

2.1. Основные понятия

Как известно, атом – наименьшая составная часть вещества, в которой сохраняется индивидуальность химического элемента. Сам химический элемент – это совокупность атомов одного сорта. Взаимодействие между атомами при наличии достаточно сильной связи может приводить к образованию молекул. Каждый атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Таким образом, ядро атома окружено облаком электронов, образующих электронные оболочки. Размеры атома определяются размерами его электронной оболочки, строго говоря, не имеющей определенной границы. В нормальном состоянии атомы электрически нейтральны. Но существуют условия, при которых атом может потерять или присоединить дополнительные электроны, превращаясь соответственно в положительный или отрицательный ион. Строение электронных оболочек атома определяется электромагнитными взаимодействиями электронов оболочки с ядром и между собой. Электромагнитное взаимодействие в веществе на порядки превышает гравитационное взаимодействие, поэтому все силы, действующие между частицами и приводящие к образованию атомов, молекул, жидкого и твердого состояния вещества, имеют только электромагнитное происхождение.

Попытки перенести в атомную физику понятия и законы физики макроскопических тел показали неприменимость многих понятий классической физики в физике микромира. Это можно проиллюстрировать на примере системы, состоящей из двух частиц – протона и электрона (атом водорода). В процессе движения между электроном и протоном существует электромагнитное взаимодействие. Классическое решение задачи приводит к планетарной модели атома, согласно которой электрон вокруг ядра движется по круговой или эллиптической орбите. Но согласно классической электродинамике вращающийся вокруг ядра электрон должен непрерывно излучать электромагнитные волны и при этом непрерывно терять энергию. В результате через некоторое время электрон должен упасть на ядро. Опыт не подтверждает этот теоретический результат. Решение той же задачи с использованием уравнения Шредингера приводит к результату, полностью соответствующему опыту.

Так как процесс решения реальных задач с использованием уравнения Шредингера – очень непростая с математической точки зрения процедура, то в квантовой механике определенные математические действия символически отображаются в виде операторов. С некоторыми из них мы познакомились ранее. Тогда на языке операторов любую сложную математическую задачу можно достаточно просто формализовать, проще проследить за отдельными этапами ее решения, легче сделать определенные физические выводы.

2.2. Оператор момента импульса

Физические особенности атомов, молекул, твердых тел хорошо объясняются особенностями строения электронной оболочки отдельных атомов. Атомные электроны, образующие электронную оболочку, непрерывно находятся в движении вокруг ядра. Движение это криволинейное, и его важнейшей динамической характеристикой является момент импульса \vec{L} . Момент импульса в квантовой теории играет значительно более важную роль, чем в классической физике, поскольку в микромире существует деление частиц на фермионы и бозоны, коллективное поведение которых существенно различается между собой. Кроме того, с формальной точки зрения поля с различными спиновыми квантовыми числами s представляются различными математическими объектами: так, частицам, у которых $s = 0$, соответствует скалярная волновая функция, частицам, у которых $s = 1/2$, соответствует спинорная волновая функция, а частицам, у которых $s = 1$, соответствует векторная волновая функция.

В классической механике момент импульса электрона в принципе может быть определен совершенно точно, так как никаких ограничений на точность определения координаты и импульса там не накладывается:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (2.2.1)$$

В квантовой механике на одновременное определение r и p соотношениями неопределенностей накладывается определенное ограничение, а именно

$$\Delta r \Delta p > \hbar. \quad (2.2.2)$$

Поэтому точное определение момента импульса, например, путем задания трех его проекций, в квантовой механике не имеет физического смысла. Тем не менее, исходя из определения момента импульса, выражение для оператора момента импульса составить можно:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = (y p_z - z p_y) \hat{i} + (z p_x - x p_z) \hat{j} + (x p_y - y p_x) \hat{k}, \quad (2.2.3)$$

где

$$\hat{p} = p = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}; \quad \hat{p}_x = -i\eta \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\eta \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\eta \frac{\partial}{\partial z};$$

$$y \hat{p}_z - z \hat{p}_y = \hat{L}_x, \quad z \hat{p}_x - x \hat{p}_z = \hat{L}_y, \quad x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = \hat{L}_z. \quad (2.2.4)$$

Используя результаты (2.2.3) и (2.2.4), составим разность произведений разноименных проекций моментов импульса на координатные оси. После некоторых математических преобразований получаем следующий результат:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= i\eta \hat{L}_z \\ \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x &= -i\eta \hat{L}_y \\ \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y &= -i\eta \hat{L}_x \end{aligned} \right\}. \quad (2.2.5)$$

Предположим, что оператор момента импульса \hat{L} имеет собственное значение. Тогда

$$\hat{L} = \hat{L}_x \hat{i} + \hat{L}_y \hat{j} + \hat{L}_z \hat{k}, \quad \hat{L}_x \psi = L_x \psi, \quad \hat{L}_y \psi = L_y \psi, \quad \hat{L}_z \psi = L_z \psi.$$

Операторы (5) умножим справа на волновые функции:

$$\hat{L}_x (\hat{L}_y \psi) - \hat{L}_y (\hat{L}_x \psi) = i\eta \hat{L}_z \psi. \quad (2.2.6)$$

Но $\hat{L}_x (\hat{L}_y \psi) = \hat{L}_x (L_y \psi) = \hat{L}_y (\hat{L}_x \psi) = L_y L_x \psi$.

Аналогично имеем:

$$\hat{L}_y (\hat{L}_x \psi) = \hat{L}_y (L_x \psi) = L_x (\hat{L}_y \psi) = L_x L_y \psi.$$

Найденные значения подставим в (2.2.6):

$$i\eta L_z \psi = (L_y L_x - L_x L_y) \psi = 0, \quad L_z = 0.$$

Аналогично доказывается, что

$$L_x = L_y = 0.$$

Таким образом, собственные значения проекций оператора момента импульса равны нулю, значит, и собственное значение оператора момента импульса также равно нулю. Физически это означает, что в отсутствие действия внешнего поля оператор \hat{L} в пространстве не определен, вектор \hat{L} в пространстве в процессе движения может иметь любое, произвольное направление. Это эквивалентно тому, что у него нет собственного значения. Однако в определенные моменты времени его проекции на координатные оси все-таки существуют.

Движение электрона в атоме вокруг ядра происходит по криволинейной траектории. Поэтому для описания движения электрона в пространстве, естественно, следует использовать сферическую систему координат (рис. 2.2.1).

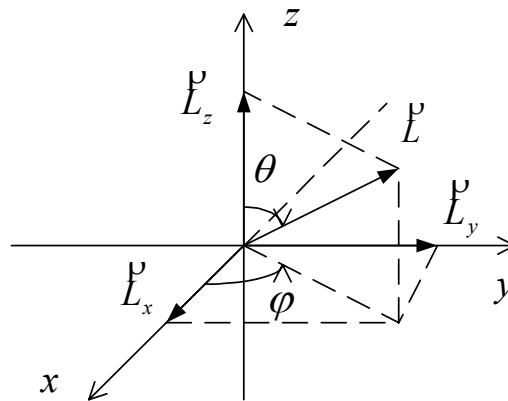


Рис. 2.2.1. Сферическая система координат

Запишем операторы проекций импульсов в сферической системе координат:

$$\hat{L}_x = i\eta \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_y = i\eta \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i\eta \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Из уравнения (2.2.1) следует, что величина вектора момента импульса \vec{L} зависит от выбора начала отсчета \vec{P} . В то же время проекции операторов моментов импульса $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ на соответствующие координатные оси не зависят от выбора начала отсчета и поэтому направления координатных осей для них может быть выбрано произвольно.

Так как собственное значение оператора момента импульса \vec{L} в принципе определить невозможно, это означает, что одновременное определение трех и даже двух значений проекций моментов импульса невозможно. Однако любое собственное значение хотя бы одной проекции оператора все-таки определить возможно.

Расчет показывает, что оператор квадрата момента импульса

$$\hat{L}^2 = -\eta^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right).$$

Тогда

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi, \quad L^2 = \eta^2 \lambda(\lambda+1), \quad (2.2.7)$$

где ℓ – так называемое орбитальное квантовое число, $\ell = 0, 1, 2, \dots$. Иными словами, несмотря на то, что направление вектора \hat{L} в пространстве не определено, а потому

$$\hat{L} \psi \neq L \psi,$$

собственное значение оператора \hat{L}^2 все-таки определить можно.

Из всех операторов проекций момента импульса на координатные оси X, Y, Z наиболее простое выражение имеет оператор проекции на ось OZ . Определим собственное значение проекции \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi, \quad -i \eta \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi. \quad (2.2.8)$$

Отсюда после разделения переменных и последующего интегрирования получаем:

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{i}{\eta} L_z \varphi} = \psi_0 e^{i \left(\frac{L_z}{\eta} (\varphi - 2\pi) + 2\pi m \right)}$$

или

$$\frac{L_z}{\eta} (\varphi - 2\pi) + 2\pi m = \frac{L_z}{\eta} \varphi.$$

Тогда после сокращения на величину $(L_z \varphi)/\hbar$ получаем

$$\frac{L_z}{\eta} (\varphi - 2\pi) + 2\pi m = \frac{L_z}{\eta} \varphi. \quad (2.2.9)$$

Отсюда

$$L_z = \eta m,$$

где m – магнитное квантовое число, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, ℓ – орбитальное квантовое число.

Итак, в отсутствие внешних полей направление оси OZ в пространстве никак не определено. Наличие внешнего магнитного поля позволяет однозначно определить направление оси OZ в пространстве. В этом случае принято, что координатная ось OZ направлена вдоль вектора внешнего магнитного поля.

В качестве примера вычислим кинетическую энергию электрона, вращающегося вокруг ядра атома

$$\varepsilon_{\text{квр}} = \frac{I\omega^2}{2}, \quad (2.2.10)$$

где I – момент инерции электрона, ω – угловая скорость вращения. Угловую скорость выразим через момент импульса

$$\omega = \frac{L}{I}. \quad (2.2.11)$$

Тогда после подстановки в (2.2.11) и (2.2.10) значения L из (2.2.7) получаем

$$\varepsilon_{\text{квр}} = \frac{\eta^2}{2I} \lambda(\lambda+1). \quad (2.2.12)$$

Из (2.2.12) следует, что кинетическая энергия вращательного движения электрона вокруг ядра атома – всегда дискретная величина, она не может принимать любые непрерывные значения. Опыт подтверждает этот результат.

2.3. Атом водорода

Точное аналитическое решение допускают лишь немногие задачи квантовой механики. К ним относится задача об атоме водорода. На примере атома водорода можно в общих чертах понять методы решения подобных задач для многоэлектронных атомов. В этом состоит большая познавательная ценность такого анализа.

Атом водорода – простейший из атомов вещества, он состоит из ядра (протон) и вращающегося вокруг него электрона. Считаем, что центр инерции атома совпадает с центром инерции ядра. Это допущение достаточно обосновано, так как масса ядра значительно больше массы электрона.

Движение электрона происходит вокруг силового центра в поле кулоновских сил. Поле таких сил обладает сферической симметрией.

В квантовой механике понятие траектории отсутствует. С помощью волновой функции можно определить лишь вероятность положения электрона в атоме и тем самым составить представление о характере его движения.

Электрическое поле протона, в котором находится электрон, определяет потенциальную энергию электрона

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} < 0. \quad (2.3.1)$$

Запишем стационарное уравнение Шредингера в сферической системе координат:

$$\Delta \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (\varepsilon - U) \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (2.3.2)$$

где Δ – оператор Лапласа; ε – собственная энергия оператора Гамильтона (полная энергия электрона в атоме).

Оператор Лапласа в сферической системе координат имеет вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right).$$

Отсюда следует, что его можно представить в виде двух слагаемых, одно из которых зависит только от координаты r , а другое – от углов θ и φ :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} (\Delta_r + \Delta_{\theta, \varphi}), \quad (2.3.3)$$

где

$$\Delta_r = \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, \quad \Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Тогда уравнение (2.3.2) можно записать по-иному:

$$\frac{1}{r^2} (\Delta_r + \Delta_{\theta, \varphi}) \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (\varepsilon - U) \psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (2.3.4)$$

Для решения уравнения (2.3.4) применим метод разделения переменных Фурье, согласно которому волновую функцию $\psi(r, \theta, \varphi)$ можно представить в виде произведения двух волновых функций, причем каждая из них зависит либо от координаты r , либо от углов θ и φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r) \psi(\theta, \varphi). \quad (2.3.5)$$

Заметим, что применение метода Фурье в нашем случае возможно потому, что потенциальная энергия электрона не зависит от времени.

