

Глава 12

ЗАДАЧАТА ЗА ДВЕ ТЕЛА – ВОДОРОДЕН АТОМ

§ 12.1. Движение на частица в централносиметрично поле

Енергия на класическа частица в централносиметрично поле; стационарно уравнение на Шрьодингер; интеграл на движение; уравнение за радиалната вълнова функция; нормално израждане – физичен смисъл; ротатор – ротационни нива. 298

§ 12.2. Движение на електрон в кулоново поле

Потенциална енергия в кулоново поле; уравнение за радиалната вълнова функция; безразмерно уравнение; решение; полиноми на Лагер; квантови числа – главно, радиално и орбитално; вълнова функция на електрон в кулоново поле. 300

§ 12.3. Спектър на енергията на водородния атом и на водородоподобни йони

Движение на ядрото; роля на приведената маса; енергетични нива – дискретност и нееквидистантност; нормално и аномално израждане; диаграми на състоянията на енергетичните нива; преходи; правила за подбор; резонансна и гранична честота; спектър на водородоподобни йони и на мезоводород.

305

§ 12.4. Вероятностно разпределение на електрона в атома на водорода

Орбитала и облак; елементарна вероятност; радиално разпределение; примери (облаци 30, 31, 32); свиване на облак и преразпределение на енергията; ъглово разпределение на облака; ъглово разпределение в s -, p -, d - и f -състояние. 311

§ 12.5. Водородоподобни атоми

Определение; общи свойства; потенциална енергия; ефективен заряд; проникващи и непроникващи орбити (облаци); енергетични нива на натрий; снемане на аномалното израждане. 315

ДОПЪЛНИТЕЛНА ЛИТЕРАТУРА

1. Христов Е., Записки по математически методи във физиката, София, 2003. www.fmi-uni.sofia.bg/fmi/companal/hristov/mmfa.pdf.
2. Шпольский, Э. В., Атомная физика, т. II, Москва, Наука, 1974, гл. V.
3. Бейзер, А., Основные представления современной физики, Москва, Атомиздат, 1973, гл. XIV.
4. Матвеев, А. Н., Атомная физика, Москва, Высшая школа, 1989, § 63, 64.

§ 12.1. ДВИЖЕНИЕ НА ЧАСТИЦА В ЦЕНТРАЛНОСИМЕТРИЧНО ПОЛЕ

В централносиметрично поле (ЦСП) поле потенциалната енергия зависи само от разстоянието r до силового център $E_p = E_p(r)$. Енергията E на частицата представихме като сума от радиалната кинетична енергия E_{k_r} , центробежната $L^2/2m_0r^2$ и потенциалната $E_p(r)$ (вж. 3.69):

$$E = E_k + E_p = E_{k_r} + \frac{L^2}{2m_0r^2} + E_p(r) \quad (12.1)$$

Тук m_0 е масата на частицата, а L – нейният момент на импулса.

Преминавайки към решаването на квантовомеханичната задача, най-напред записваме хамилтониана. Съгласно (12.1) неговият вид е

$$\hat{H} = \hat{E}_{k_r} + \frac{\hat{L}^2}{2m_0r^2} + E_p(r) \quad (12.2)$$

или (вж. § 8.5)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2} + E_p(r). \quad (12.3)$$

Хамилтонианът не зависи от времето и следователно вълновата функция в ЦСП удовлетворява стационарното уравнение на Шрьодингер

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi). \quad (12.4)$$

Вече знаем три интеграла на движението за хамилтониана (вж. пример 3 в § 9.4). Действително операторите $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ комутират с $\hat{H}$:

$$[\hat{H}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0 \quad (12.5)$$

и величините E , L^2 и L_z са интегрални на движението. Ще отбележим още, че те са едновременно измерими. Когато два оператора комутират,

те имат общи собствени функции. Следователно собствените функции на операторите $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ са собствени функции на хамилтониана $\hat{H}$. Тези функции определихме в § 8.3 – това са сферичните функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, представени с (8.52) и (8.54). Те се изразяват чрез присъединените полиноми на Лъожандър (вж. допълнение V на [1]):

$$\begin{aligned} \varphi(\theta, \varphi) &= Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{[m]} P_l^{[m]}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) = A_l^{[m]} P_l^{[m]}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \\ P_l^{[m]}(\xi) &= \frac{1}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (\xi^2 - 1)^l, \quad A_l^{[m]} = \sqrt{\frac{(l-|m|)! (2l+1)}{(l+|m|)! 4\pi}}. \end{aligned} \quad (12.6)$$

Собствените стойности на $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ се определят съответно от орбиталното l и от магнитното m квантово число:

$$\begin{aligned} L^2 &= \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ L_z &= m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (12.7)$$

Решението на уравнението на Шрьодингер

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\Delta_{\theta, \varphi}}{r^2} \psi + E_p(r) \psi = E \psi \quad (12.8)$$

ще търсим в следния вид:

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (12.9)$$

Заместваме в уравнението и отчитайки (12.6) и (5.98), получаваме

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} - E_p(r) \right] R(r) = 0. \quad (12.10)$$

Това е уравнение за неизвестната радиална част на вълновата функция (12.9). То не зависи от магнитното квантово число. Оттук следва важен извод. Ако в произволно ЦСП частицата се движи с фиксиран момент на импулса ($L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$), т.е. с фиксирано l , то на този момент на импулса ще съответстват $(2l+1)$ различни сферични функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ за стойности на магнитното квантово число $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. С други думи, на собствената стойност $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ принадлежат $2l+1$ собствени функции. Във всяко ЦСП се наблюдава $(2l+1)$ -кратно израждане по m , което се нарича нормално. Очевиден е физическият смисъл на това израждане – при

фиксиран момент на импулса (фиксирано орбитално квантово число l) са възможни $2l+1$ проекции върху оста Z , т.е. $(2l+1)$ различни ориентации на момента на импулса.

За ЦСП е валидно твърдението за стационарни състояния: при $E > 0$ спектърът на енергията е непрекъснат, а при $E < 0$ – той е дискретен.

За да решим уравнение (12.10), е необходимо да знаем конкретното поле, т.е. вида на $E_p(r)$. Някои изводи могат да се получат и от общото уравнение – например за движението с постоянен радиус $r = r_0 = \text{const}$. Система с такова движение се нарича квантов ротатор. Като положим $E_p(r) = \text{const} = 0$, от (12.8) получаваме уравнението на квантовия ротатор

$$\frac{\hat{L}^2}{2m_0 r_0^2} \psi(\theta, \varphi) = E \psi(\theta, \varphi). \quad (12.11)$$

Тук пълната енергия E съвпада с центробежната енергия $L^2/2m_0 r_0^2$. В квантовата механика се нарича ротационна енергия и за нея

$$E_l = \frac{L^2}{2m_0 r_0^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r_0^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}. \quad (12.12)$$

където $I = m_0 r_0^2$ е инерчният момент на частицата. Спектърът на ротационната енергия е дискретен. Тя е еднозначно определена от орбиталното квантово число l . Ротационните енергетични нива са нееквидистантни:

$$\Delta E_l = E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m_0 r_0^2}, \quad (12.13)$$

Разстоянието между тях расте с увеличаване на квантовото число l .

§ 12.2. ДВИЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОН В КУЛОНОВО ПОЛЕ

Ще разгледаме движението на електрон в кулоново поле. Ако смятаме ядрото на едноелектронните атомни системи за неподвижно – това е движението на електрон в атома на водорода и в т. нар. водородоподобни йони: еднократно йонизиран хелий He^+ , двукратно йонизиран литий Li^{++} и т.н. Такова е движението и на отрицателно заредения мезон с маса $m_\mu = 207m_e$ около протона в атома на мезоводорода.

