quad (2.66)$$

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(0) = 0; \quad (2.67)$$

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\infty) = 0. \quad (2.68)$$

Неизвестными в ней являются ε и $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho)$, связанные с E и $R_{El}(r)$ соотношениями (2.65). Решение задачи всегда будет удовлетворять стандартному условию непрерывности вследствие непрерывности коэффициентов уравнения (2.66).

Исследуем решение уравнения (2.66) в особых точках $\rho = 0, \infty$.

При $\rho \ll 1$ в (2.66) достаточно ограничиться центробежным слагаемым:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0 \quad (2.69)$$

и искать решение (2.69) в виде $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = \rho^\lambda$ с неизвестным λ . После соответствующей подстановки в (2.69) находим:

$$\lambda = l + 1, -l.$$

Второе решение не удовлетворяет граничному условию (2.67) и должно быть исключено. Таким образом, в окрестности нуля решение уравнение (2.66) имеет вид:

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) \sim \rho^{l+1}. \quad (2.70)$$

При $\rho \gg 1$ в (2.66) можно пренебречь и кулоновским, и центробежным слагаемыми:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{\varepsilon l}}{d\rho^2} + 2\varepsilon \mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = 0 \quad (2.71)$$

и искать решение (2.71) в виде $\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = e^{-\alpha\rho}$ с неизвестным α . После соответствующей подстановки в (2.71) находим

$$\alpha = \sqrt{-2\varepsilon}. \quad (2.72)$$

Решение с $\alpha = -\sqrt{-2\varepsilon}$ необходимо исключить, так как оно противоречит граничному условию (2.68) (напомним, что $\varepsilon < 0$).

Таким образом, решение уравнения (2.66) следует искать в виде:

$$\mathcal{R}_{\varepsilon l}(\rho) = v(\rho) e^{-\alpha\rho}, \quad (2.73)$$

где неизвестная функция $v(\rho)$, с одной стороны, при $\rho \ll 1$ должна иметь вид (2.70), а с другой, вследствие (2.68), должна удовлетворять условию:

$$v(\rho) e^{-\alpha\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (2.74)$$

Функцию $v(\rho)$ удобно представить в виде ряда

$$v(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_{\nu} \rho^{\nu+l+1} \quad (2.75)$$

с неизвестными коэффициентами β_{ν} .

Подстановка (2.73) и (2.75) в (2.66) приводит к следующему рекуррентному соотношению для коэффициентов β_{ν} :

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\alpha(\nu+l+1) - 1]}{(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)} \beta_{\nu}, \quad (2.76)$$

позволяющему выразить все слагаемые ряда (2.75) через произвольное β_0 , которое может быть определено из условия нормировки.

При $\nu \gg 1$

$$\frac{\beta_{\nu}}{\beta_{\nu-1}} \simeq \frac{2\alpha}{\nu}.$$

Это означает, что при произвольном α ряд (2.75) ведет себя как $e^{2\alpha\rho}$ (проверить самостоятельно!), что противоречит граничному условию

(2.68). Параметр α в рекуррентном соотношении (2.76) является неизвестным, поскольку он связан с подлежащей определению энергией E соотношениями (2.72) и (2.65). Поэтому, если выбрать этот параметр в виде

$$\alpha = \alpha_{n_r l} = (n_r + l + 1)^{-1}, \quad n_r = 0, 1, \dots, \quad (2.77)$$

ряд (2.75) оборвется, превратившись в полином. Соответственно из (2.77), (2.72), (2.65) находим энергии стационарных состояний электрона в водородоподобном ионе:

$$E_{n_r l} = -\frac{Z^2}{2(n_r + l + 1)^2} \frac{e^2}{a_0}, \quad l, n_r = 0, 1, \dots \quad (2.78)$$

Параметр n_r называется *радиальным квантовым числом*. Оно нумерует состояния одномерного движения в эффективном потенциале (2.64) при заданном значении орбитального квантового числа l и *число нулей (узлов)* соответствующей радиальной волновой функции.