Подставим значение $\psi(r, \theta, \varphi)$ из (2.3.5) в уравнение (2.3.4):

$$\psi(\theta, \varphi) \Delta_r \psi(r) + \psi(r) \Delta_{\theta, \varphi} \psi(\theta, \varphi) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 (\varepsilon - U) \psi(r) \psi(\theta, \varphi) = 0.$$

Каждое из слагаемых полученного уравнения разделим на волновую функцию (2.3.5):

$$\frac{\Delta_r \psi(r)}{\psi(r)} + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 (\varepsilon - U) + \frac{\Delta_{\theta, \varphi} \psi(\theta, \varphi)}{\psi(\theta, \varphi)} = 0.$$

В полученном уравнении два первых слагаемых зависят только от координаты r , а одно слагаемое – только от углов θ и φ , следовательно, их можно разбить, записав

$$\frac{\Delta_r \psi(r)}{\psi(r)} + \frac{2m_e}{\eta^2} r^2 (\varepsilon - U) = -\frac{\Delta_{\theta, \varphi} \Psi(\theta, \varphi)}{\Psi(\theta, \varphi)} = \lambda. \quad (2.3.6)$$

Уравнения (2.3.6) корректно, если каждое из них равно одной и той же постоянной величине λ , эта величина будет определена в дальнейшем. Таким образом, уравнение (2.3.6) представляет собой два взаимосвязанных дифференциальных уравнения с коэффициентом связи λ .

Рассмотрим первоначально угловую часть уравнения Шредингера

$$\Delta_{\theta, \varphi} \Psi(\theta, \varphi) + \lambda \Psi(\theta, \varphi) = 0. \quad (2.3.7)$$

Как следует из (2.3.3),

$$\sin^2 \theta \cdot \Delta_{\theta, \varphi} = \Delta_{\theta} + \Delta_{\varphi}.$$

Уравнение (2.3.7) умножим на $\sin^2 \theta$:

$$\sin^2 \theta \Delta_{\theta, \varphi} \Psi(\theta, \varphi) + \lambda \sin^2 \theta \Psi(\theta, \varphi) = 0.$$

Но так как $\Psi(\theta, \varphi) = \psi(\theta) \psi(\varphi)$, то

$$(\Delta_{\theta} + \Delta_{\varphi}) \psi(\theta) \psi(\varphi) + \lambda \sin^2 \theta \psi(\theta) \psi(\varphi) = 0.$$

Из полученного уравнения видно, что и в этом случае переменные разделяются:

$$\frac{\Delta_{\theta} \psi(\theta)}{\psi(\theta)} + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{\Delta_{\varphi} \psi(\varphi)}{\psi(\varphi)} = m^2,$$

где $m = \text{const}$. В результате имеем

$$\Delta_{\theta} \psi(\theta) + \lambda \sin^2 \theta \psi(\theta) = m^2, \quad (2.3.8)$$

$$\Delta_{\varphi} \psi(\varphi) + m^2 \psi(\varphi) = 0. \quad (2.3.9)$$

Решением уравнения (2.3.9) является волновая функция $\psi(\varphi) = \psi_0 e^{im\varphi}$, оно совпадает с решением дифференциального уравнения (2.2.8) в разделе 2.2. Поэтому постоянная m имеет ясный физический смысл – это магнитное квантовое число, следовательно, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Анализ показывает, что решение уравнения (2.3.8) возможно, если $\lambda = \lambda(\lambda+1)$, $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$

ℓ – орбитальное квантовое число.

Теперь вернемся к координатной части уравнения Шредингера. Из (2.3.6) следует, что

$$\Delta_r \psi(r) + \left(\frac{2m_e}{\eta^2} r^2 (\varepsilon - U) - \lambda \right) \psi(r) = 0$$

или в развернутом виде

$$\frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi(r)}{dr} + r^2 \left(\frac{2m_e}{\eta^2} (\varepsilon - U) - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} \right) \psi(r) = 0. \quad (2.3.10)$$

Решение уравнения (2.3.10) возможно, если полная энергия электрона квантована:

$$\varepsilon = -\frac{m_e e^4}{8 h^2 \varepsilon_0 (v + \lambda + 1)^2}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.3.11)$$

Обозначим $n = v + \ell + 1$, n – главное квантовое число, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$. Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1; \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell. \end{aligned}$$

Тогда полная энергия электрона в атоме водорода

$$\varepsilon = -\frac{m_e e^4}{8 h^2 \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (2.3.12)$$

Это энергия стационарного состояния, она всегда квантована.

Теперь определим волновые функции $\psi(r)$ и $\psi(\theta)$. Волновая функция $\psi(\varphi)$ была ранее определена в (2.3.10). Как показывает анализ, при заданном магнитном квантовом числе m регулярное решение $\psi(\theta)$ имеет следующий вид:

$$\psi(\theta) = \left(\frac{(2\lambda + 1)(\lambda - |m|)!}{2(\lambda + |m|)!} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^m \theta P_\lambda^{|m|}(\cos \theta), \quad (2.3.13)$$

где $P_\lambda^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра.

Решение для радиальной части уравнения $\psi(r)$ имеет вид:

$$\psi(r) = \left(\frac{4(n - \lambda - 1)!}{n^4 ((n + \lambda)!)^3} \right)^{\frac{1}{2}} (a_0)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^\lambda e^{-\frac{\rho}{n}} L_{n+\lambda}^{2\lambda+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right), \quad (2.3.14)$$

где $a_0 = \frac{\eta^2}{m_e e^2}$, $\rho = \frac{r}{a_0}$, $L_{n+\lambda}^{2\lambda+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right)$ – полином Лагерра.

Общее число возможных решений при $n = \text{const}$ равно

$$\sum_{\lambda=0}^{n-1} (2\lambda + 1) = n^2. \quad (2.3.15)$$

Итак, получается, что заданному значению n соответствует n^2 различных волновых функций. Другими словами говоря, полной энергии ε соответствует n^2 различных волновых функций. В подобных случаях говорят, что данное состояние вырождено с кратностью вырождения n^2 . Вырождение снимается внешним возмущением со стороны электрического или магнитного поля.

2.4. Снятие вырождения состояний в атоме водорода

Ранее в разделе 2.3 было показано, что одному и тому же главному квантовому числу n соответствуют n^2 различных состояний. Физически это означает, что в отсутствие действия внешних электрических и магнитных полей эти состояния оказываются совпадающими по энергиям, т.е. вырожденными и потому физически неразличимыми. Если же атом находится во внешнем электрическом или магнитном поле, то вырождение состояний у него снимается. Электрическое поле снимает вырождение состояний по орбитальному квантовому числу ℓ , магнитное поле – по магнитному квантовому числу m . Если же в объеме, где находится атом, одновременно существуют электрические и магнитные поля, то вырождение снимается как по орбитальным, так и по магнитным квантовым числам. Тогда каждой паре значений квантовых чисел ℓ и m будет соответствовать свое значение полной энергии, свой уровень полной энергии: уровень полной энергии расщепляется на столько уровней, сколько существует их возможных значений, т.е. на n^2 уровней. Рассмотрим более детально физическую причину снятия вырождений состояний в атоме водорода.

2.4.1. Снятие вырождения состояний по магнитному квантовому числу

Пусть атом водорода находится в магнитном поле, в частности, это поле может быть либо внешним, либо оно создается другими движущимися электронами, его величина должна быть достаточно большой, порядка 1 Тл, в противном случае эффект расщепления уровней полной энергии будет незаметен. Введем систему координат, у которой координатная ось OZ в пространстве совпадает с направлением вектора индукции магнитного поля \mathbf{B} (рис.2.4.1.1). Воспользуемся полуклассическим приближением о движении электрона. В данном случае оно приводит к правильному результату.

На рис. 2.4.1.1 положение электрона q_2 определяется радиусом-вектором \vec{r} , \vec{v} – мгновенная скорость электрона. Мысленно будем считать, что каждому мгновенному положению электрона соответствует своя траектория, вдоль которой электрон движется по круговой орбите. Мгновенное положение оси вращения такой круговой орбиты образует с осью OZ угол α . Вращающийся вокруг ядра электрон обладает моментом импульса \vec{L} и магнитным моментом $\vec{\mu}_m$. Движущийся

по воображаемой орбите электрон создает ток J , а вращающийся вокруг ядра (протона) электрон обладает моментом инерции I .

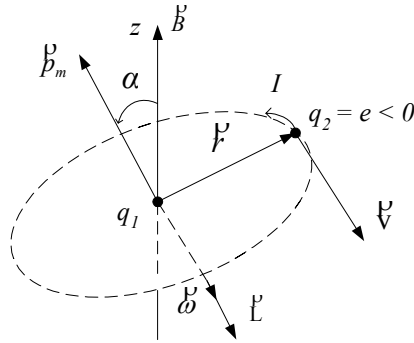


Рис. 2.4.1.1. Движение электрона по орбите в магнитном поле

По определению, магнитный момент кругового тока

$$p_m = J \cdot S = \frac{q_2}{T} \pi r^2. \quad (2.4.1.1)$$

Момент импульса вращающегося вокруг ядра электрона

$$L = I \omega = m_e r^2 \frac{2\pi}{T}, \quad (2.4.1.2)$$

где T – период обращения электрона вокруг ядра.

Запишем отношение

$$\frac{p_m}{L} = \frac{q_2}{2m_e} = g, \quad (2.4.1.3)$$

g – гиромагнитное отношение.

Из рис. 2.4.1.1 следует, что орбитальный магнитный момент и момент импульса направлены в противоположные стороны, поэтому

$$\vec{p}_m = -g\vec{L}. \quad (2.4.1.4)$$

Находясь во внешнем магнитном поле, круговой ток приобретает дополнительную энергию

$$\Delta\varepsilon = -\vec{p}_m \cdot \vec{B} = g B L \cos \alpha, \quad (2.4.1.5)$$

причем

$$L \cos \alpha = L_z = m \eta,$$

m – магнитное квантовое число. Поэтому

$$\Delta\varepsilon = g B \eta m, \quad (2.4.1.7)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \lambda$$

Таким образом, каждый уровень полной энергии расщепляется на $2l+1$ уровней (рис. 2.4.1.2).

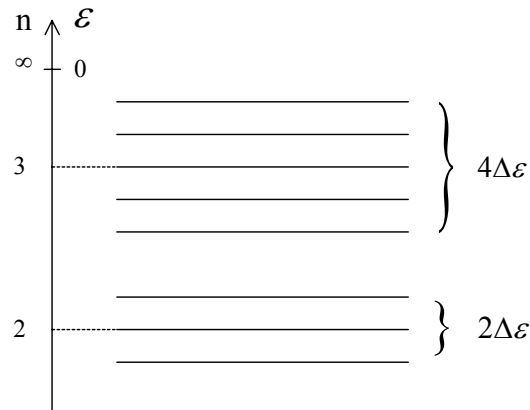


Рис. 2.4.1.2. Расщепление энергетических уровней электрона в магнитном поле

Заметим, что при такой постановке задачи на воображаемый круговой ток действует момент силы, под влиянием которого плоскость орбиты вращается с угловой скоростью прецессии $\vec{\Omega}$. Причина вращения воображаемого кругового тока в следующем. По определению, момент силы, действующий на круговой ток,

$$\vec{M} = \vec{p}_m \times \vec{B},$$

под действием этого момента силы мгновенная плоскость воображаемой орбиты вращается вокруг оси OZ с угловой скоростью прецессии

$$\vec{\Omega} = g \vec{B}.$$

Такой способ описания движения электрона по сложной незамкнутой криволинейной траектории позволяет значительно упростить анализ движения: реальное движение можно разложить на два простых движения, которые легко поддаются анализу и расчету. В основном состоянии радиус первой орбиты электрона $r = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м, период обращения по орбите $T = 1,52 \cdot 10^{-16}$ с. Кроме того, $q_2 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $g = 1,76 \cdot 10^{11}$ Кл/кг. Тогда при индукции внешнего магнитного поля $B = 10$ Тл имеем $p_m = 1,75 \cdot 10^{-13}$ А·м; $M = 1,75 \cdot 10^{-12}$ Н·м; $\Omega = 1,76 \cdot 10^{12}$ с⁻¹; $\Delta\epsilon = 0,004$ эВ.

Из рассмотренного примера следует, что вырождение состояний по магнитному квантовому числу снимается только в сильных магнитных полях. Внешними макроскопическими источниками такие поля создавать достаточно сложно. Другое дело – поле в многоэлектронных атомах. В них в центральной части атома магнитное поле создается всеми электронами электронной оболочки атома. Эти поля достаточно велики. Так, если воспользоваться результатами рассмотренного выше примера, то окажется, что индукция магнитного поля, созданного электроном атома водорода в состоянии с главным квантовым числом $n = 2$ в центре атома, $B = 3,67 \cdot 10^9$ Тл.

Сравним теперь угловую скорость орбитального движения электрона с угловой скоростью прецессии. Вычисление отношения этих угловых скоростей дает величину 23000, т.е. мгновенная угловая скорость вращения электрона на воображаемой круговой орбите будет в десятки тысяч раз больше величины угловой скорости прецессии орбиты. Поэтому при проведении расчетов плоскость орбиты электрона можно считать практически неподвижной.