Потенциалната енергия на електрон в полето на неподвижен точков заряд Ze зависи само от разстоянието r между двата заряда:

$$E_p(r) = -\frac{k_0 Ze^2}{r}, \quad k_0 \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (12.14)$$

Тогава съгласно (12.3) за оператора на Хамилтон на електрон в кулоново поле можем да запишем

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2} + \frac{k_0 Ze^2}{r}. \quad (12.15)$$

Уравнението (12.10) за радиалната вълнова функция в този случай има следния вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} + \frac{k_0 Ze^2}{r} \right] R(r) = 0. \quad (12.16)$$

Решението ще търсим във вида

$$R(r) = \frac{X(r)}{r}. \quad (12.17)$$

За първия член на уравнение (12.16), след като заместим $R(r)$, получаваме

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial X(r)}{\partial r} - \frac{X(r)}{r^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial X(r)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 X(r)}{\partial r^2} - \frac{\partial X(r)}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 X(r)}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (12.18)$$

Връщаме се към уравнение (12.16). Отчитаме (12.17) и (12.18) и получаваме уравнение за помощната функция $X(r)$:

$$\frac{\partial^2 X(r)}{\partial r^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} + \frac{k_0 Ze^2}{r} \right] X(r) = 0. \quad (12.19)$$

Ще преминем към безразмерни параметри. Ще нормираме на комбинация от константите $m_e, \hbar, e$ и k_0 . Величината

$$a = \frac{\hbar^2}{k_0 Z m_e e^2}. \quad (12.20)$$

има размерност на дължина: $[a] = L$. При $Z=1$, т.е. за атома на Н, $a = a_0 = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ е радиусът на Бор. Ще означим големината на потенциалната енергия на разстояние a с E_{pa} :

$$E_{pa} = \frac{k_0 Z e^2}{a} = \frac{Z^2 m_e k_0^2 e^4}{\hbar^2} = 2Z^2 \mathbb{R}_\infty, \quad (12.21)$$

$$E_{pa_0} = 27,2 \text{ eV}, \quad (Z=1, \quad a=a_0).$$

За преминаването към константата на Ридберг $\mathbb{R}_\infty$ вж. 5.10.

Въвеждаме безразмерна енергия $\mathbb{E}$ и безразмерна променлива ξ :

$$\mathbb{E} = \frac{E}{E_{pa}} = \frac{\hbar^2 E}{Z^2 m_e k_0^2 e^4} = \frac{m_e a^2 E}{\hbar^2} = -\frac{1}{2n^2}, \quad \xi = \frac{2r}{na}. \quad (12.22)$$

Тук n е число. Знакът минус в $\mathbb{E} = -1/2n^2$ пишем, тъй като разглеждаме свързано състояние и очакваме отрицателни стойности на енергията.

Умножаваме уравнение (12.19) по $n^2 a^2 / 4$:

$$\frac{n^2 a^2}{4} \frac{\partial^2 X(r)}{\partial r^2} + \frac{n^2 a^2}{4} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} E - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{k_0 Z e^2}{r} \right] X(r) = 0. \quad (12.23)$$

В полученото уравнение отчитаме (12.22) и (12.20) и получаваме безразмерно уравнение за функцията $X(\xi)$:

$$\frac{\partial^2 X(\xi)}{\partial \xi^2} + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} + \frac{n}{\xi} \right] X(\xi) = 0. \quad (12.24)$$

Както в задачата за осцилатора, най-напред определяме асимптотичното поведение на функцията $X(\xi)$ при големи ξ . За $\xi \rightarrow \infty$ функцията $X(\xi \rightarrow \infty) \equiv X_\infty$ удовлетворява уравнението

$$\frac{\partial^2 X_\infty}{\partial \xi^2} + -\frac{1}{4} X_\infty = 0, \quad (12.25)$$

което се получава от (12.24), като се пренебрегнат членовете $\propto 1/\xi^2$, $1/\xi$. Решението на (12.25) е

$$X = \exp(-\xi/2). \quad (12.26)$$

По аналогичен начин намираме асимптотиката на X при малки ξ .
За $\xi \rightarrow 0$ функцията $X(\xi \rightarrow 0) \equiv X_0$ удовлетворява уравнението

$$\frac{\partial^2 X_0}{\partial \xi^2} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} X_0 = 0, \quad (12.27)$$

което има частно решение

$$X_0 = \xi^{l+1}. \quad (12.28)$$

В това се убеждаваме, като намерим X_0'' ($X_0'' = l(l+1)\xi^{l-1}$) и я заместим в (12.27). (Частното решение $\xi^{-(l+1)}$ при малки ξ расте неограничено и не удовлетворява свойството за ограниченост на вълновата функция (вж. § 6.2); затова не го разглеждаме.) Решението на (12.24) при произволни ξ ще търсим като произведение на асимптотичните функции по една неизвестна функция $\eta(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^k$:

$$X(\xi) = \eta(\xi) \xi^{l+1} e^{-\frac{\xi}{2}} = e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l+1}. \quad (12.29)$$

За да определим неизвестните коефициенти C_k , ще намерим производната $X'(\xi)$ и ще заместим в (12.24):

$$\begin{aligned} \frac{\partial X(\xi)}{\partial \xi} &= -\frac{1}{2} e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l+1} + e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1) \xi^{k+l}, \\ \frac{\partial^2 X(\xi)}{\partial \xi^2} &= \frac{1}{4} e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l+1} - \frac{1}{2} e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1) \xi^{k+l} \\ &\quad - \frac{1}{2} e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1) \xi^{k+l} + e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1)(k+l) \xi^{k+l-1}. \end{aligned} \quad (12.30)$$

Заместваме (12.29) и (12.30) в (12.24):

$$\begin{aligned} &-\sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1) \xi^{k+l} + \sum_{k=0}^{\infty} C_k (k+l+1)(k+l) \xi^{k+l-1} \\ &-l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l-1} + n \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l} = 0. \end{aligned} \quad (12.31)$$

Уравнение (12.31) има нетривиални решения за C_k , ако коефициентите пред еднаквите степени на ξ са нула. За тях пред ξ^{k+1} имаме:

$$-C_k(k+l+1) + C_{k+1}(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)C_{k+1} + nC_k = 0. \quad (12.32)$$

Оттук намираме рекурентната формула за коефициентите C_k и C_{k+1} :

$$C_{k+1} = \frac{(k+l+1)-n}{(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)} C_k. \quad (12.33)$$

И така, съгласно уравнения (12.16) и (12.29) за радиалната вълнова функция в безразмерен вид получаваме

$$R(\xi) = \frac{X(\xi)}{\xi} = e^{-\frac{\xi}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^{k+l}, \quad (12.34)$$

където коефициентите C_k се определят от (12.33). Съгласно свойствата на вълновата функция тя е ограничена. Но получената от нас радиална вълнова функция $R(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$ расте неограничено, тъй като

$$\sum_{k=0}^{\infty} C_k \xi^k \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} e^{\xi} \quad \text{и} \quad R(\xi) \propto e^{\frac{\xi}{2}}.$$

За да се избавим от тази разходимост, ще прекъснем реда (12.33), така както постъпихме в задачата за осцилатора. Нека при $k = n_r$ (тук n_r е цяло число) членът $C_{n_r} \neq 0$, а членът $C_{n_r+1} = 0$, т.е. съгласно (12.33)

$$n_r + l + 1 - n = 0. \quad (12.35)$$

Числото n_r се нарича радиално квантово число.