Как видно из (2.78), энергии $E_{n_r l}$ зависят *только от суммы* квантовых чисел n_r и l , но не от них самих по отдельности. Это означает, что после введения обозначения

$$n = n_r + l + 1$$

спектр (2.78) примет вид:

$$\boxed{E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{a_0}, \quad n = 1, 2, \dots} \quad (2.79)$$

Мы получили формулу Бора. Так как радиальное квантовое число n_r принимает значения $0, 1, \dots$, то квантовое число l при фиксированном n будет принимать значения $l = n - n_r - 1 = 0, 1, \dots, n - 1$, т. е. всего n значений. Таким образом, энергетические уровни (2.79) *вырождены по величине \mathbf{L}^2 с кратностью $l + 1$* . Это так называемое «случайное» вырождение обусловлено спецификой кулоновского потенциала, а именно наличием дополнительного интеграла движения — вектора Рунге — Ленца, которому соответствует оператор

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{[\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}] - [\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}]}{\mu Z e^2}.$$

Учитывая вырождение каждого значения \mathbf{L}^2 по величине L_z , получаем кратность вырождения уровней (2.79):

$$\boxed{g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2,} \quad (2.80)$$

которая, как и энергия, определяется одним лишь главным квантовым числом. Спектр (2.79) называется водородным, или *ридберговским*. Число его уровней бесконечно. Ограничивающее его сверху нулевое значение энергии является *точкой сгущения* уровней:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} E_n = -0.$$

Радиальные волновые функции стационарных состояний $R_{nl}(r)$ можно выразить через вырожденную гипергеометрическую функцию ${}_1F_1$ (см. приложение Б):

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) {}_1F_1(-n + l + 1; 2l + 2; 2Zr/na_0), \quad (2.81)$$

где

$$N_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \frac{1}{(2l + 1)!} \sqrt{\frac{(n + l)!}{2n(n - l - 1)!}}$$

— нормировочный множитель. При заданном l и различных n волновые функции (2.81) взаимно ортогональны и нормированы на единицу условием (2.51).

Как и в любом центральном поле, функции (2.81) параметрически зависят от орбитального квантового числа l . Поэтому для классификации состояний радиального движения в водородоподобном ионе существует система специальных обозначений — *спектроскопических символов*. Они состоят из двух частей: на первом месте ставится главное квантовое число, на втором — буква, соответствующая орбитальному квантовому числу (см. табл. 2.1).

Таким образом, волновые функции стационарных состояний водородоподобного иона имеют вид:

$$\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.82)$$

где $R_{nl}(r)$ дается соотношением (2.81). Они определяются тремя квантовыми числами: главным $n = 1, 2, \dots$, орбитальным $l = 0, 1, \dots, n - 1$ и магнитным $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Основным состоянием атома водорода является $1s$ -состояние. Его волновая функция в сферических координатах имеет вид:

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right), \quad (2.83)$$

а энергия

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_0}. \quad (2.84)$$

Для атома водорода ($Z = 1$) $E_{1s} = 13,6$ эВ.

В классической постановке задачи движущийся по орбите электрон, непрерывно теряя энергию на излучение электромагнитных волн, должен был бы упасть на ядро, т. е. тогда бы $E \rightarrow -\infty$. По законам же микромира, *энергия электрона в атоме ограничена снизу*, что согласуется с принципом неопределенности. Плотность вероятности распределения электрона в соответствии с общими свойствами стационарных состояний не зависит от времени. Поэтому атом в основном состоянии может существовать сколь угодно долго. Таким образом, последовательная квантовая теория позволяет предсказать стабильность атома и дискретность его уровней энергии без использования таких гипотез ad hoc, как постулаты Бора.

2.8. Распределение заряда электрона в атоме

Исследуем распределение заряда электрона в связанных стационарных состояниях водородоподобного иона (2.82). Вероятность обнаружения электрона в окрестности точки с координатой \mathbf{r} дается выражением:

$$\begin{aligned} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) &= w_{nlm_l}(\mathbf{r}) d^3r = w_{nlm_l}(r, \theta) r^2 dr d\Omega \stackrel{(2.82)}{=} \\ &= R_{nl}^2(r) |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 dr d\Omega. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Структура сферических функций (2.38) исключает зависимость вероятности (2.85) от полярного угла.

Радиальное и угловое распределения будем исследовать по отдельности.

