

7. Энергетический спектр атома водорода

Законы движения частицы в квантовой физике принципиально отличаются от классических законов движения Ньютона. Квантовое движение частицы носит волновой характер и не может описываться с помощью таких понятий как траектория, скорость и т.д. В нерелятивистской квантовой механике основной характеристикой частицы является комплексная волновая функция $\Psi(\vec{r}, t)$, содержащая всю информацию о движении частицы и подчиняющаяся условию нормировки

$$\int_V \Psi \Psi^* dV = \int_V |\Psi|^2 dV = 1,$$

где Ψ^* - функция, комплексно сопряженная Ψ (операция комплексного сопряжения заключается в замене мнимой единицы $i = \sqrt{-1}$ на $-i$), и V – объем области, в которой движется частица.

Квадрат модуля волновой функции определяет вероятность dP нахождения частицы в произвольной бесконечно малой области пространства с координатами $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$ согласно формуле

$$dP(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz,$$

а условие нормировки волновой функции соответствует тому, что вероятность нахождения частицы в области объемом V равна 1. Таким образом, $|\Psi|^2$ есть плотность вероятности нахождения частицы в определенном элементе пространства.

В произвольный момент времени вероятность нахождения движущейся частицы отлична от нуля для всей совокупности элементов конечной области пространства объема V . В классической физике движущаяся частица в любой момент времени t с вероятностью, равной 1, находится только в одной определенной точке пространства, задаваемой её радиус-вектором $\vec{r}(t)$. **Делокализация частицы в пространстве** определяет волновой характер ее движения и вероятностное описание её динамических характеристик.

Состояние частицы с постоянной энергией E называется **стационарным** и описывается волновой функцией следующего вида

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i \frac{Et}{\hbar}},$$

где координатная компонента $\varphi(\vec{r})$ волновой функции удовлетворяет **стационарному уравнению Шредингера**

$$E\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) + U\varphi.$$

Здесь m – масса частицы и U – классическая потенциальная энергия частицы, являющаяся функцией координат x, y и z .

Стационарные состояния возможны только для замкнутых систем. Простейшее стационарное состояние частицы соответствует её свободному движению в пустом пространстве, которое описывается волновой функцией

$$\psi(\vec{r}, t) = Ce^{-i\frac{Et}{\hbar} + i\frac{\vec{p}\vec{r}}{\hbar}}$$

Здесь C – комплексная постоянная, E – кинетическая энергия частицы, \vec{p} – импульс частицы и $\vec{p}\vec{r} = p_x x + p_y y + p_z z$ – скалярное произведение векторов \vec{p} и \vec{r} .

Данная волновая функция совпадает с плоской монохроматической волной, имеющей комплексную амплитуду C , частоту $\omega = E/\hbar$ и волновой вектор \vec{k} , и называется **волной де Бройля**. Волна де Бройля наглядным образом показывает волновой характер движения частицы в квантовой механике.

В задачах рассматриваются некоторые свойства стационарных состояний атома водорода, состоящего из протона и электрона, образующих замкнутую систему, а также применение законов сохранения к описанию его взаимодействия с электромагнитным излучением.

Задача №25

Записать стационарное уравнение Шредингера для атома водорода без учета кинетической энергии протона и рассмотреть особенности энергетического спектра атома водорода на основе квантовых чисел n, l и m .

Решение

Поскольку масса протона почти в 2000 раз больше массы электрона, то с хорошей точностью можно считать протон неподвижным, а электрон движущимся в некоторой области вокруг протона. В этом случае энергия атома водорода равна сумме кинетической энергии электрона и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между электроном и протоном

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, $\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная и $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ – расстояние между протоном и электроном (начало системы координат находится в точке расположения протона). Энергия магнитного поля атома здесь не учитывается. Движение электрона считается нерелятивистским.

Соответствующее стационарное уравнение Шредингера принимает вид:

$$E\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi. \quad (2)$$

Здесь m – масса только электрона, поскольку протон считается неподвижным. Решения этого уравнения при заданных граничных условиях и выполнении условия нормировки волновой функции определяют разрешенные законами квантовой механики значения энергии стационарных состояний атома водорода, т.е. его **энергетический спектр**.

Анализ уравнения (2) показывает, что при энергии $E \geq 0$ возможны только такие стационарные состояния, в которых электрон совершает **инфинитное движение**, то есть движение во всем бесконечном пространстве, причем его энергия может меняться непрерывным образом. В этом случае говорят о **непрерывном энергетическом спектре**.

В области энергии $E < 0$ возможны только такие стационарные состояния, в которых электрон совершает **финитное движение** в ограниченной области пространства и находится в связанном состоянии. В этом случае энергия может принимать только дискретные значения и поэтому говорят о **дискретном энергетическом спектре**.

Рассмотрим подробнее дискретный энергетический спектр атома водорода. Каждое стационарное состояние характеризуется тремя квантовыми числами n , l и m , которые описывают зависимость волновой функции от трех параметров сферической системы координат с центром в точке нахождения протона: r , θ , φ .

Главное квантовое число n принимает значения

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

и определяет величину энергии стационарного состояния дискретного спектра

$$E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (3)$$

Орбитальное квантовое число l принимает значения

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

и определяет квадрат орбитального момента импульса электрона

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (4)$$

относительно протона, который считается материальной точкой.