Тъй като n_r и l са цели числа, то и n , въведено в съотношението (12.22), е също цяло число:

$$\begin{aligned} n &= n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ n &\geq l + 1. \end{aligned} \quad (12.36)$$

Окончателно за радиалната вълновата функция имаме (вж. 12.34)

$$R_{n_r, l}(\xi) = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^l \sum_{k=0}^{n_r} C_k \xi^k. \quad (12.37)$$

Полиномите $\sum_{k=0}^{n_r} C_k \xi^k$ могат да бъдат представени чрез

присъединените полиноми на Лагер (Laguerre):

$$\sum_{k=0}^{n_r} C_k \xi^k \equiv A_{n_r} L_{n_r}^{2l+1}(\xi), \quad L_{n_r}^{2l+1}(\xi) = \frac{1}{n_r!} \xi^{-(2l+1)} e^{\xi} \frac{d^{n_r}}{d\xi^{n_r}} (\xi^{2l+1+n_r} e^{-\xi}). \quad (12.38)$$

В размерни променливи ($\xi = 2r/na$) функцията $R_{n,l}(r)$ има вида

$$R_{n,l}(r) = e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l \sum_{k=0}^{n_r} C_k \frac{2r^k}{na}. \quad (12.39a)$$

При фиксирани n_r и l числото n е еднозначно определено (12.36) и радиалната функция може да се изрази чрез него:

$$R_{n,l}(r) = A_{nl} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right). \quad (12.39b)$$

Окончателно за вълновата функция $\psi(r, \theta, \varphi)$ на частица в кулоново поле съгласно (12.9) получаваме

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{nl} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (12.40)$$

Тук константите A_{nl} се определят от условието за нормировка.

Тези функции са собствени функции на оператора на Хамилтон. За собствените му стойности, отчитайки (12.21) и (12.22), получаваме

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e k_0^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 \mathbb{R}_\infty}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (12.41)$$

Стойностите на числото n записахме съгласно (12.36). *Енергията на заредената частица в кулоново поле се квантува. Тя еднозначно се определя от цялото число n , което се нарича главно квантово число.*

§ 12.3. СПЕКТЪР НА ЕНЕРГИЯТА НА ВОДОРОДНИЯ АТОМ И НА ВОДОРОДОПОДОБНИ ЙОНИ

Дотук анализът на водородоподобните йони е без да се отчита движението на ядрото и теорията е точна само при безкрайно голяма маса на ядрото. Строго погледнато, а още повече при леките елементи като водород и еднократно йонизиран хелий, това може да се приеме само като първо приближение на задачата. Отчитането на движението на ядрото води до обяснението на редица експериментални резултати.

В системата на центъра на инерцията (в С-системата) задачата за две тела, взаимодействащи си с централни сили, се свежда към едномерна задача за частица с приведена маса. Съгласно резултатите за хамилтониана на взаимодействащите си електрон с маса m_e и радиус-вектор $\mathbf{r}_e$ и ядро с маса M и радиус-вектор $\mathbf{r}_n$ в С-системата записваме

$$H = \frac{p^2}{2\tilde{m}} - \frac{k_0 Z e^2}{r}, \quad \tilde{m} \equiv \frac{m_e M}{m_e + M}. \quad (12.42)$$

Тук $\tilde{m}$ е приведената маса, Z – зарядовото число на ядрото, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n$ – относителният радиус-вектор на електрона спрямо ядрото, а p – импулсът на частицата с маса $\tilde{m}$. Операторът на Хамилтон с точност до замяна на масата m_e с $\tilde{m}$ (и Z с 1) съвпада с хамилтониана (12.15):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2} - \frac{k_0 Z e^2}{r}. \quad (12.43)$$

Очевидно уравнението за радиалната вълнова функция на водородоподобните йони се получава от уравнението (12.16) за тази вълнова функция в кулоново поле, като заменим m_e с $\tilde{m}$. Същото, разбира се, се отнася за всички съотношения в § 12.2. Следователно собствените функции на хамилтониана (12.43) са функциите (12.40), а неговите собствени стойности E_n , т.е. енергията на водородния атом, получаваме, като в изразите от § 43 заменим m_e с $\tilde{m}$ и положим $Z=1$.

Отчитайки тези съображения, от (12.41) получаваме енергията на атома на водорода:

$$E_n = -\frac{Z^2 \tilde{m} k_0^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mathfrak{R}_{\tilde{m}}}{n^2} = -13,6 \text{ eV}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (12.44)$$

За атома на Н константата на Ридберг $\mathfrak{R}_{\tilde{m}} = (\tilde{m}/m_e) \mathfrak{R}_{\infty} = (m_p/(m_e + m_p)) \mathfrak{R}_{\infty}$ незначително се различава от $\mathfrak{R}_{\infty}$ – в числената стойност разликата е в четвъртия знак; тук m_p е масата на протона.

Спектърът на енергията на атома на Н е дискретен. Енергетичните нива на атома се определят от главното квантово число n . За енергията на основното състояние ($n=1$) получаваме

$$E_1 = -\mathfrak{R} = -13,6 \text{ eV}. \quad (12.45)$$

Оттук става ясен фактическият смисъл на константата на Ридберг – тя е равна на стойността на минималната енергия на атома на Н, т.е. енергията на основното състояние с $n=1$.

Енергетичните нива са нееквидистантни. Разстоянията между тях намаляват с увеличаване на n :

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = \mathfrak{R} \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \propto \frac{1}{n^3}. \quad (12.46)$$

Когато енергията на електрона е положителна $E \geq 0$, той се намира в свободно състояние. Условието $E_n = 0$ се изпълнява при $n \rightarrow \infty$. Минималната енергия E_i , необходима да се предаде на електрона на атома на Н за преминаване от свързано основно състояние в свободно, се нарича енергия на йонизацията:

$$E_i = E_\infty - E_1 = |E_1| = 13,6 \text{ eV}. \quad (12.47)$$

В свободно състояние ($E > 0$) енергията има непрекъснат спектър.

Както вече подчертахме, водородният атом се описва с вълновите функции $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (12.40), които са собствени функции на оператора на Хамилтон (12.43). Тези собствени функции се определят от квантовите числа n , l и m , докато собствените стойности на оператора $\hat{H}$ зависят само от главното квантово число. При това за фиксирано n максималната възможна стойност на орбиталното квантово число l съгласно (12.36) е

$$l_{\max} = n - 1. \quad (12.48)$$

Възможните стойности на l са n на брой:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1. \quad (12.49)$$

При дадено n на всяко l съответства своя вълнова функция. Тогава на собствената стойност E_n на енергията съответстват n различни вълнови функции. Имаме n -кратно израждане по орбиталното квантово число l . Това е неочаквано за нас, тъй като в процеса на решаване на задачата стигнахме до уравнение (12.24), а то зависи от орбиталното квантово число l . Това израждане се нарича *случайно или аномално*. То е характерно само за кулоново поле. Физически то изразява независимостта на енергията на електрона от момента на импулса L .

Разбира се, *кулоновото поле е централносиметрично и нормалното израждане по m се наблюдава и при него*. Физически то изразява независимостта на енергията на електрона от L_z . Действително енергията E_n не зависи нито само от l , нито от m . На всяко l съответстват $(2l + 1)$ състояния с различна ориентация на момента на импулса $\mathbf{L}$. Тъй като при дадено n орбиталното квантово число l приема стойности от 0 до $n - 1$, общият брой състояния е n^2 . Наистина, използвайки формулата за аритметична прогресия, лесно получаваме

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = \frac{1 + 2(n - 1) + 1}{2} n = n^2. \quad (12.50)$$

Стойностите на орбиталното и на магнитното квантово число и кратността на израждането при фиксирано n са дадени в табл. 12-1.