2.4.2. Снятие вырождений по орбитальному квантовому числу

Рассмотрим теперь, как снимается вырождение состояний по орбитальному квантовому числу. Пусть атом находится во внешнем электрическом поле. Под действием этого поля электронная оболочка атома смещается, происходит поляризация атома: в пространстве вместо нейтрального атома возникает эффективный диполь, образованный смещенным эффективным отрицательным зарядом электронной оболочки атома q_2^* и положительно заряженным ядром (протоном) q_1 (рис. 2.4.2.1). Конечно, эта наглядная модель является приближенной, но она весьма удобна для дальнейших вычислений.

Строго говоря, подобная задача может быть решена только методами квантовой механики, и то лишь для водородоподобных атомов. Для более сложных атомов решение возможно приближенными методами. Качественный подход дает следующий результат.

Пусть атом водорода находится во внешнем электрическом поле, тогда под действием сил электрического поля в пространстве произойдет смещение более легкого электрического заряда $q_2 = e$ относительно тяжелого заряда протона на величину эффективного плеча диполя λ . В результате в объеме возникает эффективный диполь, электрический момент которого

$$\vec{p}_e = q_2^* \lambda$$

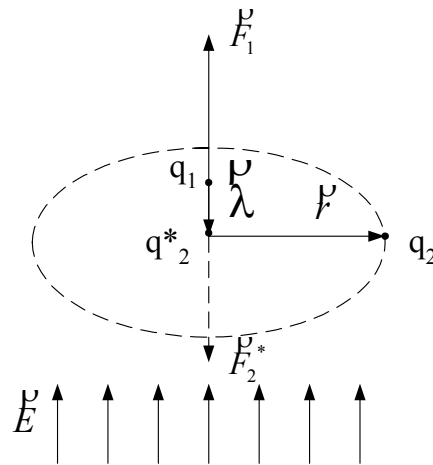


Рис. 2.4.2.1. Смещение орбиты электрона в электрическом поле

Для состояний с главными квантовыми числами $n > 1$ $p_e = \text{const} > 0$.

Возникновение эффективного диполя приводит к тому, что атом в электрическом поле приобретает дополнительную энергию

$$\Delta \varepsilon = -\hat{p}_e E.$$

С точки зрения квантовой механики причина здесь следующая. В отсутствие внешнего электрического поля полная энергия атома зависит только от величины момента импульса L и не зависит от его ориентации в пространстве. Во внешнем электрическом поле ориентации моментов импульса на ось OZ квантованы:

$$L_z = m \eta.$$

Атом приобретает дополнительную энергию, которая при этом может принимать только дискретные значения. Анализ показывает, что каждый уровень полной энергии расщепляется на несколько уровней, энергетический интервал между которыми

$$\Delta \varepsilon = A \cdot (2\lambda - (n-1) + |m|) n E, \quad (2.4.2.1)$$

Здесь A – нормирующий множитель, $A = 1, 6 \cdot 10^{-9}$ эВ·м/В; n , ℓ , m – главное, орбитальное, магнитное квантовые числа.

Расщепление уровней энергии под действием электрического поля называется эффектом Штарка.

В табл. 2.1 приводятся значения интервалов $\Delta \varepsilon$ между соседними уровнями полной энергии, вычисленные по формуле (2.4.2.1) при различных значениях квантовых чисел n , ℓ , m в электрическом поле $E = 10^7$ В/м.

n	ℓ	m	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon, \text{эВ}$
1	0	0	0	0
2	0	0	$-2A \cdot E$	-0,016
	1	0	$2A \cdot E$	0,016
	1	1	$4A \cdot E$	0,032

Таблица 2.1. Значения интервалов между соседними уровнями полной энергии

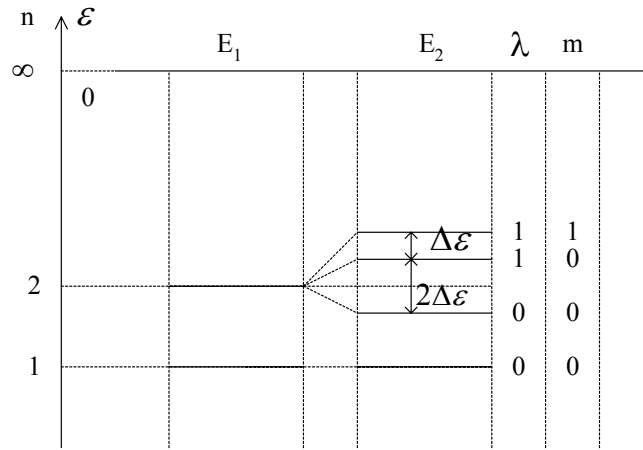


Рис. 2.4.2.2. Расщепление энергетических уровней электрона в электрическом поле

Как следует из табл. 2.1, заметное расщепление уровней полных энергий можно наблюдать лишь в сильных электрических полях. Опыт подтверждает установленный теоретически результат.

Линейный эффект Штарка характерен для атомов водорода в не слишком сильных полях и составляет тысячные доли эВ при напряженности электрического поля $E = 10^6$ В/м. На рис. 2.4.2.2 изображены уровни полных энергий электрона в атоме водорода как в отсутствие внешнего электрического поля E_1 , так в электрическом поле напряженностью E_2 для различных квантовых чисел. Уровень полной энергии, соответствующий невозбужденному состоянию атома, в электрическом поле пропадает, а вновь возникшие уровни полной энергии теперь расположены несимметрично.

Штарк-эффект наблюдается не только у атомов водорода, но и у многоэлектронных атомов, например, у атомов щелочных металлов.

2.5. Спектральные серии атома водорода

Мы теперь знаем выражение для полной энергии электрона в атоме водорода:

$$\varepsilon = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (2.5.1)$$

Из уравнения (2.5.1) следует, что полная энергия электрона в атоме всегда отрицательная. Наименьшее значение полной энергии соответствует главному квантовому числу $n = 1$. Этому квантовому числу соответствует основное, невозбужденное состояние. Все состояния с иными значениями квантовых чисел $n > 1$ являются возбужденными. В отсутствие внешних электрических и магнитных полей эти состояния являются вырожденными, поэтому различным значениям квантовых чисел ℓ и m при фиксированном значении $n = \text{const}$ соответствуют одни и те же значения полной энергии ε . Для атома водорода не существует запрещенных переходов электрона с одного уровня полной энергии на другой, поскольку каждому значению n соответствуют n^2 различных состояний с одинаковым значением полной энергии.

Заметим, что представление о вырождении уровней энергии атомов водорода, строго говоря, является лишь приближенным. На самом деле уровни энергии с одним n и различными ℓ за счет релятивистских эффектов и эффектов квантового поля слегка отличаются друг от друга. Но эти тонкие эффекты настолько малы, что ими в большинстве случаев можно пренебречь.

Отдельные состояния электрона в атоме изображают графически с помощью системы уровней полной энергии. Переход с верхнего уровня полной энергии на нижний сопровождается "высвечиванием", выделением избыточной порции энергии. А так как процесс "высвечивания" сопровождается непрерывным движением вокруг ядра электрического заряда, генерирующего электромагнитные волны, то высвобождающаяся энергия есть электромагнитная энергия, величина которой

$$\Delta\varepsilon = h\nu. \quad (2.5.2)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний напряженности электрического поля в электромагнитной волне. Величина избыточной "высвечивающейся" энергии называется квантом электромагнитного излучения.

Переход электрона с нижнего уровня полной энергии на верхний возможен только в результате поглощения электроном кванта элек-

ромагнитной энергии, соответствующего разности энергии у этих двух состояний.

Таким образом, излучение и поглощение – это взаимно обратные процессы.

На рис. 2.5.1 изображены уровни полной энергии при различных значениях квантовых чисел.

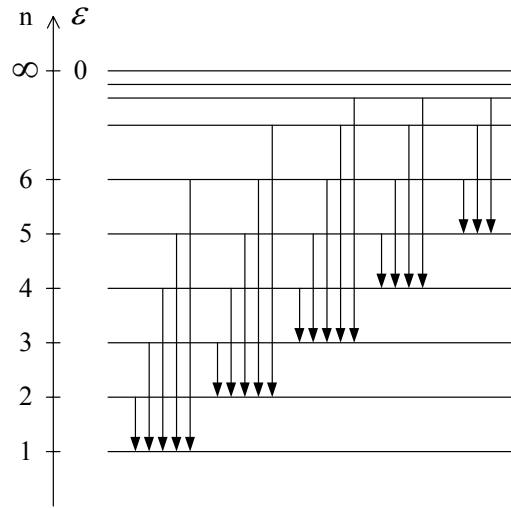


Рис. 2.5.1. Уровни энергии атома водорода

Найдем разность энергии при переходе электрона с более высокого на более низкий уровень полной энергии электрона:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 ; \quad (2.5.3)$$

после подстановки в (2.5.3) значений из (2.5.1) и (2.5.2) получаем

$$\Delta\varepsilon = \frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.5.4)$$

Обозначим $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ – спектроскопическое волновое число, тогда из (2.5.4) имеем:

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8h^3 c \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.5.5)$$

Обозначим

$$R = \frac{m_e e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}. \quad (2.5.6)$$

Величина R называется постоянной Ридберга. После этого уравнение (2.5.4) принимает достаточно простой вид:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.5.7)$$

Формула (2.5.7) называется сериальной формулой атома водорода, так как каждому значению $n_1 = \text{const}$ и различным значениям $n_2 \geq n_1 + 1$ соответствует своя спектральная серия.

Перечислим возможные спектральные серии атома водорода:

серия Лаймана – $n_1 = 1$, $n_2 \geq 2$ – ультрафиолетовая область,

серия Бальмера – $n_1 = 2$, $n_2 \geq 3$ – видимая область,

серия Пашена – $n_1 = 3$, $n_2 \geq 4$ – инфракрасная область,

серия Брэккета – $n_1 = 4$, $n_2 \geq 5$ – инфракрасная область,

серия Пфунда – $n_1 = 5$, $n_2 \geq 6$ – инфракрасная область.

Первая спектральная серия в спектре атома водорода была обнаружена в 1885 г. швейцарским физиком Бальмером задолго до создания квантовой механики. С этого началось систематическое исследование спектральных серий. Минимальная длина волны для серии Лаймана получается при $n_2 = 2$. Она равна $4/3 R$ и называется резонансной линией атома водорода. При приближении к границе серии спектральные линии сгущаются. За границей серии спектр не обрывается, а становится сплошным. Это связано с тем, что электрон отрывается от атома, он становится свободным, поэтому его энергия не квантуется. Атом превращается в ион.

2.6. Спектральные серии атомов щелочных металлов

В атомах щелочных металлов внешняя электронная оболочка содержит один валентный электрон, слабо связанный с ядром атома. Остальные $Z-1$ электронов вместе с ядром образуют остов атома, в электрическом поле которого движется валентный электрон. Заряд ядра $Ze > 0$ и заряд $(Z-1)e < 0$ электронной оболочки мысленно можно заменить одним эффективным зарядом $q^* = e > 0$. А так как распределение электронов в остовете атома не обладает сферической симметрией, то положение эффективного заряда q^* в пространстве не совпадает с положением ядра. Поэтому валентный электрон будет двигаться в результирующем электрическом поле, не обладающем сферической

симметрией. Следовательно, силу, действующую на валентный электрон, нельзя определить из закона Кулона: закон Кулона выполняется только в случае сферически симметричных полей. Таким образом, в пространстве возникает эффективный электрический диполь, образованный эффективным зарядом остова атома и валентным электроном (рис.2.6.1).

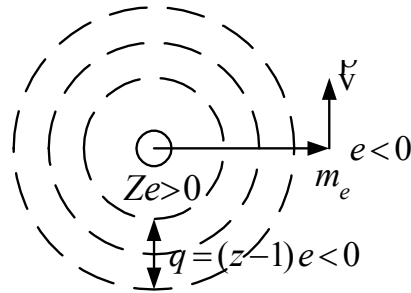


Рис. 2.6.1. Схема возникновения эффективного диполя в атоме водорода

Теперь потенциальная энергия валентного электрона отличается от потенциальной энергии электрона водородоподобного атома – атома, у которого в электронной оболочке только один электрон, а заряд ядра Ze . В результате потенциальную энергию взаимодействия валентного электрона с остовом атома можно записать в виде разложения в ряд, причем первым слагаемым будет энергия равная потенциальной энергии электрона в атоме водорода:

$$U = -\frac{eq^*}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 + \frac{U_{01}}{r} + \frac{U_{02}}{r^2} + \dots \right),$$

где q^* – эффективный заряд остова атома, $q^* = e > 0$, U_{01} , U_{02} – коэффициенты разложения потенциальной энергии в степенной ряд.