Радиальное распределение

Вычислим вероятность обнаружения электрона в сферическом слое радиуса r и толщины dr . Для этого проинтегрируем выражение (2.85) по полному телесному углу:

$$dw_{nl}(r) = \int_{(\Omega)} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) \stackrel{(2.85)}{=} \underbrace{R_{nl}^2(r)}_{w_{nl}(r)} dr \underbrace{\int |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega}_1,$$

откуда плотность радиального распределения электрона

$$\boxed{w_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)}. \quad (2.86)$$

Она нормирована на единицу.

В качестве примера рассмотрим основное состояние. Радиальное распределение электронной плотности дается выражением:

$$w_{1s}(r) = \frac{4Z}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right).$$

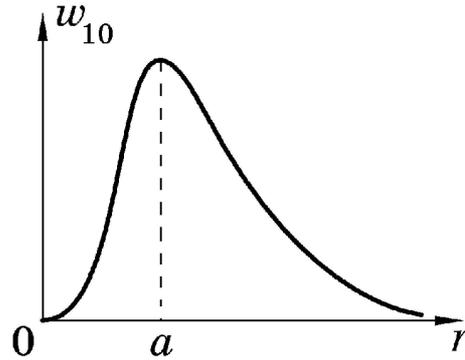


Рис. 2.8.

Оно достигает максимума на расстоянии $a = a_0/Z$ (рис. 2.8). Это *наиболее вероятное* расстояние между электроном и ядром. В случае атома водорода это расстояние равняется в точности a_0 — параметр, введенный Бором в его теории атома водорода. Именно поэтому a_0 называют радиусом первой боровской орбиты (или просто боровским радиусом), хотя в классическом смысле говорить об орбите в атомных масштабах нельзя — отсутствует понятие траектории.

Можно показать, что в произвольном стационарном состоянии (2.82) радиальное распределение имеет $n_r = n - l - 1$ максимумов.

Угловое распределение

Вычислим угловое распределение электрона в состоянии (2.82). Для этого проинтегрируем (2.85) по радиальной координате:

$$dw_{lm_l}(\theta) = \int_{(r)} dw_{nlm_l}(\mathbf{r}) \stackrel{(2.85)}{=} \underbrace{|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2}_{w_{lm_l}(\theta)} d\Omega \underbrace{\int_0^\infty R_{nl}^2(r) dr}_1,$$

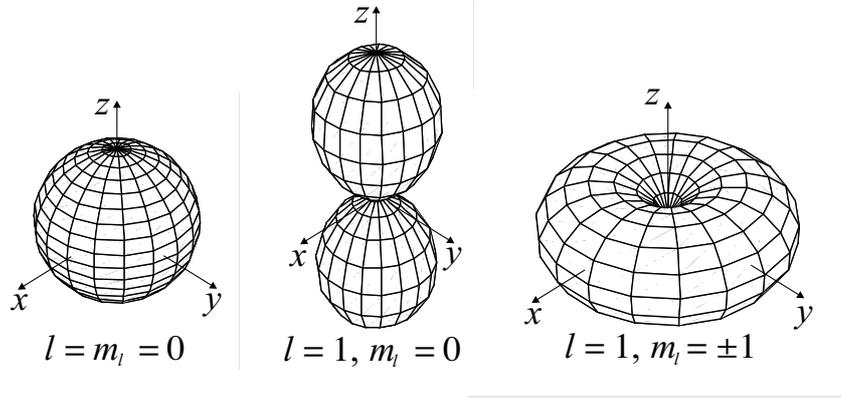


Рис. 2.9.

откуда плотность углового распределения электрона

$$w_{lm_l}(\theta) = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.87)$$

Она аксиально симметрична (поскольку квадрат модуля сферической функции не зависит от φ), нормирована на единицу и *не зависит от вида потенциала*, а определяется лишь значениями L^2 и L_z , т. е. выражение (2.87) справедливо для любого центрального потенциала. Очевидно, что

$$w_{lm_l}(\theta) = w_{l|m_l|}(\theta).$$

Приведем явный вид распределения (2.87) для частных значений орбитального и магнитного квантовых чисел:

$$w_{00}(\theta) = \frac{1}{4\pi}; \quad w_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta; \quad w_{1\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta.$$

Видно, что в s-состояниях распределение электронной плотности будет сферически симметричным. Соответствующие графики угловых распределений представлены на рис. 2.9. Расстояние до начала координат пропорционально величине электронной плотности.