Таблица 12-1. Квантови числа, състояния и кратност на израждане на атома на Н

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
Спектрално означение	1 S	2 S	2 P	3 S	3 P	3 D
m	0	0	-1, 0, 1	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2
Кратност на израждането	1	1	+ 3 4	1	+ 3 9	+ 5

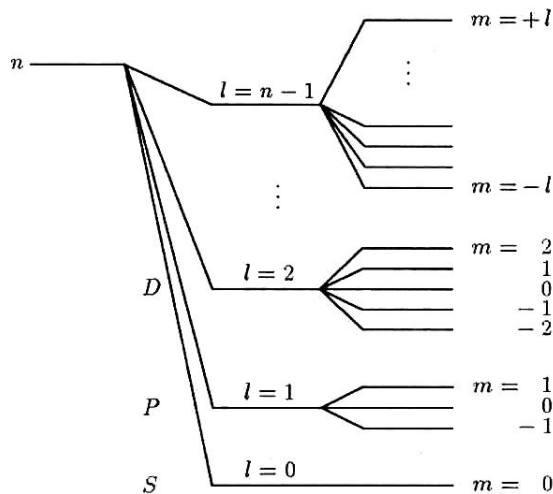
Буквените означения за стойностите на l са същите, както в § 8.4. Но когато се отнася за спектрално означение на състоянието, се използват главни букви (вж. по-долу (13.33), фиг. 12-7, 12-8 и т.н.). Например $3p$ -електрон означава електрон с ниво $3p$, а P -електрон – един от електроните в p -състояние, независимо каква е енергията му (P е част от спектралния терм $^{2s+1}n P_j$ (13.33)).

Състоянието на водородния атом $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ е напълно определено, ако зададем квантовите числа n , l и m . Това е еквивалентно на задаването на три физични величини E , L^2 и L_z :

$$n, \quad l, \quad m,$$

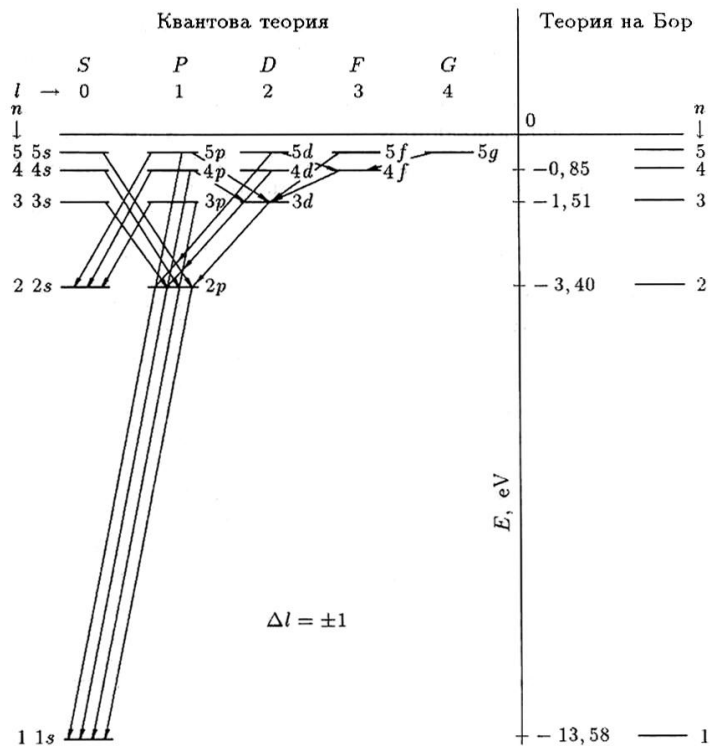
$$E_n = -\frac{\mathbb{R}}{n^2}, \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad L_z = m\hbar.$$

Тук E , L^2 и L_z образуват пълен набор от физични величини. Таблица 12-1 и диаграмата на състоянията (фиг. 12-1) заедно със спектъра на енергията



Фиг. 12-1. Диаграма на състоянията, която илюстрира n^2 -кратното израждане, съответстващо на главно квантово число n .

(12.44) ни позволяват да построим диаграмата на енергетичните нива (фиг. 12-2). Ако електронът се намира във възбудено състояние с $n > 1$,



Фиг. 12-2. Енергетичните нива и някои от позволените преходи във водородния атом.

то при преминаване на по-ниско енергетично ниво той излъчва. Квантовата теория позволява да установим, че не всички преходи са позволени, а само такива, при които орбиталното квантово число се променя с единица: $\Delta l = \pm 1$. Условието, определящо кои преходи са позволени, се наричат *правила за подбор*. Възможните преходи към нивата $1s$, $2s$, $2p$, $3d$ и $4f$ са показани на фиг. 12-2.

При преход от ниво n към ниво m енергията E_{mn} и спектроскопичната честота ν_{mn}^* на спектралната линия са съответно

$$\left. \begin{aligned} E_{mn} &= R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ \nu_{mn}^* &= R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \end{aligned} \right\} n = m+1, m+2, m+3, \dots \quad (12.51)$$

При преходи към нивото $1s$ получаваме серията на Лайман

$$E_{1n} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad \nu_{1n}^* = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) n = 2, 3, 4, \dots \quad (12.52)$$

В първата релация преходите са записани за енергията, а във втората – за спектроскопичната честота $\nu^* = \nu/c$. Аналогични зависимости

можем да запишем за енергията и спектроскопичната честота при: $m=2$ – серия на Балмер, $m=3$ – серия на Пашен, $m=4$ – серия на Брекет, $m=5$ – серия на Пфунд и т.н.

Най-ниската спектроскопична честота (респективно най-голямата дължина на вълната) от дадена серия се нарича резонансна честота (дължина на вълната). Резонансните честоти и дължините на вълните на Лайман и Балмер са

$$\begin{aligned} \nu_r^* &= \frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(1 - \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{4} R, & \lambda_r = \lambda_{\max} &= \frac{4}{3R}, \\ \nu_r^* &= \frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{4}{36} R, & \lambda_r = \lambda_{\max} &= \frac{36}{4R}. \end{aligned} \quad (12.53)$$

Най-високата спектроскопична честота (съответно най-ниската дължина на вълната) се нарича гранична честота (гранична дължина на вълната). За сериите на Лайман и Балмер те са

$$\begin{aligned} \nu_{\infty}^* &= \frac{1}{\lambda_{\min}} = R, & \lambda_{\infty} = \lambda_{\min} &= \frac{1}{R}, \\ \nu_{\infty}^* &= \frac{1}{\lambda_{\min}} = \frac{R}{4}, & \lambda_{\infty} = \lambda_{\min} &= \frac{4}{R}. \end{aligned} \quad (12.54)$$

Спектралните линии на резонансната ($\lambda_r = 6562,8 \text{ \AA}$) и граничната $\lambda_{\infty} = (3645,6 \text{ \AA})$ дължина на вълната от серията на Балмер са показани на фиг. 5-2.

В началото на главата подчертахме, че проведенният дотук анализ е в сила също за водородоподобните йони He^+ , Li^{++} и т.н. и за мезоводорода. Отчитайки съображенията от началото на този параграф, техните енергии получаваме, като в (12.41) заменяме m_e с $\tilde{m} = m_e M / (m_e + M)$:

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e k_0^2 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 \mathbb{R}_{\tilde{m}}}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (12.55)$$

Тъй като константата на Ридберг $\mathbb{R}_{\tilde{m}}$ за водородоподобен йон с маса на ядрото M незначително се различава от $\mathbb{R}$, стойностите на енергията и на спектроскопичните им честоти са Z^2 пъти по-големи от тези на водорода: за He^+ ($Z=2$) – 4 пъти, за Li^{++} ($Z=3$) – 9 пъти и т.н.