Стационарное состояние валентного электрона в электрическом поле остова атома по-прежнему характеризуется квантовыми числами n , ℓ , m , причем вырождение по квантовому числу ℓ теперь снимается. Это происходит потому, что потенциальная энергия валентного электрона отличается от кулоновской. Что же касается магнитного квантового числа m , то в отсутствие внешнего магнитного поля различные состояния по квантовому числу m являются вырожденными, т.е. различным значениям m и при одних и тех же значениях квантовых чисел n и ℓ соответствует одна и та же полная энергия.

Различные состояния электрона в атоме принято обозначать маленькими буквами латинского алфавита, причем каждой букве соответствует состояние с определенным значением орбитального квантового числа ℓ . Эти состояния приведены в табл. 2.2.

ℓ	0	1	2	3	4	5
Обозначение состояния	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Таблица 2.2. Состояния электрона в атоме

Так как при таком подходе в строении атомов щелочных металлов и атома водорода много общего, то и формула полной энергии валентного электрона должна быть подобна формуле полной энергии электрона в атоме водорода. Разница должна состоять в наличии поправки у главного квантового числа:

$$\varepsilon = -\frac{m_e e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{(n - \Delta n)^2}, \quad (2.6.1)$$

где Δn – квантовый дефект,

$$\Delta n = -\frac{1}{2} \pm \left(\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - c_1 \frac{2 m_e e^2}{\eta^2} \right) - l, \quad (2.6.2)$$

c_1 – постоянный множитель; $n > \Delta n > 0$.

Из (2) следует, что $\Delta n = \Delta n(\ell)$, поэтому теперь полная энергия валентного электрона зависит от квантовых чисел n и ℓ . Иными словами, в электрическом поле остова атома вырождение по квантовому числу ℓ снимается, а по m по-прежнему сохраняется. Объясняется это тем, что в изотропном пространстве полная энергия не зависит от m .

Теперь введем понятие спектрального термина T , определив его как

$$T = -\frac{\varepsilon}{hc}.$$

Тогда с учетом (1) получим

$$T = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \varepsilon_0^2 c} \cdot \frac{1}{(n - \Delta n)^2} = \frac{R}{(n - \Delta n)^2}, \quad (2.6.3)$$

где R – постоянная Ридберга.

Спектральный терм T – это краткая запись полной энергии валентного электрона в атоме. Так как квантовый дефект Δn зависит от орбитального квантового числа ℓ , то для краткости записи вводится следующее условное обозначение термина: $T = n \ell$. Так, например, терму $3s$ соответствуют квантовые числа $n=3$, $\ell=0$.

$$ns = \frac{R}{(n - \Delta n(s))^2}, \quad np = \frac{R}{(n - \Delta n(p))^2}, \quad nd = \frac{R}{(n - \Delta n(d))^2}.$$

Физический смысл принятых обозначений будет ясен из следующих примеров.

Если использовать понятие термина, то переходы валентного электрона из одного квантового состояния в другое, сопровождающиеся излучением кванта энергии электромагнитных волн, можно весьма просто выразить через разность термов:

$$\Delta\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = hc(T_1 - T_2), \quad (2.6.4)$$

где $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ – спектроскопическое волновое число.

Тогда

$$\tilde{\nu} = n_1 l_1 - n_2 l_2, \quad (2.6.5)$$

$$T = \frac{R}{(n - \Delta n(l))^2}. \quad (2.6.6)$$

Из курса "Электричество и магнетизм" следует, что мгновенный диполь, у которого заряды все время перемещаются в пространстве с ускорением, излучает электромагнитные волны. Если положение движущегося отрицательного заряда диполя отсчитывать от центра инерции эффективного заряда остова атома, то эффективный электрический момент диполя

$$\vec{p} = q \cdot \vec{r}(t), \quad (2.6.7)$$

где q – заряд валентного электрона, находящегося за пределами остова атома, $\vec{r}(t)$ – мгновенный радиус-вектор валентного электрона относительно центра инерции эффективного заряда остова атома (рис. 2.6.2). На рис. 2.6.2 $\vec{r}(t) = -\vec{\lambda}$, $\vec{\lambda}$ – плечо диполя, q^* – эффективный заряд остова атома, $q^* = e > 0$.

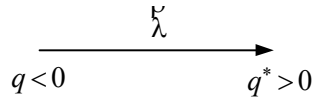


Рис. 2.6.2. Общая схема возникновения эффективного диполя в атоме

Итак, валентный электрон вращается вокруг остова атома. Значит, в пространстве всегда существует эффективный электрический диполь $\vec{p}_e = q\vec{\lambda}$.

Первоначально предположим, что, в полуклассическом приближении, эффективные заряды валентного электрона и остова атома совпадают. Тогда атом будет электрически нейтрален. Электрический момент диполя отсутствует. В действительности валентный электрон движется по сложной криволинейной траектории. В результате положение электрического заряда валентного электрона не совпадает с положением эффективного заряда остова атома, возникает мгновенный электрический диполь. Так как валентный электрон все время находится в движении, его положение в пространстве непрерывно меняется, то вектор электрического момента диполя относительно центра инерции остова атома также непрерывно меняет не только направление в пространстве, но и величину электрического момента. Это эквивалентно переходу электрона из одного состояния, например, состояния i , в другое, например, состояние k . Но можно сказать и обратное: переход валентного электрона из состояния i в состояние k приводит к изменению электрического момента диполя.

В общем случае изменение состояния валентного электрона сопровождается излучением. Среднее значение электрического момента диполя, по определению, будет

$$\langle \hat{p}_{eik} \rangle = \int \psi_k^* \hat{p}_e \psi_i dv, \quad (2.6.8)$$

где ψ_i, ψ_k^* – волновые функции валентного электрона в начальном ψ_i и конечном ψ_k состояниях.

Если среднее значение $\langle \hat{p}_{eik} \rangle \neq 0$, то в результате такого перехода возникает дипольное излучение атома, если же $\langle \hat{p}_{eik} \rangle = 0$, то дипольное излучение отсутствует. Переходы называются разрешенными, если $\langle \hat{p}_{eik} \rangle \neq 0$, а те ограничения, которые накладываются при этом на величину изменения квантовых чисел, называются правилами отбора. В случае дипольного излучения существуют следующие правила отбора: $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$.

Что же касается возможных значений главных квантовых чисел n , то на их изменения никаких ограничений не накладывается. Однако с увеличением разности $n_2 - n_1$ вероятность перехода валентного электрона из одного состояния в другое постепенно уменьшается.

В результате у атомов щелочных металлов с учетом правил отбора могут возникать следующие спектральные серии:

<i>главная серия</i>	$\tilde{\nu}_{zn} = ns - n_1 p,$
<i>диффузная серия</i>	$\tilde{\nu}_o = np - n_2 d,$
<i>резкая серия</i>	$\tilde{\nu}_p = np - n_2 s,$
<i>фундаментальная серия</i>	$\tilde{\nu}_\phi = nd - n_2 f,$

причем $n_1 = n, n + 1, n + 2, \dots$; $n_2 = n_1 + 1$. Слева приведены исторически возникшие названия серий.

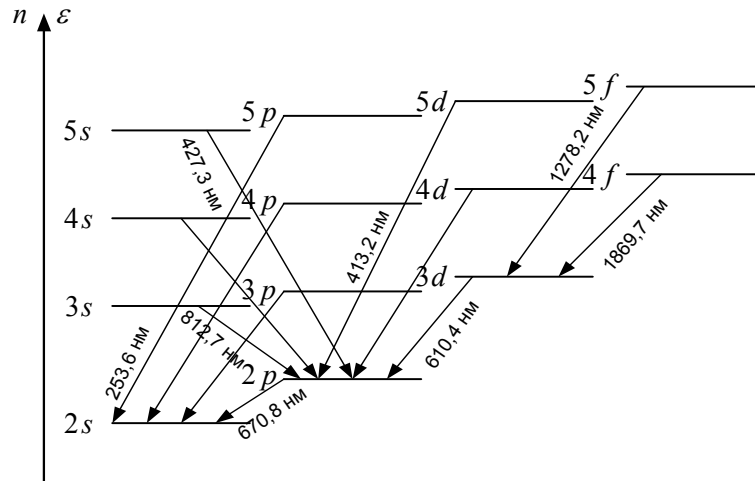


Рис. 2.6.4. Возникновение спектральных серий в излучении атома лития

На рис. 2.6.3 изображена схема уровней полных энергий атома Li и возможные переходы валентного электрона, сопровождающиеся излучением электромагнитных волн. На этой схеме легко выделить все указанные выше спектральные серии.

В заключение хочется еще раз подчеркнуть, что сформулированные выше правила отбора относятся только к дипольному излучению. Однако в природе могут возникать и другие виды излучений, например, квадрупольное. Они менее вероятны, и мы их здесь не рассматриваем. Для них существуют иные правила отбора.

Изучение спектров излучения атомов щелочных металлов показало, что линии основных серий этих атомов являются двойными, дублетными. Например, желтая линия Na, обусловленная переходом $3p \rightarrow 3s$, состоит из двух линий: $\lambda_1 = 589,0$ нм и $\lambda_2 = 589,6$ нм.

Структуру спектра, в которой происходит расщепление спектральных линий, называют тонкой структурой. Спектральную линию, состоящую из несколько близко расположенных компонент, называют мультиплетом. Одиночные линии называют синглетами, двойные –

дублетами и т.д. Аналогичная терминология используется и для характеристики самих уровней энергии (термов).

Расщепление спектральных линий в атомах щелочных металлов означает, что расщепляются уровни полной энергии валентного электрона, между которыми происходят радиационные переходы. Анализ их спектров указал на то, что у них s -состояния ($\ell=0$) синглетны, а p -, d -, f -состояния ($\ell = 1, 2, 3$) дублетны. С помощью квантовых чисел n , ℓ , m причину расщепления уровней объяснить не удастся. Это можно объяснить, если ввести новое квантовое число. Но об этом – в следующем параграфе.

2.7. Физическая причина возникновения тонкой структуры в спектре атомов щелочных и щелочноземельных элементов

Для анализа спектров излучения и поглощения многоэлектронных атомов обычно используется векторная модель атома. Но на ее основе можно получить только качественные или полуколичественные результаты. В связи с этим объяснение наблюдаемых явлений носит специфический характер. Частично оно состоит из перечисления правил, которые не поддаются наглядной интерпретации, хотя некоторые из этих правил можно пояснить с помощью наглядной модели. А вообще-то лишь очень немногие из утверждений доказываются достаточно строго. Теперь мы знаем, что даже решение задачи об атоме водорода требует знания специальных функций, большой математической эрудиции и достаточно трудоемко. А ведь атом водорода – это простейший из возможных атомов. Нетрудно представить, какой математический аппарат необходим, чтобы решить задачу для реальных случаев, при условии, что точное решение задачи вообще возможно.

Из многоэлектронных атомов здесь мы рассмотрим атомы щелочных и щелочноземельных элементов. Опыт показывает, что каждый уровень полной энергии валентного электрона у этих атомов состоит из двух или трех близко расположенных уровней. Следовательно, существует какая-то причина, вызывающая такое расщепление уровней.

Известно, что электрический заряд электронной оболочки атомов щелочных и щелочноземельных элементов практически полностью компенсируется положительным зарядом ядра. Поэтому остов атома обладает эффективным положительным зарядом, заряд у атомов щелочных элементов равен $(Z - 1)e$, у атомов щелочноземельных элементов равен $(Z - 2)e$. Остальные один или два валентных электрона, сравнительно слабо связанные с остовом, вращаются вокруг остова,

находясь при этом в эффективном электрическом поле остова атома. Состояние электрона в атоме определяется квантовыми числами n , ℓ , m . Однако при фиксированном значении главного квантового числа n состояние атома будет определяться значением орбитального квантового числа ℓ . Но поскольку теперь это состояние характеризует состояние всего атома, то для определения состояния атома вводят большие латинские буквы: $L = S, P, D, F, G, H$. Эти буквы имеют тот же смысл, что и буквы $\ell = s, p, d, f, h$. Тогда при фиксированном значении главного квантового числа n каждым значениям ℓ, m будет соответствовать определенная энергия. Следовательно, каждый атом будет иметь различный дискретный набор полных энергий, как это изображено на рис. 2.7.1, где ΔN_ℓ – кратность вырождения, или число уровней полной энергии, соответствующих состоянию атома с заданным значением квантового числа L .

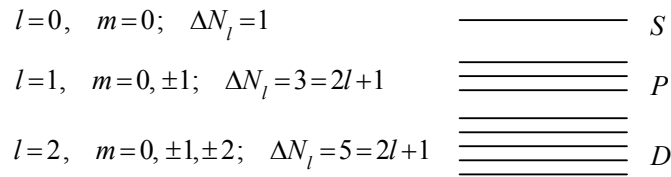


Рис. 2.7.1. Дискретный набор уровней энергии для разных L

Более тщательные спектроскопические измерения показали, что уровни полной энергии состоят из двух или трех близко расположенных уровней. Это указывает на то, что использованный набор квантовых чисел является недостаточным для понимания физической причины расщепления. Для объяснения расщепления уровней полных энергий в 1925 году голландские ученые Уленбек и Гаудсмит высказали гипотезу, что это вызвано наличием у электрона собственного момента импульса L_s .