2.9. Токи в атомах. Магнетон

Как уже говорилось в разделе 2.1, в связанных состояниях *одномерного* движения токи отсутствуют. Однако в *трехмерных* системах даже в связанных состояниях токи могут существовать. Продемонстрируем это на примере атома водорода.

Вычислим плотность потока вероятности в состояниях (2.82) по формуле (1.93). Вспомним вид градиента в сферических координатах:

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}. \quad (2.88)$$

Функции (2.82) факторизуются в произведение трех сомножителей, каждый из которых является соответственно функцией либо r , либо θ , либо φ . Первые две вещественны, поэтому в соответствии с (2.82), (2.88), радиальная и «меридиональная» составляющие тока обращаются в нуль: $j_r = j_\theta = 0$ (см. рис. 2.10). Функция (2.82) зависит от φ только через множитель $e^{im\varphi}$, поэтому «параллельная» составляющая тока j_φ будет ненулевой:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = j_\varphi \mathbf{e}_\varphi = \frac{\hbar m_l}{m} \frac{1}{r \sin \theta} |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{e}_\varphi. \quad (2.89)$$

Это свидетельствует о *существовании замкнутых токов в атоме*.

Как известно из курса электродинамики, замкнутые токи создают магнитный момент:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}_e] d^3r = -\frac{e}{2c} \int [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.90)$$

Вычислим магнитный момент водородоподобного иона в состоянии (2.82), подставив выражение для тока (2.89) в (2.90):

$$\mathcal{M} = -\frac{e\hbar m_l}{2mc} \int \frac{1}{r \sin \theta} |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 \underbrace{[\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi]}_{r\mathbf{e}_\theta} d^3r.$$

Найдем декартовы компоненты вектора \mathcal{M} . Принимая во внимание, что $[\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi] = r\mathbf{e}_\theta$, $(\mathbf{e}_\theta)_z = \sin \theta$, $(\mathbf{e}_\theta)_x = -\cos \theta \cos \varphi$, $(\mathbf{e}_\theta)_y = -\cos \theta \sin \varphi$, а также учитывая, что $\int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = 0$, получаем:

$$\mathcal{M} = -\frac{e\hbar m_l}{2mc} \mathbf{e}_z \underbrace{\int |\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})|^2 d^3r}_1 = -\mu_B m_l \mathbf{e}_z, \quad (2.91)$$

где $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ — *магнетон Бора*. Для электрона $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Таким образом, проекция магнитного момента в атоме *квантуется*. Она может принимать только те значения, которые кратны магнетону Бора:

$$\mathcal{M}_z = -\mu_B m_l, \quad (2.92)$$

где m — магнитное квантовое число. Другими словами, магнетон Бора — это квант магнитного момента микроскопической системы. Именно это квантование магнитного (и соответственно — орбитального) момента атома и наблюдалось в опытах Штерна – Герлаха. Обратим внимание, что выражение (2.92) *не зависит от вида радиальной функции*

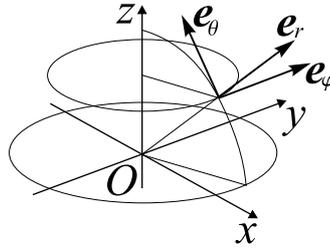


Рис. 2.10.

и определяется только магнитным квантовым числом, поэтому оно справедливо для любой заряженной частицы, приведенной в состояние с определенным значением L_z , в частности, для связанного состояния электрона в любом центральном потенциале $V(r)$.

Величина

$$\frac{\mathcal{M}_z}{L_z} = -\frac{e}{2mc} \quad (2.93)$$

не зависит от магнитного квантового числа и называется *гиромагнитным отношением*. Оно определяется только массой и зарядом частицы и такое же, как отношение магнитного момента к моменту импульса заряженной частицы в классической электродинамике.

Строго говоря, формула (2.92) справедлива *только для бесспиновых* частиц, к которым электрон *не относится*. Тем не менее, эта формула дает верное значение *разности* между соседними квантованными значениями \mathcal{M}_z как для частиц со спином, так и без спина.