В атома на мезоводорода вместо електрон има отрицателен μ -мезон с маса $m_{\mu} = 207m_e$. Приведените маси са приблизително равни на масите на леките частици, т.е. за водорода $\tilde{m} \approx m_e$, а за мезоводорода са $\tilde{m} \approx m_{\mu}$. Затова стойностите на константата на Ридберг за двата атома са пропорционални на тези маси – за водорода $\mathbb{R} \propto m_e$ и за

мезоводорода $\mathbb{R}_\mu \propto m_\mu$. Следователно стойностите на енергията и на спектроскопичните честоти на мезонния атом са 207 пъти по-големи от съответните стойности на водорода.

§ 12.4. ВЕРОЯТНОСТНО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОНА В АТОМА НА ВОДОРОДА

Намерената в § 12.2 вълнова функция $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ ни позволява да установим радиалното и ъгловото разпределение на електрона в атома на Н. При анализа на тези разпределения често се използват понятията орбитала и електронен облак. *Под орбитала се разбира вълновата функция $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.* Орбиталата на атома на водорода е

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_{lm} R_{nl}(r) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (12.56)$$

Разпределението на плътността на вероятността $\rho_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ се онагледява с електронен облак. Ще определим радиалния и ъгловия електронен облак, т.е. радиалното и ъгловото разпределение на плътността. Вероятността да открием електрон в елементарния обем dV около точка с координати r, θ, φ е

$$dW_{nlm}(r, \theta, \varphi) = dW_{nl}(r) dW_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 dV. \quad (12.57)$$

Елементарният обем dV в сферични координати има вида (вж. фиг. 3-7)

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 d\Omega dr, \quad (12.58)$$

където $d\Omega$ е елементарният пространствен ъгъл: $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$.

Ще започнем с радиалното разпределение. Съгласно (12.57) и (12.58) вероятността да открием електрона в интервала $r \div r + dr$ е

$$dW_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (12.59)$$

Очевидно за радиалната плътност на вероятността $\rho_{nl}(r)$ можем да запишем

$$\rho_{nl}(r) = \frac{dW_{nl}(r)}{dr} = R_{nl}^2(r) r^2. \quad (12.60)$$

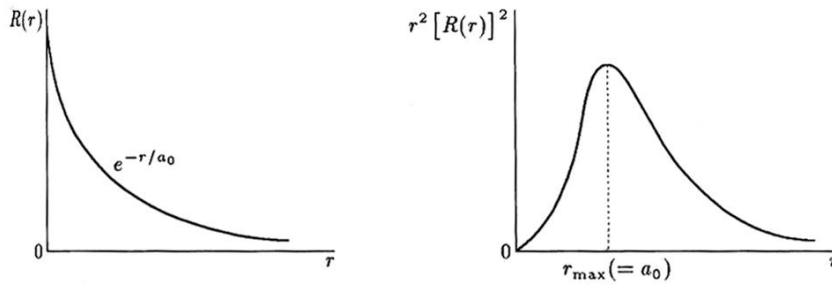
Отчитайки (12.40), лесно определяме вълновата функция за основното състояние с квантови числа $n=1$ и $l=0$:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (12.61a)$$

Следователно електронният облак $\rho_{10}(r)$ за основното състояние можем да запишем така:

$$\rho_{10}(r) = \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2. \quad (12.61b)$$

Радиалната вълнова функция $R_{10}(r)$ и електронният облак $\rho_{10}(r)$ са показани на фиг. 12-3:



Фиг. 12-3. Радиална вълнова функция и радиален облак на основното състояние на водородния атом ($n=1$ и $l=0$).

Радиусът, в който електронният облак има максимална плътност, определяме, като приравним производната на $\rho_{10}(r)$ на нула:

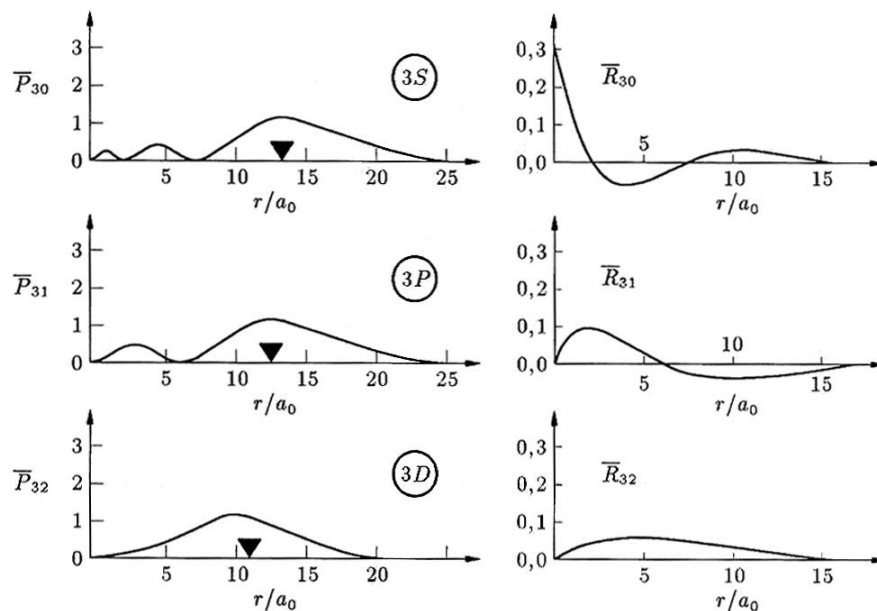
$$\frac{d\rho_{10}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left(2r - \frac{2r^2}{a_0} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 = 0, \quad (12.62)$$

$$\rho_{10}(r) = \rho_{10\max} \quad \text{при} \quad r = a_0.$$

Радиусът на Бор определя положението на максимума на електронния облак в основното състояние на атома на водорода.

Получените в § 12.2 резултати ни позволяват аналогично на $R_{10}(r)$ и $\rho_{10}(r)$ да определим радиалните функции и електронните облаци на състояния с произволни n и l . На фиг. 12-4 са показани графиките им за състоянията с $n=3$.

Сравнявайки облаци ρ_{30} и ρ_{32} , не е трудно да забележим, че с увеличаването на орбиталното квантово число областта, заемана от облака, намалява. Ще дадем качествено обяснение на този ефект, използвайки полукласически представи. Областта при дадена енергия е определена от ефективната потенциална енергия $\tilde{E}_p(r)$ на двете частици, между



Фиг. 12-4. Радиален електронен облак и радиална вълнова функция при $n=3$ за състоянията: $3S$ ($l=0$), $3P$ ($l=1$) и $3D$ ($l=2$); за удобство при сравняването те са безразмерни: $\bar{P}_{nl} = a_0 \rho_{nl}(r/a_0)$ и $\bar{R}_{nl} = a_0^{3/2} R_{nl}(r/a_0)$.

