

3.11. Состояния атома водорода.

3.11.1. Вырождение уровней энергии.

Стационарные состояния электрона в атоме водорода описываются волновыми функциями (3.10.26):

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.11.1)$$

Соответствующие энергии электрона в атоме равны:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (3.11.2)$$

где главное квантовое число $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Важно, что энергия определяется главным квантовым числом n . Но при данном n электрон может иметь различные орбитальные квантовые числа:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

(их буквенные обозначения s, p, d, f, g, \dots , соответственно).

Энергия зависит от главного квантового числа, а от орбитального квантового числа l не зависит. Соответствующие волновые функции, и в частности радиальная функция, зависят от обоих чисел n и l . И так, радиальные волновые функции различны при одном n и разных числах l , а энергия при этом одинакова. Таким образом, имеем дело с *вырождением состояний*. Это специального типа вырождение в кулоновском поле называется “случайным вырождением”.

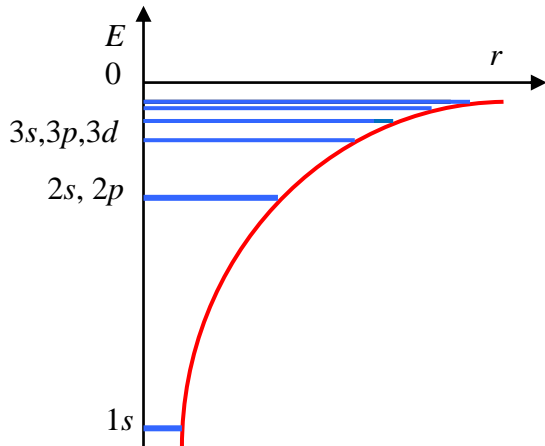


Рис. 11.1.

Примечание 1. Вырождение всегда связано с некоторой симметрией в пространстве и времени. В.А. Фок (*Владимир Александрович Фок, 1898–1974, советский физик-теоретик, работал в Ленинградском университете, Физико-техническом институте, государственном оптическом институте*) показал, что для атома водорода симметрия связана с определенным преобразованием в 4-х мерном пространстве-времени.

Какова кратность вырождения? Каждому значению главного квантового числа n соответствует $(n-1)$ значение орбитального квантового числа l , а каждому $l - (2l+1)$ значение магнитного квантового числа m . Полное вырождение уровня с энергией E_n , или его кратность, получается равной:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (3.11.3)$$

Заметим, что здесь еще не учитываются спинные состояния электрона.

3.11.2. Низшие состояния атома водорода.

Рассмотрим низшие состояния атома водорода.

1). *Главное квантовое число $n = 1$. 1s состояние:* $n = 1, l = 0, m = 0$. Энергия состояния определяется (3.10.22):

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13.606 \text{ эВ} = -1 \text{ Рид} = -0.5 \text{ а.е.} \quad (3.11.4)$$

Полином Лагерра равен исходя из соотношения (3.10.30):

$$L_1^1 = \frac{d}{d\rho} \left(e^\rho \frac{d}{d\rho} \rho e^{-\rho} \right) = -1.$$

Тогда радиальная волновая функция записывается:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (3.11.5)$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$. И поскольку угловая часть волновой функции равна: $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, получаем полную волновую функцию $1s$ состояния в виде:

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (3.11.6)$$

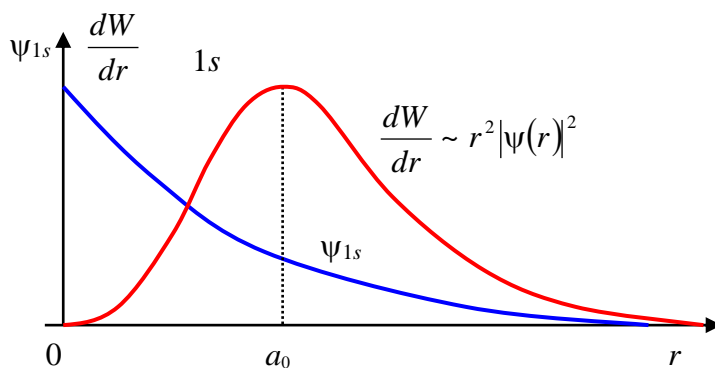


Рис. 11.2.