Магнитное квантовое число m принимает значения

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l-1, l$$

и определяет проекцию L_z орбитального момента импульса электрона на произвольную неподвижную ось z

$$L_z = m\hbar. \quad (5)$$

Данные квантовые числа связаны с выполнением трех законов сохранения для случая движения частицы в центральном поле, к которому относится кулоновское поле протона: закона сохранения энергии, закона сохранения момента импульса относительно неподвижной точки и закона сохранения проекции момента импульса относительно произвольной неподвижной оси. Специфика выполнения этих законов сохранения в квантовой механике заключается в том, что соответствующие величины меняются дискретным образом, т.е. квантуются.

Согласно формуле (3) энергия стационарного состояния не зависит от квантовых чисел l и m . Иными словами, стационарные состояния с различными значениями l и m при одинаковом главном квантовом числе n обладают одинаковой энергией E_n . В этом случае говорят, что энергетические уровни **вырождены**, т.е. различным квантовым движениям электрона, зависящим согласно пространственной структуре волновой функции от квантовых чисел l и m , соответствует одинаковая энергия E_n . В некотором смысле можно считать, что главное квантовое число определяет размер «электронного облака», орбитальное квантовое число – его форму, а магнитное число – его ориентацию в пространстве.

Стационарное состояние с наименьшей энергией называется основным. **Основное состояние** атома водорода, где $l = m = 0$, не вырождено и имеет энергию

$$E_1 = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} = -13,6 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Все остальные стационарные состояния с $n \geq 2$ называются **возбужденными**.

Задача №26

Определить минимальную частоту ν_{\min} электромагнитного излучения, необходимую для ионизации атома водорода в первом возбужденном состоянии с $n=2$.

Решение

Ионизация атома есть переход электрона из связанного состояния с финитным движением, где энергия $E < 0$, в состояние с инфинитным движением, т.е. в область непрерывного спектра, где его энергия $E \geq 0$. Такой переход возможен только за счет получения атомом дополнительной энергии извне. Согласно условиям задачи, эту энергию электрон получает благодаря поглощению фотона.

Минимальная энергия фотона, необходимая для перевода электрона из первого возбужденного состояния с энергией E_2 в состояние инфинитного движения с минимальной энергией 0, определяется уравнением, выражающим закон сохранения энергии для процесса поглощения фотона атомом,

$$\Delta E = 0 - E_2 = |E_2| = \frac{E_1}{4} = \varepsilon_{\text{ф. min}} = h\nu_{\text{min}}. \quad (1)$$

Отсюда получаем, что минимальная частота фотона

$$\nu_{\text{min}} = \frac{E_1}{4h} = 8,2 \cdot 10^{14} \text{ Гц}. \quad (2)$$

Ионизацию атома можно рассматривать как микроскопический одноатомный фотоэффект.

Ответ: $\nu_{\text{min}} = 8,2 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$.

Задача №27

Определить, какие из указанных переходов в атоме водорода при его взаимодействии с электромагнитным излучением запрещены законом сохранения момента импульса:

1) $4s \rightarrow 3p$, 2) $4s \rightarrow 3d$, 3) $3s \rightarrow 2p$, 4) $2p \rightarrow 1s$.

Здесь слева от стрелки стоит обозначение начального стационарного состояния атома, а справа от стрелки – конечного стационарного состояния атома, в которое он должен перейти в результате поглощения или испускания фотона необходимой энергии.

Решение

Для обозначения стационарных состояний используется следующее правило. Справа от арабского числа, равного главному квантовому числу n , ставится одна из букв латинского алфавита, определяющая величину орбитального квантового числа l ,

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ s \quad p \quad d \quad f \quad g. \quad (1)$$

Например, $1s$ – основное состояние с $n=1$ и $l=0$.

В случае замкнутой системы, состоящей из атома водорода и фотона, выполняется закон сохранения момента импульса системы относительно неподвижной точки. При этом следует учитывать, что фотон обладает собственным моментом импульса – спином $s=1$. Соответствующий квадрат собственного момента импульса фотона

$$L_{\phi}^2 = s(s+1)\hbar^2 = 2\hbar^2,$$

а его проекция на направление волнового вектора \vec{k} фотона может принимать два значения $\pm\hbar$.

Если энергия взаимодействия атома с электромагнитным полем описывается выражением

$$U = -\vec{p}\vec{\mathcal{E}},$$

где \vec{p} - электрический дипольный момент атома, индуцированный электрическим полем $\vec{\mathcal{E}}$, то применение закона сохранения момента импульса относительно неподвижной точки дает следующее **правило отбора** для переходов между стационарными состояниями с поглощением или испусканием фотона. При поглощении или испускании фотона возможны переходы между теми состояниями, для которых изменение орбитального квантового числа

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2)$$

Таким образом, переходы между вырожденными по l стационарными состояниями атома водорода зависят от l .

Отсюда получается, что переход $4s \rightarrow 3p$ ($\Delta l = +1$) разрешен, переход $4s \rightarrow 3d$ ($\Delta l = 2$) запрещен, переход $3s \rightarrow 2p$ ($\Delta l = +1$) разрешен и переход $2p \rightarrow 1s$ ($\Delta l = -1$) разрешен. Экспериментально наблюдаются только разрешенные переходы, где поглощение или испускание фотона не нарушает закон сохранения момента импульса относительно неподвижной точки.

Ответ: все переходы, исключая переход $4s \rightarrow 3d$, являются разрешенными.

В заключение отметим, что при взаимодействии фотонов с атомами в общем случае одновременно выполняются три закона сохранения: 1) закон сохранения энергии, 2) закон сохранения момента импульса и 3) закон сохранения импульса. Если обмен энергией и моментом импульса связан главным образом с изменением внутриатомного движения электрона, то передача импульса вызывает изменение поступательного движения атома как целого.