В то время по аналогии с ядром атома электрон представлялся в виде жесткого заряженного шарика, вращающегося вокруг оси симметрии с угловой скоростью ω (рис. 2.7.2).

Поэтому собственный момент импульса электрона

$$L_s = I\omega. \quad (2.7.1)$$

На основе этой гипотезы им удалось объяснить физическую причину наблюдаемого на опыте расщепления уровней полной энергии электрона в атомах щелочных металлов. Свои расчеты, с использованием представлений о собственном моменте импульса электрона, они

решили опубликовать. Подготовили научную статью и направили ее в журнал "Nature" ("Природа"), редактором которого был выдающийся физик того времени Зоммерфельд. Однако авторов статьи все время терзали сомнения в правильности исходных предположений. Дело в том, что представление об электроне как о заряженном шарике вызывает серьезное возражение.

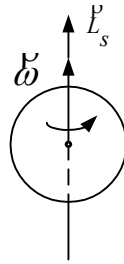


Рис. 2.7.2. Модель возникновения собственного момента импульса электрона по Уленбеку и Гаудсмиту

Используя вычисленное значение момента импульса электрона, они пришли к выводу, что материя на поверхности такого шарика должна перемещаться вокруг центра шарика со скоростью больше скорости света в вакууме, что в принципе невозможно.

Несколько поразмыслив, они решили обратиться к редактору журнала с просьбой вернуть статью обратно. Зоммерфельд принял авторов статьи и сказал им примерно следующее.

– Журнал уже отдан в типографский набор и практически набран. Разбивать набор – это большая работа и приведет к задержке издания номера журнала. А, кроме того, Вы еще молоды, у Вас пока нет никакого научного авторитета, так что в случае опубликования статьи Вы ничем не рискуете, ничего не теряете.

Гаудсмит и Уленбек согласились с доводами редактора. Статья была опубликована и стала достоянием научной общественности.

В переводе на русский язык слово spin означает вращение. Этим словом они обозначили как процесс вращения электрона, так и собственный момент импульса, с ним связанный.

Выше была указана причина, по которой модель электрона в виде шарика не вполне соответствует современным представлениям. В рамках классических представлений можно попытаться так отварьировать форму электрона, чтобы результат был менее противоречив, придав, например, электрону форму диска толщиной значительно меньше его радиуса (рис. 2.7.3).

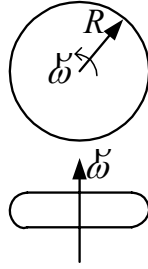


Рис. 2.7.3. Дискковая модель возникновения собственного момента импульса электрона

Тогда по аналогии с орбитальным движением электрона можем записать

$$\hat{L}_s^2 \psi_s = L_s^2 \psi_s, \quad (2.7.2)$$

где L_s^2 – собственное значение квадрата оператора момента импульса, ψ_s – собственная волновая функция оператора \hat{L}^2 :

$$L_s^2 = \eta^2 s(s+1). \quad (2.7.3)$$

Каждый уровень полной энергии у атомов щелочных металлов является двойным. Это можно объяснить тем, что у атомов щелочных металлов вырождение состояний по спиновому квантовому числу снимается. Причина снятия вырождения вызвана тем, что валентный электрон теперь находится в электрическом поле остова, строго говоря, не обладающем сферической симметрией, а следовательно, не являющемся кулоновским. Поэтому

$$\Delta N_s = 2 = 2s + 1. \quad (2.7.4)$$

Из (2.7.4) находим $s = 1/2$. Спиновое магнитное квантовое число $m_s = \pm s = \pm 1/2$, оно определяет величину собственного магнитного момента электрона.

Из опыта известно, что спиновое гиромагнитное отношение $g_s = 2g_l$. Эту величину легко получить, пользуясь моделью электрона в виде диска^{*)}.

Собственный магнитный момент электрона

^{*)} Получившееся согласие с опытом ничего не говорит о реальной форме электрона. Классические представления здесь неприменимы. В настоящий момент нет ясности не только в форме, но и в размерах электрона. Бесспорно только одно: электрон обладает собственным моментом импульса – спином, величина которого хорошо известна.

$$p_{ms} = \frac{e}{T_s} \pi R^2, \quad (2.7.5)$$

где T_s – период вращения электрона вокруг оси симметрии, R – радиус электрона.

Собственный момент импульса электрона

$$L_s = \frac{m_e R^2}{2} \cdot \frac{2\pi}{T_s}. \quad (2.7.6)$$

По определению, гиромагнитное отношение электрона при вращении его вокруг оси симметрии

$$g_s = \frac{p_{ms}}{L_s}.$$

После подстановки значений p_{ms} и L_s из (2.7.5) и (2.7.6) имеем

$$g_s = \frac{e}{m_e} = 2g_e, \quad (2.7.7)$$

что совпадает с результатами опыта.

Из опыта следует, что суммарный вектор собственных моментов импульса всех электронов остова атома полностью заполненной электронной оболочки всегда равен нулю. Так как электронная оболочка остова является замкнутой, то состояние атома определяется состоянием валентных электронов.

Полный момент импульса атома можно получить двумя способами:

$$\vec{L}_j = \sum_i \vec{L}_{li} + \sum_i \vec{L}_{si} = \vec{L}_l + \vec{L}_s, \quad (2.7.8)$$

$$\vec{L}_j = \sum_i (\vec{L}_{li} + \vec{L}_{si}), \quad (2.7.9)$$

причем (2.7.8) соответствует нормальной связи, а (2.7.9) – сильной связи между частицами.

Состояние атома условно обозначают $^{2s+1}T_j$, T – условное обозначение термина атома, $S = \sum_i s$, S – полное спиновое квантовое число

валентных электронов в атоме. Известно, что квадрат векторов проекций соответствующих моментов импульсов на ось OZ

$$\left. \begin{aligned} L_{lz}^2 &= (m_l \hbar)^2, & m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l; \\ L_{sz}^2 &= (m_s \hbar)^2, & m_s &= \pm s = \pm \frac{1}{2}; \\ L_{jz}^2 &= (m_j \hbar)^2, & m_j &= m_l + m_s; & j &= l \pm s \end{aligned} \right\} \quad (2.7.10)$$

где

$$m_j = -j, -(j-1), \dots, (j-1), \dots, j.$$

Полные орбитальные и спиновые моменты импульса атома будут

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_{li}, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{L}_{si}.$$

Тогда полный момент импульса всех электронов электронной оболочки атома

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S},$$

причем

$$J^2 = \eta^2 J(J+1), \quad L^2 = \eta^2 L(L+1), \quad S^2 = \eta^2 S(S+1),$$

J – внутреннее квантовое число. Квантовые числа J , L , S имеют смысл наибольших значений, которые могут принимать проекции векторов \vec{J}_z , \vec{L}_z , \vec{S}_z на направление OZ (см. (2.7.10)).

Тогда

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (2.7.11)$$

Моменты импульсов электронной оболочки остова полностью скомпенсированы, поэтому \vec{J}_z , \vec{L}_z , \vec{S}_z соответственно равны векторам проекций валентных электронов на ось OZ:

$$\vec{L}_z = \vec{L}_{lz}, \quad \vec{S}_z = \vec{L}_{sz}, \quad \vec{J}_z = \vec{L}_{jz}.$$

Итак, для определения состояния атома необходимо вычислить J , L , S . По физическому смыслу вектора \vec{L}_z , \vec{S}_z расположены параллельно, поэтому их следует складывать алгебраически с учетом направлений отдельных векторов моментов импульсов: $\vec{J}_z = \vec{L}_z + \vec{S}_z$.

Так как теперь $L = \ell$, $S = s$, $J = j$, то

$$J = L \pm S.$$

Если $L = \text{const}$, то, как следует из (2.7.11), число возможных состояний

$$\Delta N_j = 2S + 1. \quad (2.7.12)$$

Рассмотрим более подробно физическую причину возникновения тонкой структуры спектральных линий сначала у атомов щелочных элементов, а затем у атомов щелочноземельных элементов. У атома щелочного металла имеется всего один валентный электрон, поэтому $S = s = 1/2$. Пусть первоначально $L = 0$, это означает, что среднее значение орбитального момента импульса равно нулю, а собственный момент импульса валентного электрона атома направлен либо в прямом, либо в обратном направлениях. С энергетической точки зрения

эти направления совершенно равнозначны, значит, им должна соответствовать одна и та же полная энергия атома, $\vec{L}_{sz} \uparrow$ или $\downarrow \vec{L}_{sz}$.

Полное внутреннее квантовое число $J = L + S = 1/2$. Терм такого состояния будет

$${}^{2S+1}T_J = {}^2S_{1/2}.$$

Пусть $L = 1$, $S = 1/2$. Здесь возможны два физически различных направления проекций на ось OZ орбитального и собственного моментов импульсов \vec{L}_z и \vec{S}_z , что соответствует двум значениям внутренних квантовых чисел J :

$$\vec{S}_z^2 = (\eta S)^2, \quad \vec{L}_z^2 = (\eta L)^2, \quad \vec{J}_z^2 = (\eta J)^2, \quad J = L \pm S.$$

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \vec{S}_z \uparrow \\ \vec{L}_z \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \vec{J}_z \uparrow \\ J = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \end{array} & \begin{array}{c} \vec{S}_z \downarrow \\ \vec{L}_z \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \vec{J}_z \uparrow \\ J = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \end{array} \end{array}$$

Терм атома

$${}^{2S+1}T_J = {}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$$

а кратность вырождения $\Delta N_J = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$.

Пусть теперь $L = 2$, $S = 1/2$, $L = 4 \cdot S$. Изобразим направления проекций векторов \vec{L}_z и \vec{S}_z :

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \vec{S}_z \uparrow \\ \vec{L}_z \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \vec{J}_z \uparrow \\ J = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \end{array} & \begin{array}{c} \vec{S}_z \downarrow \\ \vec{L}_z \uparrow \end{array} & \begin{array}{c} \vec{J}_z \uparrow \\ J = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \end{array} \end{array}$$

Термы атома этих состояния будет

$${}^{2S+1}T_J = {}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}.$$

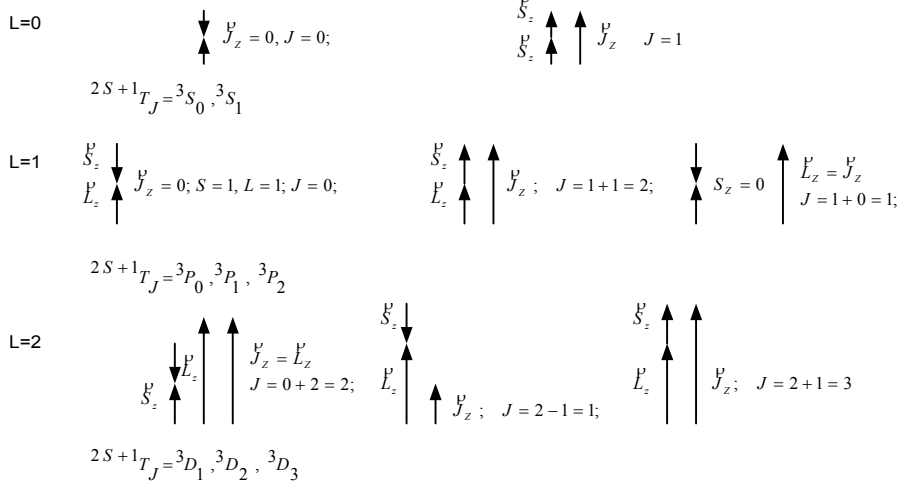
Число возможных состояний и их обозначения приведены в следующей таблице.

L	0	1	2
J	$1/2$	$1/2, 3/2$	$3/2, 5/2$
Уровень	${}^2S_{1/2}$	${}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$	${}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}$

Если атом имеет два валентных электрона, то здесь могут встретиться два случая.

1. Проекция собственных моментов импульсов электронов антипараллельны, $S=0$. Число возможных состояний при любом L , согласно (2.7.11), равно 1.
2. Проекция собственных моментов импульсов электронов параллельны, $S=1$.

В случае нормальной связи $J_z = L_z + S_z$. Значит, при заданном направлении вектора L_z в пространстве могут возникать три возможных значений полных квантовых чисел S, L, J , причем $S = 0, 1$:



Возможные состояния атома приводятся в следующей таблице.