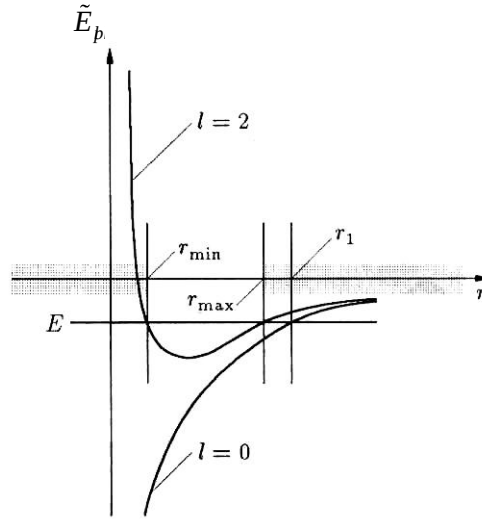
които действат централни сили. Като отчетем квантуването на момента на импулса $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, получаваме

$$E = E_{k_r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{m}r^2} - \frac{k_0 e^2}{r} \equiv E_{k_r} + \tilde{E}_{pl}(r). \quad (12.63)$$

Това е класическа формула и в нея под r трябва да разбираме средния радиус на електронния облак. Използването ѝ помага да си изработим полезна качествена представа. В квантовата механика енергията на водородния атом $E_n = -\mathbb{R}/n^2$ не може да се раздели на кинетична и потенциална. Поради вълновия характер на обекта ние просто не сме в състояние да определим каква част е кинетична и каква е потенциална. Ефективната потенциална енергия $\tilde{E}_p(r)$ зависи от орбиталното число l . С нарастването на l тя се увеличава и при фиксирано E_n радиалната област на облака намалява (фиг. 12-5). При фиксирана енергия на електрона, т.е. фиксирано n , с изменение на l става преразпределение на видовете енергия в (12.63). Променя се не само ротационната енергия, но и потенциалната енергия на взаимодействие поради изменение на средния радиус (с увеличаването на l той намалява).

Действително от строгото квантово разглеждане можем да определим

Фиг. 12-5. „Свиване“ на електронния облак при увеличаване на l (от $l=0$ на $l=2$); в състояние с $l=0$ облакът заема областта $0r_1$, а с $l=2$ – областта $r_{\min} \div r_{\max}$ и $(r_{\max} - r_{\min}) < (r_1 - 0)$. Затъмнената област е класически забранена за електрона в състояние ψ_{n2} с енергия $E = E_{n2}$.



средния радиус на електрона в състояние ψ_{nl} : $\bar{r} = \int_0^{+\infty} r \rho_{nl}(r) dr$. След интегрирането получаваме

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]. \quad (12.64)$$

Средният радиус за състояние с $n=3$ е показан със стрелка $\blacktriangledown$ на фиг. 12-4. Интересно е да сравним средния радиус с формулата на Бор (5.3). Средният радиус има приблизително размера на радиуса на Бор.

А сега да преминем към ъгловото разпределение на електронния облак. От (12.57) лесно определяме вероятността $dW_{lm}(\theta)$:

$$dW_{lm}(\theta) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (12.65)$$

Като заместим (12.57) и (12.58), за облака $\rho_{lm}(\theta)$ получаваме

$$\rho_{lm}(\theta) = \frac{dW_{lm}(\theta)}{d\Omega} = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2. \quad (12.66)$$

Конкретния вид на функциите $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ определяме чрез присъединените полиноми на Лъжандър (вж. § 12.2). За състоянията с $n=0, 1, 2, 3$ функциите $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ са представени в табл. 12-2.

Поради експоненциалната зависимост на функциите Y_{lm} от φ , т.е. $Y_{lm}(\theta, \varphi) \propto e^{im\varphi}$, облакът ρ_{lm} не зависи от полярния ъгъл φ . Следователно ъгловото разпределение на облака в различните състояния

Таблица 12-2. Първите няколко ъглови вълнови функции на атома на Н

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

$$Y_{0,0} = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}, \quad Y_{1,0} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,0} = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi},$$

$$Y_{3,0} = \frac{1}{4} \left(\frac{7}{\pi} \right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta), \quad Y_{3,\pm 1} = \mp \frac{1}{8} \left(\frac{21}{\pi} \right)^{1/2} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{3,\pm 2} = \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi} \right)^{1/2} \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm 2i\varphi}, \quad Y_{3,\pm 3} = \mp \frac{1}{8} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{1/2} \sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi}.$$

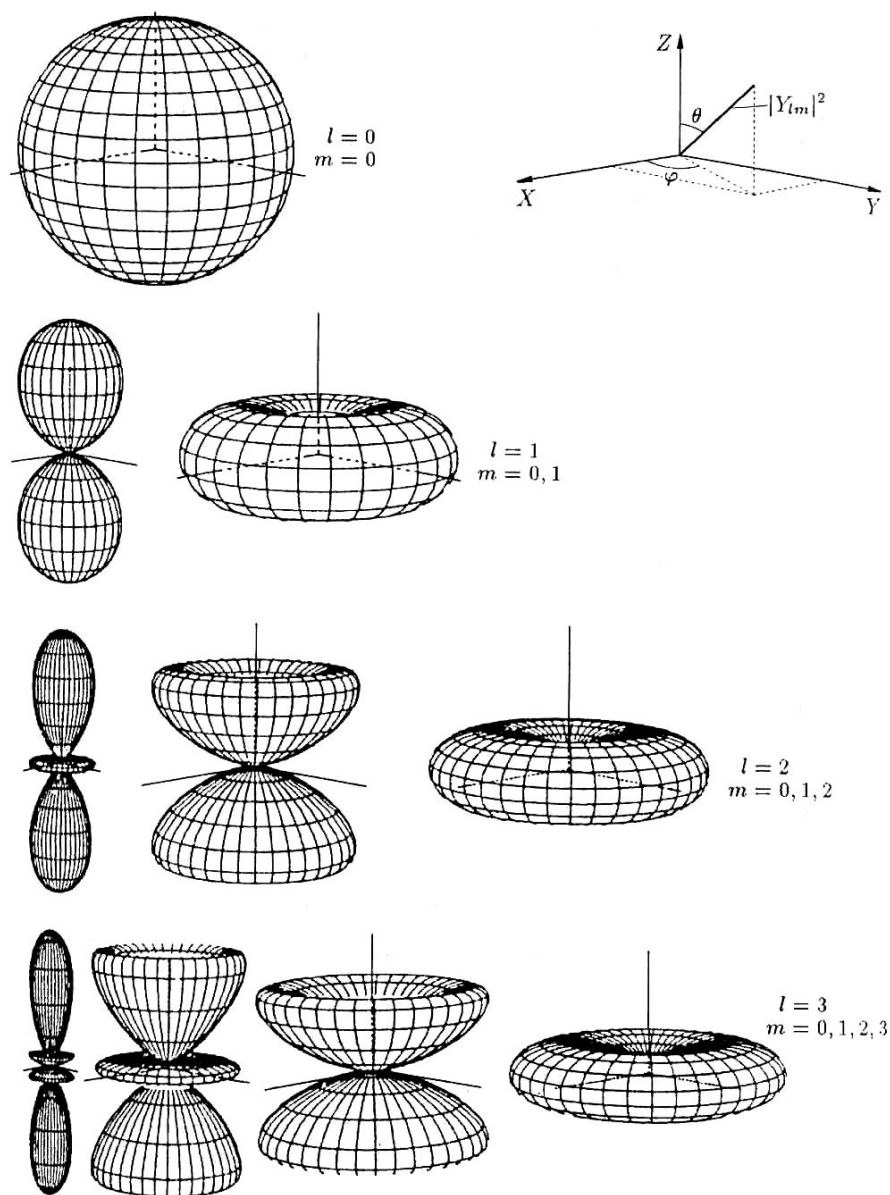
представлява ротационни повърхнини. За състоянията s, p, d и f те са показани на фиг. 12-6. Ще отбележим обаче, че зависимостта от магнитното квантово число m остава, тъй като присъединените полиноми на Лъжандър, а следователно и сферичните функции зависят от това число.