На рис. 11.2 изображена волновая функция в зависимости от расстояния

от ядра (синяя кривая) и плотность вероятности обнаружить частицу на расстоянии r : $\frac{dW}{dr} \sim r^2|\psi|^2$ (красная кривая). Максимум плотности вероятности приходится на расстояние, равное радиусу Бора a_0 .

2). *Главное квантовое число $n = 2$* . Энергия этого состояния равна:

$$E_2 = -\frac{me^4}{8\hbar^2} = -3.401 \text{ эВ} = 0.25 \text{ Рид} = 0.125 a.e. \quad (3.11.7)$$

А). *2s состояние*: $n = 2, l = 0, m = 0$.

Полная волновая функция $2s$ состояния определяется:

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (3.11.8)$$

Отметим, что волновая функция $2s$ состояния проходит через нуль – появляется “узел” (см рис. 11.3, синяя кривая). Именно изменение знака волновой функции обеспечивает ортогональность этой волновой функции к волновой функции $1s$ состояния. Максимум в плотности вероятности смещается в сторону больших значений радиуса (красная кривая на рис. 11.3).

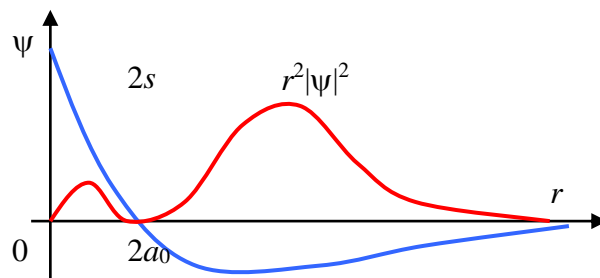


Рис. 11.3.

Б). *2p состояние*: $n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$.

Три различные волновые функции описывают состояния с различными проекциями момента импульса:

$$\begin{aligned} \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ \psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi} \end{aligned} \quad (3.11.9)$$

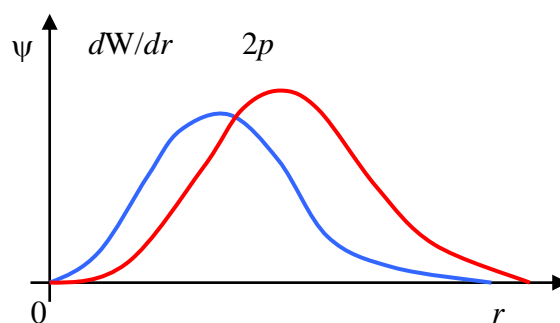


Рис. 11.4.

Волновая функция $2p$ состояния не имеет узлов. Ее ортогональность к волновым функциям $1s$ и $2s$ состояний обеспечивается ортогональностью угловых частей функции. Поведение радиальной части волновой функции и плотности вероятности показано на рис. 11.4.

3). *Главное квантовое число $n = 3$* . Энергия этого состояния равна:

$$E_3 = -\frac{me^4}{18\hbar^2} = -1.51 \text{ эВ} \quad (3.11.10)$$

Для простоты приведем здесь только радиальные волновые функции для трех возможных значений орбитального числа. Радиальные волновые функции состояний с одинаковыми главными квантовыми

числами n и моментами импульса l одинаковы для всех состояний с разными проекциями момента импульса m .

А). **3s состояние:** $n = 3, l = 0, m = 0$. Радиальная волновая функция имеет вид:

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a_0^3} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (3.11.11)$$

Волновая функция имеет два узла, а ее основной максимум еще дальше отстоит от центра ядра. На рис. 11.5 синяя кривая показывает поведение радиальной функции, а красная кривая дает распределение плотности вероятности нахождения частицы в зависимости от расстояния от ядра. Эта функция ортогональна к волновым функциям $1s$ и $2s$ состояний.