L	0	1	2
J	0, 1	0, 1, 2	1, 2, 3
Уровни	${}^3S_0, {}^3S_1$	${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$	${}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$

2.8. Энергия спин-орбитального взаимодействия

Собственный магнитный момент валентного электрона в процессе движения все время находится в магнитном поле, созданном им же самим в результате орбитального движения. Поэтому электрон, а стало быть, и атом должны обладать дополнительной энергией, она называется энергией спин-орбитального взаимодействия:

$$\Delta\varepsilon = -\vec{p}_{ms} \vec{B}_l, \tag{2.8.1}$$

где \vec{p}_{ms} – вектор собственного магнитного момента электрона, \vec{B}_λ – вектор индукции магнитного поля в месте локализации электрона, т.е. магнитного поля, возникающего в результате орбитального движения валентного электрона вокруг остова:

$$\vec{p}_{ms} = -g_s \vec{L}_s \quad \vec{B}_l = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{\vec{p}_{ml}}{r^3} = -g_l \frac{\mu_0}{2\pi r^3} \vec{L}_l.$$

Тогда величину энергии спин-орбитального взаимодействия можно оценить по формуле (1):

$$\Delta\varepsilon = -g_s g_l \frac{\mu_0}{2\pi r^3} \vec{L}_s \vec{L}_l. \quad (2.8.2)$$

Квадрат суммарного момента импульсов

$$\vec{L}_j^2 = \vec{L}_j \vec{L}_j = L_j^2 = L_l^2 + 2 \vec{L}_l \vec{L}_s + L_s^2.$$

Следовательно, скалярное произведение двух моментов импульса

$$L_j^2 = \eta^2 j(j+1), \quad L_l^2 = \eta^2 l(l+1), \quad L_s^2 = \eta^2 s(s+1).$$

где

$$\vec{L}_s \vec{L}_l = -\frac{1}{2}(L_j^2 - L_l^2 - L_s^2),$$

или

$$\vec{L}_s \vec{L}_l = -\frac{\eta^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)).$$

Подставим произведение $\vec{L}_s \vec{L}_l$ в (2.8.22) с учетом того, что $g_s = 2g_l$:

$$\Delta\varepsilon = g_l^2 \frac{\mu_0 \eta^2}{2\pi r^3} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (2.8.3)$$

Применим полученный результат для анализа тонкой структуры в спектре излучения атома Na. Электронная оболочка атома Na содержит электроны, распределенные по состояниям $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (здесь верхние цифры выражают число электронов в названном состоянии). Валентный электрон $3s$ движется в поле остова атома, волновая функция состояния $3s$ сферически симметрична, поэтому распределение плотности вероятности состояния $3s$ также с высокой степенью приближения обладает сферической симметрией. Возбуждение электрона $3s$ происходит в процессе газового разряда, в результате которого валентный электрон $3s$ переходит в возбужденное состояние $3p$. В состоянии $3p$ волновая функция, а также ее плотность вероятности сферической симметрией не обладают. Для учета влияния такой несфе-

ричности необходимо в уравнение (2.8.3) вместо величины радиус-вектора r ввести эффективный радиус-вектор $r_{\text{эф}}$.

Расчет показывает, что электронные слои атома $1s$, $2s$, $2p$ вращаются вокруг центра инерции с угловыми скоростями $\omega(1s, 2s) = 1,99 \cdot 10^{17}$ рад/с, $\omega(2p) = 1,52 \cdot 10^{17}$ рад/с, $\omega(2p) = 0,82 \cdot 10^{17}$ рад/с, $\omega(3s) = 7,23 \cdot 10^{15}$ рад/с или в относительных единицах $\omega(1s, 2s)/\omega(3s) = 27,5$, $\omega(2p)/\omega(3s) = 21,0$, $\omega(2p)/\omega(3s) = 11,3$. Таким образом, получается, что вся электронная оболочка атома вращается вокруг центра инерции, но при этом различные слои электронной оболочки вращаются с различными угловыми скоростями. А так как различие в угловых скоростях сравнительно невелико, то на движении валентного электрона сильнее всего влияет несимметричное распределение в пространстве распределение плотности вероятности электронов $2p$ -слоя.

Распределение плотности вероятности $2p$ -электронов приближенно можно оценить при помощи угловых составляющих волновой функции $\psi(\theta, \varphi)$. Так как нас будут интересовать только состояния, не обладающие сферической симметрией, то состояниям $2p$ будут соответствовать квантовые числа $\ell = 1$, $m = 0, \pm 1$, а сами волновые функции $\psi_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ с учетом нормировки имеют следующий вид:

$$\psi_{1,1}^2 = \frac{3}{(8\pi)^2} \sin^2 \theta, \quad \psi_{1,0}^2 = \frac{3}{(4\pi)^2} \cos^2 \theta, \quad \psi_{1,-1}^2 = \frac{3}{(8\pi)^2} \sin^2 \theta.$$

Тогда соответствующие плотности вероятности

$$\psi_{1,1} = \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \sin \theta e^{i\varphi}, \quad \psi_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cos \theta, \quad \psi_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \sin \theta e^{-i\varphi},$$

их графики изображены на рис. 2.8.1.

Вычислим общую площадь, ограниченную графиками плотности вероятности. Учитывая особенности расположения в пространстве p -орбиталей, полная площадь сечения каждой орбитали будет складываться из 4-х площадей для $\psi_{1,1}^2$ и 2-х площадей для $\psi_{1,0}^2$.

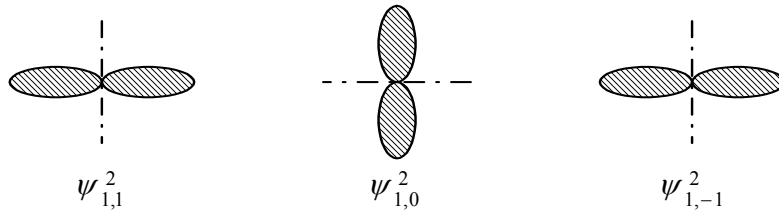


Рис. 2.8.1. Распределение плотности вероятности при $\ell = 1$ для разных m

Площадь сечения

$$S(\psi_{1,1}^2) = \frac{4 \cdot 3}{(8\pi)^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \theta d\theta = \frac{3}{16\pi^2} \left(-\frac{1}{4} \sin 2\theta + \frac{1}{2} \theta \right)_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{3}{64\pi},$$

площадь сечения

$$S(\psi_{1,0}^2) = \frac{4 \cdot 3}{(4\pi)^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta d\theta = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{1}{4} \sin 2\theta + \frac{1}{2} \theta \right)_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{3}{16\pi}.$$

Полная площадь сечения всех 6-ти орбиталей $2p$

$$S_{эф} = 4S(\psi_{1,1}^2) + 2S(\psi_{1,0}^2) = \frac{9}{16\pi}; \quad S_0 = \pi \cdot 1^2 = \pi.$$

Тогда величина эффективного радиуса остова атома Na $r_{эф} = (S_{эф}/S_0)^{1/2} = 0,239 r$. Из опыта следует, что $r = 0,1537$ нм. Поэтому $r_{эф} = 0,239 \cdot 0,1537 = 0,0367$ нм. Подставим найденное значение эффективного радиуса в (2.8.3). После вычислений получаем

$$\Delta\varepsilon = 1,084 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 6,78 \cdot 10^{-3} \text{ эВ},$$

что соответствует величине тонкого расщепления спектральной линии с длиной волны 589,0 нм $\Delta\lambda = 0,53$ нм.

Полученный результат сравним с опытом. Наиболее интенсивной у Na является желтая линия, возникающая при переходах $3^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$. Этим переходам соответствуют длины волн 589,59 нм и 589,0 нм. Таким образом, опыт дает величину 0,59 нм, т.е. расхождение составляет 10%, что является хорошим результатом.

Что же касается влияния релятивистского эффекта (в зависимости от скорости движения массы электрона) на величину тонкой структуры спектральной линии, то его роль настолько мала, что им можно пренебречь.

Как следует из приведённого выше анализа, величина тонкого расщепления уровней полной энергии валентных электронов атомов порядка 10^{-3} эВ. На её величину может влиять увеличение радиуса-вектора r с ростом Z . Но это влияние столь мало, что оно существенно не сказывается на изменении величины $\Delta\varepsilon$. Поэтому можно считать, что величина $\Delta\varepsilon$, возникающая вследствие спин-орбитального взаимодействия, должна быть примерно постоянной.

Формула (2.8.3) может иметь важное прикладное значение, так как по известной из опыта величине тонкой структуры она позволяет оценить геометрические размеры некоторых из атомов.

Как показывает анализ, переход электрона из одного состояния в другое с учётом спин-орбитального взаимодействия активен в спектре

только в том случае, если при этом выполняются следующие правила отбора для квантовых чисел:

$$\Delta j = 0, \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1. \quad (2.8.4)$$

На рис. 2.8.2, а показана схема разрешенных переходов для желтой линии Na, а на рис. 2.8.2, б показаны разрешенные переходы в диффузной серии, на рис. 2.8.2, б спектральные линии выглядят более сложно, они состоят из трех близко расположенных компонент и называются сложным дублетом. Такая структура линии объясняет размытость линий диффузной серии.

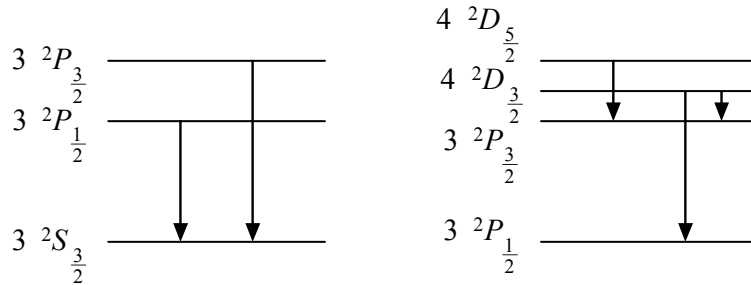


Рис. 2.8.2. Примеры разрешенных переходов в излучении натрия для главной (а) и диффузной (б) спектральных линий

2.9. Распределение электронов в атоме по слоям и состояниям

Закономерности распределения электронов в атомах по слоям и состояниям вытекают из принципа Паули. Этот принцип утверждает, что две тождественные частицы с одинаковым полуцелым спиновым квантовым числом ($s=1/2, 3/2, 5/2$ и т. д.) не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии.

Принцип Паули тесно связан с принципом тождественности, т.е. с принципом неразличимости одинаковых частиц. Электроны – тождественные частицы, у каждого из них нет индивидуальных признаков, индивидуальных особенностей, с помощью которых их можно различать между собой.

Принцип Паули отображается при помощи антисимметричной волновой функции: при перестановке состояний двух электронов волновая функция должна изменить только знак. Таким образом, если два электрона находятся в одинаковых состояниях, то при антисимметричной волновой функции вероятность таких состояний равна нулю.

Как теоретически доказал Паули, любые частицы с полуцелым спиновым квантовым числом должны иметь антисимметричные волновые функции. Частицы с иным значением спинового квантового числа имеют симметричные волновые функции, и в одинаковых состояниях может находиться любое их число.

С помощью принципа Паули можно объяснить строение электронных оболочек в атомах, ядерные оболочки и их структуру у атомных ядер, химическую связь молекул. В классической физике аналог принципа Паули отсутствует.

Для определения в атоме состояния электрона необходимо задание 4-х квантовых чисел. При этом каждое состояние определяется своим набором квантовых чисел. В соответствии с принципом Паули, в различных состояниях из 4-х квантовых чисел, хотя бы одно из них должно быть иным. Только в этом случае состояния электронов будут разными.

Ранее было установлены возможные значения квантовых чисел и связь между ними:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad m = m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell; \\ m_s = \pm 1/2.$$

Тогда в соответствии с принятой схемой получим следующий набор состояний и соответствующих квантовых чисел для каждого состояния:

$$n = 1; \ell = 0; m_\ell = 0; m_s = 1/2.$$

Это состояние обозначается $1s$, в нем может находиться не более 2-х электронов. В этом состоянии электрон обладает наименьшей энергией, электронное облако (плотность вероятности) обладает сферической симметрией. Электроны, заполняющие в атоме все s -состояния, образуют K -слой. Условная запись состояний заполненного K -слоя $1s^2$:

$$n = 2; \ell = 0; m_\ell = 0; m_s = \pm 1/2; \quad 2s^2; \\ \ell = 1; m_\ell = 0, \pm 1; m_s = \pm 1/2; \quad 2p^6.$$

Электроны $2s^2 2p^6$ образуют L -слой, в нем содержится 8 электронов.

$$n = 3; \ell = 0; m_\ell = 0; m_s = \pm 1/2; \quad 3s^2; \\ \ell = 1; m_\ell = 0, \pm 1; m_s = \pm 1/2; \quad 3p^6; \\ \ell = 2; m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2; m_s = \pm 1/2; \quad 3d^{10};$$

Электроны $3s^2 3p^6 3d^{10}$ образуют M -слой, в нем содержится 18 электронов.

$$n = 4; \ell = 0; m_\ell = 0; m_s = \pm 1/2; \quad 4s^2; \\ \ell = 1; m_\ell = 0, \pm 1; m_s = \pm 1/2; \quad 4p^6; \\ \ell = 2; m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2; m_s = \pm 1/2; \quad 4d^{10}; \\ \ell = 3; m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3; m_s = \pm 1/2 \quad 4f^{14}.$$

Электроны $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ образуют N -слой, в нем содержится 32 электрона.