§ 12.5. ВОДОРОДОПОДОБНИ АТОМИ

Към водородоподобните атоми се отнасят атоми с един външен електрон, наречен валентен или оптичен. Това са алкалните метали Li ($Z=3$), Na ($Z=11$), K ($Z=19$), Rb ($Z=37$) и Cs ($Z=55$). Общите свойства, които обединяват водородоподобните атоми, са следните:

1. Химичните свойства се определят главно от валентния електрон.
2. Оптичните свойства (оптични нива и преходите между тях: емисионни и абсорбционни) се определят от оптичния електрон.
3. Вътрешните електрони образуват стабилна обвивка, която прилича на тази на инертните газове и слабо се влияе от външния електрон.
4. Вътрешната електронна обвивка е сферичносиметрична.

Във водородоподобните йони (He^+ , Li^{2+} и т.н.) единственият електрон се движи в кулоновото поле на ядрото. *Във водородоподобните атоми външният електрон се движи в полето на ядрото и на вътрешните електрони.* Строго погледнато, имаме работа с многоелектронна задача. Обаче свойствата (3.) и (4.) позволяват задачата да се сведе приблизително към задачата за движение на електрон в централно-симетрично поле. Действително теорията и експериментът показват, че ако премахнем от водородоподобен атом външния електрон, се образува твърде стабилна обвивка на инертен газ (например за Li^+ – електронна обвивка на He), която притежава сферична симетрия и много слабо се влияе от външни въздействия. Затова приблизително можем да смятаме,



Фиг. 12-6. Полярни диаграми на електронния облак на атома на Н : разстоянието от началото на координатната система до точката от повърхнината, която се вижда под ъгли θ и φ , е равно на $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$.

че външният електрон не влияе на вътрешните електрони, и да разглеждаме неговото движение в централносиметричното поле на ядрото и на сферичносиметрично разпределените вътрешни електрони.

Задачата ще бъде решена, ако е известна потенциалната енергия на валентния електрон. Отчитайки изложените съображения, нея представяме във вида

$$E_p(r) = -\frac{k_0 \tilde{Z} e^2}{r}. \quad (12.67)$$

Тук $\tilde{Z}e$ е ефективният заряд, който е разликата от заряда $+Ze$ на ядрото и заряда $-Z(r)e$ на вътрешните електрони, ограничен от сфера с радиус r :

$$\tilde{Z}e = Ze - Z(r)e, \quad -Z(r)e = -e4\pi \int_0^r \rho(r)r^2 dr. \quad (12.68)$$

Плътността на вероятността $\rho(r)$ (радиалният облак на вътрешните електрони) може да бъде определена от квантовата механика. Например за Li^+ това е решението на задачата за движение на два електрона в полето на ядрото (вж. § 15.2). Освен това $\rho(r)$ може да бъде измерена и експериментално (вж. [1], § 79).

Вътрешните електрони екранират полето на ядрото. Тази екранировка играе много важна роля. Тя сменя случайното израждане, т.е. израждането по l . За обяснението на този интересен факт ще използваме качествени полукласически представи, основаващи се на модела на Бор–Зомерфелд. Електронът в атома на Н се движи в кулоновото поле на ядрото, като го обикаля по кръгови или елиптични орбити. *Във водородоподобен атом валентният електрон, движейки се около ядрото, може да пресече (проникваща орбита) или да заобиколи изцяло (непроникваща орбита) електронния облак на вътрешните електрони.* При непроникваща орбита електронът се движи в кулоново поле:

$$\tilde{Z} = Z - (Z-1) = 1, \quad E_p(r) = -k_0 e^2 / r. \quad (12.69)$$

Следователно задачата се свежда към тази на атома на Н и бихме очаквали същия енергетичен спектър. За проникващи орбити $\tilde{Z} > 1$ и зависи от степента на проникване. На фиг. 12-7 е показан пример с



Фиг. 12-7. Полукласическа картина на: а) електронната обвивка и валентният електрон на Na, показваща проникващите 3s - и 3p -орбити и непроникващата 3d на Бор; б) орбитата на електрона във Н, който за разлика от Na няма вътрешна обвивка.

проникващите $3s$ - и $3p$ -орбити и непроникващата $3d$ -орбита на атома на Na (на същата фигура е показана и орбитата на електрона на атома на H около положително зареденото ядро). Тук ще отбележим, че тази качествена фигура се различава от орбитите в модела на Бор–Зомерфелд, показани на фиг. 8-5. В рамките на този полукласически модел електронът не може да има момент на импулса $L=0$. От строгото квантовомеханично разглеждане обаче ние се убедихме, че това е възможно (s -състоянията). Очевидно „орбитата“ на тези състояния може да се представи с права линия, минаваща през ядрото (няма въртене и $L=0$).

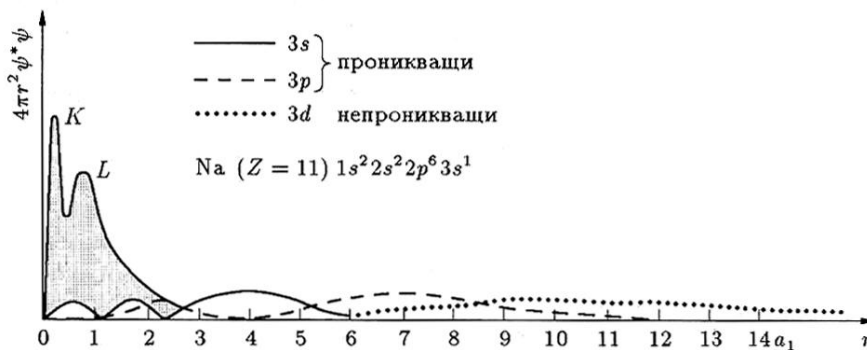
От фигурата се вижда, че с намаляване на момента на импулса L проникването се увеличава, а с това се увеличава и ефективният заряд $\tilde{Z}$ от 1 до Z . С други думи, ефективният заряд $\tilde{Z}$ се оказва зависим от l , т.е. $\tilde{Z} = \tilde{Z}_l$. Следователно съгласно (12.67) и потенциалната енергия на електрона за проникващата орбита зависи от орбиталното число l :

$$E_{p_l}(r) = -\frac{k_0 \tilde{Z}_l e^2}{r}. \quad (12.70)$$

С намаляване на l потенциалната енергия става все по-отрицателна. В рамките на тази концепция пълната енергия също зависи от l и вместо $E_n = -Z^2 \mathbb{R} / n^2$ за кулоново поле приема вида

$$E_{n,l} = -\tilde{Z}_l^2 \frac{\mathbb{R}}{n^2}. \quad (12.71)$$

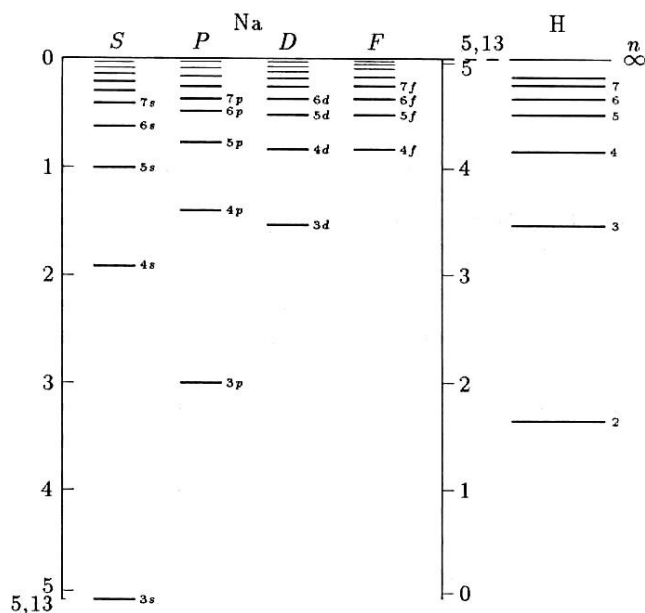
Действителното разпределение на електронните облаци ρ_{3l} ($l=0,1,2$) на валентния електрон, както и на вътрешните електрони на атома (фиг. 12-8), оправдава използването на понятията проникващи и непроникващи орбити за обяснение на спектъра на енергията. Те илюстрират действителните проникващи и непроникващи радиални разпределения $\rho_{nl}(r)$ на плътността на съответните състояния на валентния електрон в радиалното разпределение на плътността на заряда на вът-



Фиг. 12-8. Електронен облак на вътрешните електрони (заштрихованата област) и на външния електрон в състояния $3s$, $3p$ и $3d$ на атома на Na; електронните облаци $3s$ и $3p$ са проникващи, а $3d$ е непроникващ облак.