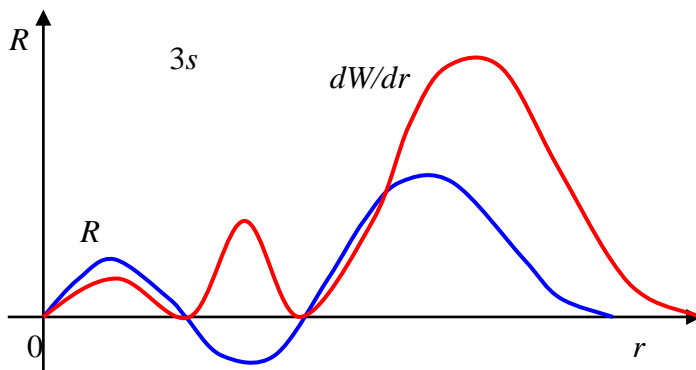


Рис. 11.5.

Б). **3p состояние:** $n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1$. Радиальная волновая функция $3p$ состояния один раз меняет знак (одна узловая точка) и имеет вид:

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0} \right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (3.11.12)$$

Полная волновая функция получается умножением на угловые части p состояния (см раздел 3.9.3).

В) **3d состояние:** $n = 3, l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$. Радиальная волновая функция $3d$ состояния не имеет нулей:

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (3.11.13)$$

Схема уровней атома водорода качественно изображена ниже на рис. 11.6. Уровни вырождены по орбитальному и магнитному квантовым числам в соответствии с формулой (3.11.3). Поскольку это особенность чистого кулоновского поля, то для атомов с числом электронов больше одного потенциальное поле, в котором движутся электроны, искажается и отличается от чисто кулоновского поля благодаря межэлектронному взаимодействию. При этом нарушается условие для “случайного вырождения”, и энергия

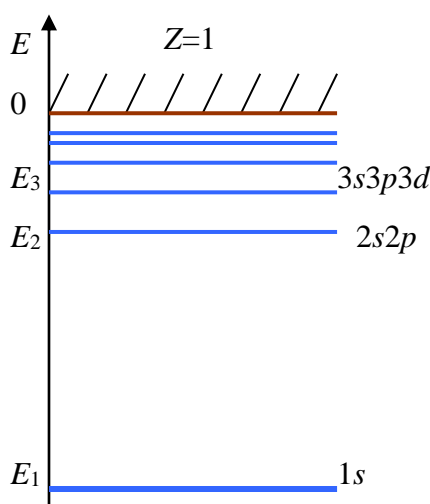


Рис. 11.6.

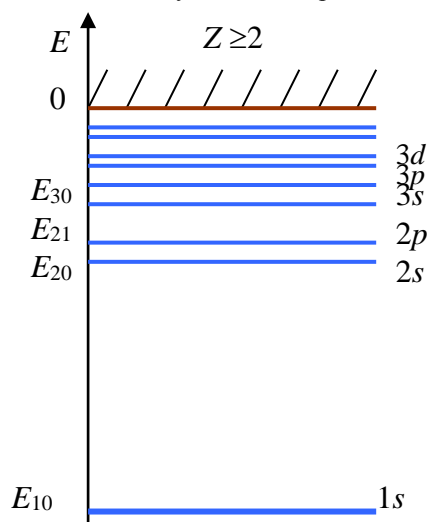


Рис. 11.7.

состояния становится зависимой от главного n и орбитального l квантовых чисел. Уровни энергии при

одинаковом главном квантовом числом n расщепляются на подуровни, характеризуемые n и l : E_{nl} . Примерная схема уровней для атомов с зарядом ядра $Z > 1$ и числом электронов больше одного изображена на рис. 11.7.

Следует отметить, что с появлением дополнительных электронов в атоме поле, создаваемое всеми электронами и ядром и в котором движется каждый электрон, отличается от чисто кулоновского поля и лишь приближенно сохраняет центральную симметрию.