Казалось бы, что все последующие слои должны заполняться в такой же последовательности. Но в действительности такой идеальный порядок заполнения слоев нарушается, хотя по-прежнему полностью заполненным слоем называется слой с ненарушенным порядком заполнения. Ниже приводится последовательность заполнения состояний при $n \geq 4$:

$$\begin{aligned} n = 4; & 4s^2 3d^{10} 4p^6 - \text{всего 18 электронов;} \\ n = 5; & 5s^2 4d^{10} 5p^6 - \text{всего 18 электронов;} \\ n = 6; & 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 - \text{всего 32 электрона;} \\ n = 7; & 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 - \text{всего 32 электрона.} \end{aligned}$$

Такое отклонение в заполнении электронных оболочек от идеального при $n \geq 4$ вызвано особенностями в изменении энергии связи, которая, в свою очередь, определяет конфигурацию электронных оболочек атомов с большими Z .

2.10. Двухатомная молекула

Молекула, наименьшая часть данного вещества, является носителем его основных химических и физических свойств. Молекула может состоять из различных или одинаковых атомов, соединенных в единое целое химическими связями. Число атомов в молекуле может меняться от двух до сотен тысяч. Размеры молекул возрастают с увеличением числа входящих в них атомов от 0,1 нм до 100 нм и более. Молекулы представляют собой электрически нейтральные системы частиц. Химические и физические свойства молекулы определяется ее относительно слабо связанными внешними электронами. Вследствие того, что внутренние движения частиц в молекуле сложнее, чем в атоме, схема уровней энергий имеет более сложный вид: наряду с движением электронов относительно ядер могут происходить колебательное и вращательное движения с участием ядер. Поэтому полная энергия молекул с точностью до аддитивной постоянной, не меняющейся при химических превращениях, равна

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}}, \quad (2.10.1)$$

где $\varepsilon_{\text{эл}}$ – полная энергия электрона, $\varepsilon_{\text{кол}}$ – энергия колебательного движения молекулы, $\varepsilon_{\text{вр}}$ – энергия вращательного движения молекулы. Указанные энергии имеют следующие порядки величин:

$$\varepsilon_{\text{эл}} \sim 1 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_{\text{кол}} \sim (0,01 - 0,10) \text{ эВ}, \quad \varepsilon_{\text{вр}} \sim (0,01 - 0,10) \text{ эВ}.$$

Между атомами молекулы существуют два основных вида связей (взаимодействий): ионная и ковалентная. Ионная связь возникает, когда молекулу можно представить состоящей из двух разноименно заряженных ионов. Например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- . Сила притяжения между такими ионами возникает как сила взаимодействия между разноименными зарядами и качественно достаточно просто может быть объяснена на основе классических представлений.

На рис. 2.10.1 схематически изображена молекула NaCl. Известно, что радиусы нейтральных атомов Na и Cl соответственно равны 0,186 нм и 0,064 нм. Но после образования молекулы размеры ионов Na и Cl меняются и оказываются соответственно равными 0,098 нм и 0,133 нм.

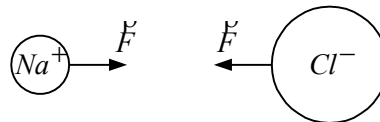
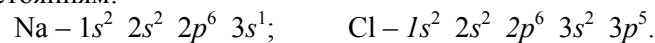


Рис. 2.10.1. Возникновение сил притяжения между атомами в молекуле NaCl

Физическая причина возникновения ионов Na^+ и Cl^- достаточно проста. Запишем распределение электронов у нейтральных атомов Na и Cl по состояниям:



Электроны $1s^2 2s^2 2p^6$ у атома Na образуют электронную оболочку атома инертного газа Ne. Эта оболочка полностью заполнена электронами, в результате связь электронов с ядром очень прочная. Такая оболочка сильно (на 10/11) экранирует электрическое поле ядра. Поэтому валентный электрон $3s$ слабо связан с ядром. Атому Cl для образования устойчивой оболочки инертного газа Ar недостает одного электрона. При образовании молекулы NaCl атом Cl присоединяет электрон, недостающий для полной застройки оболочки $3p$. Эта связь также оказывается достаточно прочной. Между ионами молекулы возникает сила электрического притяжения, сближающая ионы до определенного расстояния, после чего между ними вследствие деформации электронных оболочек начинает действовать сила отталкивания между остовами атомов. Этот процесс динамический, он сопровождается периодической сменой сил притяжения силами отталкивания. В

результате атомы молекулы NaCl совершают непрерывные колебания. Колебания атомов в молекуле NaCl аналогичны колебаниям линейного гармонического осциллятора, рассмотренного нами ранее.

Ковалентная связь возникает между нейтральными или одноименно заряженными атомами молекулы. С помощью законов классической физики ее возникновение объяснить нельзя, хотя качественное (наглядное) объяснение вполне возможно. Квантовая механика хорошо объясняет физическую причину ее возникновения на основе использования процесса обменного взаимодействия.

В качестве примера рассмотрим роль ковалентной связи в процессе образования молекулы водорода. Молекула водорода – простейшая из возможных молекул. Ее простота позволяет достаточно наглядно проследить за отдельными этапами решения уравнения Шредингера, а также физическими выводами, вытекающими из него. Заметим, что примерно такими же методами решаются задачи и с многоэлектронными атомами, поэтому этот подход с чисто познавательной точки зрения для нас является очень важным и в дальнейшем будет использован неоднократно.

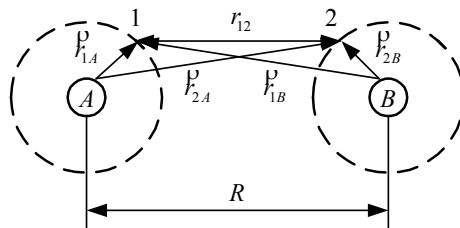


Рис. 2.10.2. Обозначения межчастичных расстояний в молекуле H_2

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, пусть это будут атомы А и В (рис.2.10.2).

Составим уравнение Шредингера для системы частиц, входящих в состав молекулы водорода.

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (2.10.2)$$

ε – полная энергия молекулы, \hat{H} – оператор Гамильтона молекулы.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\eta^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}}; \quad \hat{H}_2 = -\frac{\eta^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}};$$

$$\hat{U} = U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R};$$

\hat{H}_1, \hat{H}_2 – операторы Гамильтона атомов А и В; r_1, r_2 – координаты первого и второго электрона; U – полная потенциальная энергия первого электрона при движении его вокруг ядра В, второго электрона при движении его вокруг ядра А, взаимодействия между электронами 1 и 2, взаимодействия между ядрами А и В.

Волновая функция системы частиц ψ зависит не только от координат, но и от направлений собственных моментов импульса электронов. Для молекулы водорода могут реализоваться лишь два случая:

а) собственные моменты импульсов параллельны,

$$\vec{L}_s = \vec{L}_{s1} + \vec{L}_{s2} = 2\vec{L}_{s1} = 2\vec{L}_{s2};$$

б) собственные моменты импульсов антипараллельны,

$$\vec{L}_s = \vec{L}_{s1} + \vec{L}_{s2} = 0.$$

Для наглядности определения различных состояний атомов А и В присвоим каждому электрону свой номер. Тогда различным состояниям будет соответствовать различное расположение электронов. Здесь возможны два варианта, изображенные на рис. 2.10.3.

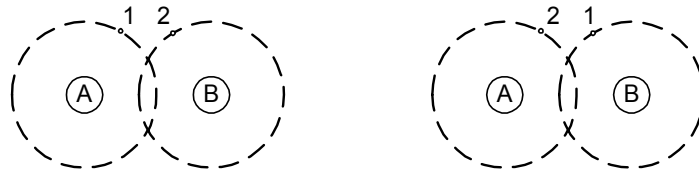


Рис. 2.10. Два варианта расположения электронов в молекуле H_2

Задача решается методом последовательных приближений.

Нулевое приближение. В этом приближении взаимодействия между частицами молекулы не учитываются, потенциальная энергия взаимодействия $U=0$. Так как движение электронов в пространстве в указанном приближении происходит независимым образом, то вероятность такого сложного события будет равна произведению вероятностей каждого из них. Тогда в соответствии с рис. 2.10.3 можем записать

$$\psi_1^2 = \psi_A^2(1) \psi_B^2(2); \quad \psi_2^2 = \psi_A^2(2) \psi_B^2(1)$$

или

$$\psi_1 = \psi_A(1) \psi_B(2); \quad \psi_2 = \psi_A(2) \psi_B(1). \quad (2.10.3)$$

Однако электроны представляют собой тождественные частицы, они физически неразличимы независимо от направлений собственных моментов импульсов \hat{L}_{s1} и \hat{L}_{s2} , хотя различным направлениям собственных моментов импульса соответствуют различные состояния. Поэтому описание состояний только при помощи волновых функций (2.10.3) является недостаточным, поскольку они не учитывают направления в пространстве собственных моментов импульса \hat{L}_{s1} и \hat{L}_{s2} . Для исключения неоднозначности обычно конструируют волновую функцию так, чтобы для одного случая она была бы четной, а для другого случая была бы нечетной.

Тогда с учетом (2.10.3) можем записать:

$$\psi_s = c_s(\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_a = c_a(\psi_1 - \psi_2), \quad (2.10.4)$$

где ψ_s , ψ_a — симметричная и антисимметричная волновые функции, причем симметричной функции соответствуют антипараллельные направления собственных моментов импульсов электронов ($\hat{L}_{s1} \uparrow \downarrow \hat{L}_{s2}$), а антисимметричной функции — параллельные направления собственных моментов импульсов электронов ($\hat{L}_{s1} \uparrow \uparrow \hat{L}_{s2}$).

По определению, полная энергия молекулы водорода для симметричных и антисимметричных волновых функций соответственно равна

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_s &= \int \psi_s^* \hat{H} \psi_s dV = \int \psi_s^* \hat{H}_1 \psi_s dV + \int \psi_s^* \hat{H}_2 \psi_s dV, \\ \varepsilon_a &= \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a dV = \int \psi_a^* \hat{H}_1 \psi_a dV + \int \psi_a^* \hat{H}_2 \psi_a dV, \end{aligned} \right\} \quad (2.10.5)$$

Для определения коэффициентов C_s и C_a в (4) используем условие нормировки:

$$\int \psi_s^* \psi_s dV = 1, \quad \int \psi_a^* \psi_a dV = 1, \quad (2.10.6)$$

После подстановки значений ψ_s и ψ_a из (2.10.4) в (2.10.6) получаем:

$$\left. \begin{aligned} C_s^2 \int (\psi_1^* + \psi_2^*) (\psi_1 + \psi_2) dV &= 1 \\ C_a^2 \int (\psi_1^* - \psi_2^*) (\psi_1 - \psi_2) dV &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.10.7)$$

Можно показать, что после интегрирования в (2.10.7) получим:

$$C_s^2 = (2(1 + J_s))^{-1}, \quad C_a^2 = (2(1 - J_s))^{-1}, \quad (2.10.8)$$

где

$$J_s = \int \Psi_A^*(2) \Psi_A(1) \Psi_B^*(1) \Psi_B(2) dV \neq 0, \quad (2.10.9)$$

J_s – некоторое число.

Первое приближение. В первом приближении учитывается взаимодействие между всеми частицами молекулы, поэтому полная потенциальная энергия молекулы $U \neq 0$. Теперь оператор Гамильтона

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U$$

Запишем уравнение Шредингера для каждого из электронов молекулы:

$$\hat{H}_1 \psi_s = \varepsilon_1 \psi_s, \quad \hat{H}_2 \psi_s = \varepsilon_2 \psi_s,$$

Обозначим $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_0$ – полная энергия электрона в каждом из изолированных атомов, т.е. в отсутствие взаимодействия между атомами. Тогда полная энергия молекулы, у которой собственные моменты импульсов электронов антипараллельны, равна

$$\varepsilon_s = \int \psi_s^* \hat{H} \psi_s dV = 2\varepsilon_0 + \int \psi_s^* U \psi_s dV, \quad (2.10.10)$$

причем здесь учтено, что

$$\int \psi_s^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi_s dV = \int \psi_s^* (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \psi_s dV = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \int \psi_s^* \psi_s dV = 2\varepsilon_0.$$

Аналогично получается выражение для полной энергии молекулы, у которой собственные моменты импульсов электронов параллельны:

$$\varepsilon_a = 2\varepsilon_0 + \int \psi_a^* U \psi_a dV, \quad (2.10.11)$$

Введем обозначения:

$$\Delta\varepsilon_s = \int \psi_s^* U \psi_s dV, \quad \Delta\varepsilon_a = \int \psi_a^* U \psi_a dV, \quad (2.10.12)$$

где $\Delta\varepsilon_s, \Delta\varepsilon_a$ – средние значения изменения полной энергии, возникающие в результате взаимодействия между атомами в молекуле.