решните електрони. Или с други думи, нагледната класическа представа за проникващи и непроникващи орбити отразява съществуването на проникващи и непроникващи електронни облаци.

На фиг. 12-9 са показани енергетичните нива на атома на Na. За със-



Фиг. 12-9. Диаграма на енергетичните нива на атома на Na – при непроникващи електронни облаци те съвпадат с енергетичните нива на атома на H, а при проникващи се сменя аномалното израждане по l .

стояния $3d, 4d, 5d, 4f, 5f$ и т.н. те съвпадат с енергетичните нива на H-атома. Това са състояния с непроникващи облаци. При проникващи електронни облаци (например на състоянията $3s$ и $3p$) ролята на екранировка на вътрешната обвивка за снемане на израждането по l е очевидна – тогава $E_{3s} \neq E_{3p}$ (срв. с $E_{4s} = E_{4p}$).

РЕЗЮМЕ

Хамилтонианът на две частици, взаимодействащи си с централни сили, има следния вид:

$$\hat{H} = \hat{E}_{k_r} + \frac{\hat{L}^2}{2m_0 r^2} + E_p(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\Delta_{\theta, \varphi}}{r^2} + E_p(r)$$

Уравнението на Шрьодингер $\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$ за такъв хамилтониан позволява да се получи точно решение за ъгловата част на вълновата функция даже и когато експлицитният вид $E_p(r)$ не е известен:

$$\psi(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

Във всяко ЦСП се наблюдава $(2l+1)$ -кратно израждане по m , което се нарича нормално. На стойността L на момента на импулса съответстват $2l+1$ вълнови функции с различна зависимост от полярния ъгъл φ . Физически това израждане означава, че при фиксиран момент на импулса (фиксирано орбитално число l) са възможни $2l+1$ проекции върху оста Z , т.е. $2l+1$ различни ориентации на момента на импулса.

Движението на частица с маса m_0 в ЦСП по сфера с радиус $r = r_0 = \text{const}$ се нарича квантов ротатор. Енергетичните нива на квантовия ротатор са нееквидистантни и се определят от орбиталното квантово число l :

$$E_l = \frac{L^2}{2m_0 r_0^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r_0^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}.$$

При движение на електрон с маса m_e в кулоновото поле на ядро с маса M и заряд Ze от решението на уравнението на Шрьодингер получаваме вълновите функции и енергетичните нива:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$E_n = -\frac{Z^2 \tilde{m} k_0^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{Z^2 R_{\tilde{m}}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

При дадено n на всяко l съответства своя собствена вълнова функция. Следователно на собствената стойност E_n на енергията съответстват n различни вълнови функции. Във всяко кулоново поле се наблюдава n -кратно израждане по орбиталното квантово число l . То се нарича случайно или аномално. Физически това израждане изразява независимостта на енергията на електрона от момента на импулса L .

Според правилата за подбор позволени са преходите, за които орбиталното квантово число се променя с единица, т.е. $\Delta l = \pm 1$. Спектралните линии от дадена серия на атома на Н се образуват при преход на електрона към дадено фиксирано ниво. Най-ниската честота от дадена серия се нарича резонансна честота, а най-високата – гранична честота.

Разпределението на плътността на вероятността $\rho_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ на електрона на атома се нарича електронен облак.

Във водородоподобните атоми външният електрон се движи в полето на ядрото и на вътрешните електрони. При проникващ електронен облак на външния електрон в облака на вътрешните случайното израждане по l се сменя. За състоянията с непроникващ облак вътрешният електрон има енергията на съответното състояние на водородния атом.

ВЪПРОСИ

1. От кои квантови числа зависи енергията на ротатора?
2. Какво израждане се наблюдава в централносиметрично поле?
3. Какво израждане се наблюдава в кулоново поле?
4. Какъв е физичният смисъл на нормалното и на аномалното израждане?
5. Кои квантови числа определят състоянието на частица в кулоново поле?
6. Кои са собствените вълнови функции на квантовия ротатор?
7. Какви стойности могат да приемат квантовите числа n , l , m и кои величини определят те?
8. С кои квантови числа се описва състоянието на водородния атом?
9. Какво е орбитала? Какво е електронен облак?
10. Кое състояние е основно?
11. С какво се характеризира основното състояние на атома на Н?
12. При какъв радиус плътността на вероятността на основното състояние приема максимална стойност?
13. Кои йони са водородоподобни?
14. Каква е разликата между водородоподобните йони и атоми?
15. Какво представляват проникващите и непроникващите орбити?
16. Кога енергетичните нива на водородоподобните атоми съвпадат с нивата на водорода?
17. По какво си приличат и по какво се различават спектрите на водорода и на водородоподобните атоми?

ЗАДАЧИ

1. Намерете ъгловите вълнови функции $\psi(\theta, \varphi)$ на заряда на електрона в централносиметрично поле за състояния с $l=0$ и $l=1$, т.е. $\psi_{00}(\theta, \varphi)$, $\psi_{10}(\theta, \varphi)$, $\psi_{11}(\theta, \varphi)$, $\psi_{1-1}(\theta, \varphi)$, като знаете

$$P_l^{|m|}(\xi) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (\xi^2 - 1)^l, \quad \xi = \cos \theta.$$

2. За електрона на Н-атома получите радиалната вълнова функция $R_{10}(r)$, орбиталата ψ_{100} и радиалното разпределение на заряда $\rho(r)$, като знаете

$$R_{nl}(r) = A_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n_r}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right),$$

$$L_{n_r}^{2l+1}(\xi) = \frac{1}{n_r!} \xi^{-(2l+1)} e^{\xi} \frac{d^{n_r}}{d\xi^{n_r}} (\xi^{2l+1+n_r} e^{-\xi}), \quad n_r = n - l - 1.$$

3. За основното състояние на водородния атом ($n=1, l=0, m=0$),

което се описва с вълновата функция $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$,

намерете средното разстояние на електрона от ядрото и разстоянието на максималната плътност на облака на ядрото.

4. Електронът в кулоново поле на протон е в състояние, което се описва с вълнова функция

$$\varphi(r) = \frac{1}{6} [4\psi_{100}(r) + 3\psi_{211}(r) - \psi_{210}(r) + \sqrt{10}\psi_{21-1}(r)].$$

Какви са очакваните и средните стойности на: а) енергията E ; б) квадрата на орбиталния момент L^2 ; в) проекцията на орбиталния момент L_z .

5. За електрона в атома на Н в състояние с $n=3$ определете:
- кратността на израждането;
 - броя на възлите на вълновата функция;
 - енергията на състоянието (също и за електрона на He^+);
 - дължините на вълните на възможните излъчвателни преходи.
6. Определете енергията на йонизация на йоните He^+ и Li^{++} .
7. За атома на Н намерете най-вероятното разстояние на електрона от ядрото в състояние $2s$.