Отсюда

$$\varepsilon_s = 2\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_s, \quad \varepsilon_a = 2\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_a \quad (2.10.13)$$

После подстановки значений в (2.10.12) и выполнения промежуточных вычислений получаем:

$$\Delta\varepsilon_s = \frac{K + UJ_s}{1 + J_s}, \quad \Delta\varepsilon_a = \frac{K - UJ_s}{1 - J_s}, \quad (2.10.14)$$

где

$$K = \int \Psi_A^*(1) \Psi_B^*(2) U \Psi_A(1) \Psi_B(2) dV. \quad (2.10.15)$$

Интеграл K описывает так называемое обменное взаимодействие, его структура отображает физическую причину возникновения силы притяжения между атомами. Интеграл (2.10.15) относится к той области пространства, в которой электроны 1 и 2 одновременно принадлежат атомам А и В, т.е. находятся между ядрами. А так как электрические заряды электронов и ядер разноименны, то, находясь в пространстве между ядрами, они как бы притягивают ядра друг к другу (рис. 2.10.4).

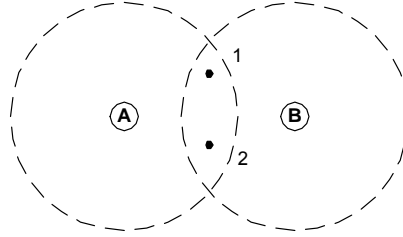


Рис. 2.10.4. Модель возникновения сил притяжения между ядрами в молекуле H_2

Однако в пространстве между ядрами электроны могут находиться только в том случае, если $(\uparrow\downarrow)$. Если же $(\uparrow\uparrow)$, то электроны 1 и 2 в этом пространстве находиться не могут, так как в этом случае они находятся в одном и том же состоянии, что согласно принципу Паули запрещено. На рис. 2.10.5 изображены графики, поясняющие причину возникновения устойчивого состояния у молекулы водорода: состояния будут устойчивыми, если $\epsilon_{эл} < 0$ и имеется минимум энергии, отвечающий равновесному расстоянию между ядрами. Здесь R – расстояние между атомами.

Электроны 1 и 2 в процессе движения вокруг ядер могут находиться не только между ядрами, но и за их пределами. В этом случае между ядрами возникает сила отталкивания. Значит, на ядра действуют знакопеременные силы, под влиянием которых ядра то сближаются, то удаляются друг от друга. В результате относительно центра инерции молекулы происходят колебания ядер, колебания атомов. Таким колебаниям должна соответствовать энергия колебательного движения $\epsilon_{кол}$. Анализ показывает, что, кроме этого, свободная молекула должна еще непрерывно вращаться вокруг своего центра инерции.

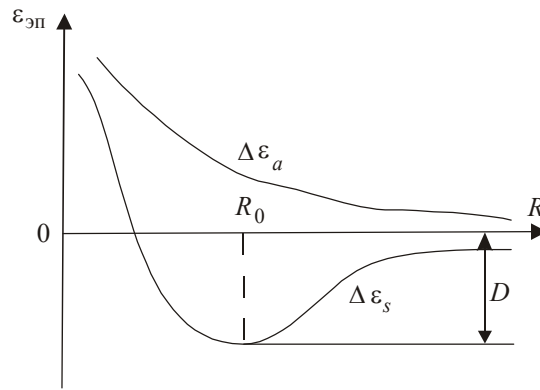


Рис. 2.10.5. Энергия связи ядер в молекуле H_2 для устойчивой и неустойчивой конфигурации электронных спинов

Полный момент импульса молекулы

$$\vec{L}_j = \vec{L}_{эп} + \vec{L}_я, \quad L_j^2 = \eta^2 j(j+1), \quad (2.10.16)$$

где j – вращательное квантовое число, $j = 1, 2, 3, \dots$

Зависимость эффективной потенциальной энергии взаимодействия между атомами от расстояния для устойчивых состояний всегда имеет минимум (рис. 2.10.6). Прочность связей атомов в молекуле определяется с помощью понятия энергии диссоциации D . Энергией диссоциации называется минимальная работа, которую необходимо совершить для разложения молекулы на атомы.

Потенциальную энергию $U(R)$ можно разложить в степенной ряд по $r = R - R_0$ вблизи точки $R = R_0$, ограничиваясь только начальными членами разложения:

$$U(R) = U(R_0) + \frac{dU}{dr} r + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dR^2} r^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3U}{dR^3} r^3 + \dots \quad (2.10.17)$$

Здесь и в дальнейшем значения производных берутся в точке $r = 0$.

В точке $R = R_0$ функция $U(R)$ имеет минимум, $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{R=R_0} = 0$.

Если в (2.10.17) пренебречь четвертым слагаемым, то

$$U(R) = U(R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dR^2} r^2. \quad (2.10.18)$$

Так как энергия колебания относительно центра инерции молекулы

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \frac{\mu\omega^2}{2}r^2, \quad \mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \Big|_{M_1=M_2=M} = \frac{M}{2},$$

M – масса ядра, то в (2.10.18)

$$\frac{1}{2} \frac{d^2U}{dR^2} = \frac{\mu\omega^2}{2},$$

где μ – приведенная масса молекулы, ω – собственная круговая частота колебаний ядер.

Из (18) следует, что изменение потенциальной энергии молекулы

$$\Delta U(R) = \frac{\mu\omega^2}{2}r^2 = \varepsilon_{\text{кол}}.$$

Таким образом, задача сведена к задаче о гармоническом осцилляторе с энергией

$$\varepsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (2.10.19)$$

где ν – колебательное квантовое число, $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

Заметим, что учет в (2.10.17) слагаемого $\frac{1}{6} \frac{d^3U}{dR^3} r^3$ будет соответствовать ангармоническим колебаниям ядер.

Атомы молекулы водорода все время вращаются вокруг центра инерции с кинетической энергии вращения

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad (2.10.20)$$

I – момент инерции молекулы, $j = 1, 2, 3, \dots$

Медленное движение ядер приводит к расщеплению каждого электронного уровня на несколько дополнительных уровней, характеризующихся значениями квантовых чисел ν и j . Так как $\varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}} \leq D$, то число таких уровней должно быть ограничено.

Сравним теперь порядок величин всех трех слагаемых энергии молекулы.

Полная энергия молекулы

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}}. \quad (2.10.21)$$

Допустим, электроны, входящие в состав электронной оболочки молекулы, в какой-то промежуток времени локализованы вблизи R_0 . Тогда неопределенность импульса в этой области пространства ($\Delta r \approx R_0$)

$$\Delta p \approx \frac{\eta}{R_0}.$$

Для основного состояния электронной подсистемы молекулы можно принять неопределенность энергии примерно равной самой энергии: $\Delta \varepsilon_{эл} \approx \varepsilon_{эл}$. Поэтому

$$\Delta \varepsilon_{эл} \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} = \frac{\eta^2}{2m_e R_0^2}.$$

Приняв для оценки $R_0 = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м, получим $\Delta \varepsilon_{эл} = 3,4$ эВ.

Для оценки величины изменения энергии колебательного движения атомов положим в (2.10.19) $u = 0$:

$$\Delta \varepsilon_{кол} \approx \varepsilon_{кол} = \frac{\eta \omega}{2}. \quad (2.10.22)$$

Вблизи точки $R = R_0$ между атомами, входящими в состав молекулы, действует квазиупругая сила, поэтому

$$\varepsilon_{кол} = \frac{kr^2}{2} = \frac{\mu \omega^2 r^2}{2}. \quad (2.10.23)$$

Следовательно,

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Подставим найденное значение ω в (22):

$$\varepsilon_{кол} = \frac{\eta^2}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2.10.24)$$

Так как

$$\Delta U(R) = \varepsilon_{кол} = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0} r^2,$$

то, как следует из (23),

$$K = \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0} = \frac{d^2}{dR^2} \left(\frac{\eta^2}{2m_e R^2} \right)_{R=R_0} = 3 \frac{\eta^2}{m_e R_0^4}.$$

Подставим значение K в (2.10.24):

$$\varepsilon_{кол} = \frac{\sqrt{3} \eta^2}{2R_0^2} \frac{1}{\sqrt{m_e \mu}} = \sqrt{3} \varepsilon_{эл} \sqrt{\frac{m_e}{\mu}}$$

и после вычислений получаем

$$\Delta \varepsilon_{кол} = \varepsilon_{кол} = 0,2 \text{ эВ}.$$

Вращательная энергия у слабовозбужденных атомов ($J = 1$)

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{\eta^2}{2\mu R_0^2} j(j+1) = 2\varepsilon_{\text{эл}} \frac{m_e}{\mu}, \quad (2.10.25)$$

вычисления дают следующий результат: $\Delta\varepsilon_{\text{вр}} = \varepsilon_{\text{вр}} = 0,002 \text{ эВ}$

Приведенные выше оценки хорошо соответствуют опытным данным. По физическому смыслу ε_0 в (10) есть полная энергия электрона в атоме водорода, находящегося в основном состоянии. В нашем случае это $\varepsilon_{\text{эл}}$. Тогда

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{эл}} = -\frac{R}{hc} \frac{1}{n^2}, \quad (2.10.26)$$

R – постоянная Ридберга, $n = 1, 2, 3, \dots, n$ – главное квантовое число. С учетом (2.10.21), (2.10.22), (2.10.25) полная энергия молекулы водорода

$$\varepsilon = \left(1 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \sqrt{3 \frac{m_e}{\mu}} - 2j(j+1) \frac{m_e}{\mu} \right) \varepsilon_{\text{эл}}. \quad (2.10.27)$$

На рис. 2.10.6 приводится схема уровней энергии молекулы водорода. Из рис. 2.10.6 следует, что интервалы между соседними уровнями энергии колебательного и вращательного движений постепенно сближаются. А так как $\varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}} \leq D$, то всегда существует определенная граница как для колебательных, так и для вращательных уровней. Из приведенных оценок видно, что интервал энергий между соседними уровнями очень мал. Поэтому отдельные спектральные линии оказываются физически неразличимыми и образуют полосы в спектре излучения. Возможность тех или иных переходов между отдельными уровнями молекулы водорода определяются правилами отбора для квантовых чисел:

$$n - \text{любое}; \quad \Delta\nu = \pm 1; \quad \Delta j = \pm 1. \quad (2.10.28)$$

Из правил отбора (2.10.28) следует, что при переходе возбужденной молекулы в основное состояние на электронный спектр в (27), имеющий дискретный характер (см. (26)), накладываются спектры колебательных и вращательных переходов. В результате весь спектр представляет систему из нескольких групп полос, расположенных в различных участках спектра.

Установленные выше результаты справедливы лишь при гармонических колебаниях ядер атомов, входящих в состав молекулы, т.е. при действии между ними квазиупругой силы. Но это будет справедливо

лишь при наличии малых отклонений ядер от положения равновесия. Если же отклонение от положения равновесия настолько велики, что сила взаимодействия будет отличаться от квазиупругой, то $\epsilon_{\text{кол}}$ перестает выражаться формулой (2.10.19). В этом случае приближенно ее можно выразить формулой вида:

$$\epsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left(1 - C_1 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right), \quad C_1 \ll 1. \quad (2.10.29)$$

Поэтому с ростом колебательного квантового числа расстояние между соседними колебательными уровнями постепенно уменьшается, а так как максимальная энергия колебательного движения не может превышать энергию диссоциации, то число колебательных уровней всегда ограничено. Частота колебаний находится в инфракрасной области спектра. Так, у молекулы CO для $\nu = 1$ $\lambda = 4,67$ мкм.

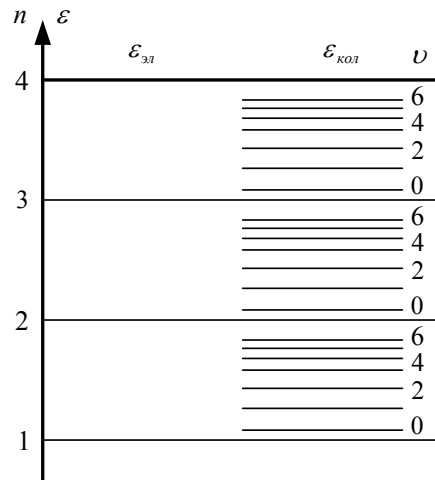


Рис. 2.10.6. Схема электронно-колебательных уровней молекулы H_2

В заключение отметим, что вскрытые на примере атома водорода общие закономерности проявляются и у более сложных многоатомных молекул, но их детальный анализ более труден и не до конца завершен до сих пор. В общем же величины энергий электронного, колебательного и вращательного движений молекулы подчиняются соотношению

$$\epsilon_{\text{эл}} : \epsilon_{\text{кол}} : \epsilon_{\text{вр}} = 1 : \sqrt{\frac{\mu_e}{\mu}} : \frac{\mu_e}{\mu},$$

получившему название принципа Борна–Оппенгеймера.