Глава 13. Уровни энергии в планетарной модели атома

Устойчивость любой системы в атомных масштабах вытекает из принципа неопределённостей Гайзенберга (четвёртый раздел седьмой главы). Поэтому последовательное изучение свойств атома возможно только в рамках квантовой теории. Тем не менее, некоторые результаты, имеющие важное практическое значение, можно получить и в рамках классической механики, приняв дополнительные правила квантования орбит.

В этой главе мы вычислим положение энергетических уровней атома водорода и водородоподобных ионов. В основу расчётов положим планетарную модель, согласно которой электроны вращаются вокруг ядра под действием сил кулоновского притяжения. Полагаем, что электроны движутся по орбитам круговой формы.

13.1. Принцип соответствия

Квантование углового момента применяется в модели атома водорода, предложенной Бором в 1913г. Бор исходил из того, что в пределе малых квантов энергии результаты квантовой теории должны соответствовать выводам классической механики. Он сформулировал три постулата.

1. Атом может длительное время находиться только в определённых состояниях с дискретными уровнями энергии E_i. Электроны, вращаясь по соответствующим дискретным орбитам, движутся ускоренно, но, тем не менее, они не излучают. (В классической электродинамике излучает всякая ускоренно движущаяся частица, если она имеет отличный от нуля заряд).
2. Излучение исходит либо поглощается квантами при переходе между энергетическими уровнями:
$$\hbar\omega_{mn} = E_n - E_m .$$
3. Принцип соответствия. Он гласит, что при переходе между высокими ($n \gg 1$) соседними орбитами n и $n+1$, частота $\omega_{n,n+1}$ излучаемого кванта энергии равна частоте ω_n вращения электрона на n–й орбите.

Из этих постулатов вытекает правило квантования момента вращения электрона

(1.1) $$M = n \cdot \hbar ,$$

где n может быть равен любому натуральному числу:

(1.1а) $$n = 1,\ 2,\ 3, \ldots$$

Параметр n называется *главным квантовым числом*. Для вывода формул (1.1) выразим энергию уровня через момент вращения. Астрономические измерения требуют знания длин волн с достаточно большой точностью: шесть верных цифр для оптических линий и до восьми — в радиодиапазоне. Поэтому при изучении атома водорода предположение о бесконечно большой массе ядра оказывается слишком грубым, так как приводит к ошибке в четвёртой значащей цифре. еобходимо учесть движение ядра. Для его учёта вводится понятие *приведённой массы.*

13.2. Приведённая масса

Электрон движется вокруг ядра под действием электростатической силы

(2.1) $$\mathbf{f} = -\frac{Ze^2}{r^3}\mathbf{r} ,$$

где $\mathbf{r}$ — вектор, начало которого совпадает с положением ядра, а конец указывает на электрон. Напомним, что Z — это атомный номер ядра, а заряды ядра и электрона равны, соответственно Ze и $-e$. По третьему закону Ньютона, на ядро действует сила, равная $-\mathbf{f}$ (она равна по модулю и направлена противоположно силе, действующей на электрон). Запишем уравнения движения электрона

(2.2a) $$m_e \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} = \mathbf{f}$$

и ядра

(2.2b) $$m_Z \frac{d\mathbf{v}_Z}{dt} = -\mathbf{f} \ .$$

Введём новые переменные: скорость электрона относительно ядра

(2.3) $$\mathbf{v} = \mathbf{v}_e - \mathbf{v}_Z$$

и скорость центра масс

(2.4) $$\mathbf{w} = \frac{m_e\mathbf{v}_e + m_Z\mathbf{v}_Z}{m_e + m_Z} \ .$$

Сложив (2.2a) и (2.2b), получим

$$\mathbf{w} = \mathrm{const} \ .$$

Таким образом, центр масс замкнутой системы движется равномерно и прямолинейно. Теперь поделим (2.2b) на m_Z и вычтем его из (2.2a), делённого на m_e. В результате получается уравнение для относительной скорости электрона:

(2.5) $$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{f} \ .$$

Входящая в него величина

(2.6) $$m = \frac{m_e m_Z}{m_e + m_Z}$$

называется *приведённой массой*. Таким образом, задача о совместном движении двух частиц — электрона и ядра — упрощается. Достаточно рассмотреть движение вокруг ядра одной частицы, положение которой совпадает с положением электрона, а её масса равна приведённой массе системы.

13.3. Связь между энергией и моментом вращения

Сила кулоновского взаимодействия направлена вдоль прямой, соединяющей заряды, а её модуль зависит только от расстояния r между ними. Следовательно, уравнение (2.5) описывает движение частицы в центрально–симметричном поле. Важным свойством движения в поле с центральной симметрией является сохранение энергии и момента вращения.

Запишем условие, что движение электрона по круговой орбите определяется кулоновским притяжением к ядру:

(3.1) $$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \ .$$

Из него следует, что кинетическая энергия

(3.2) $$T = \frac{mv^2}{2}$$

равна половине потенциальной энергии

(3.3) $$U = -\frac{Ze^2}{r},$$

взятой с обратным знаком:

(3.4) $$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}.$$

Полная энергия *E,* соответственно, равна:

(3.5) $$E = T + U = \frac{U}{2} = -T = -\frac{mv^2}{2}.$$

Она получилась отрицательной, как и должно быть для устойчивых состояний. Состояния атомов и ионов с отрицательной энергией называются *связанными*. Умножив уравнение (3.4) на $2r$ и заменив в левой части произведение mvr на момент вращения *M,* выразим скорость v через момент:

(3.6) $$v = \frac{Ze^2}{M}.$$

Подставляя полученное значение скорости в (3.5), получим искомую формулу для полной энергии:

(3.7) $$E = -\frac{Z^2me^4}{2M^2}.$$

Обратим внимание на то, что энергия пропорциональна чётной степени момента вращения. В теории Бора этот факт имеет важные следствия.

13.4. Квантование момента вращения

Второе уравнение для переменных v и r мы получим из правила квантования орбит, вывод которого выполним, исходя из постулатов Бора. Дифференцируя формулу (3.5), получаем связь между малыми изменениями момента и энергии:

(4.1) $$\Delta E = \frac{Z^2me^4}{M^2}\frac{\Delta M}{M}.$$

Согласно третьему постулату, частота излучаемого (или поглощаемого) фотона равна частоте обращения электрона на орбите:

(4.2) $$\Delta E = \hbar\omega_n = \hbar\frac{v_n}{r_n}.$$

Из формул (3.4), (4.2) и связи

$$M_n = mv_nr_n$$

между скоростью, моментом вращения и радиусом вытекает простое выражение для изменения момента импульса при переходе электрона между соседними орбитами:

(4.3) $\Delta M = \hbar$.

Интегрируя (4.3), получаем

(4.4) $M_n = n\hbar + \hbar C$.

Константу C будем искать в полуоткрытом интервале

(4.5) $0 \le C < 1$.

Двойное неравенство (4.5) не вносит никаких дополнительных ограничений: если C выходит за пределы (4.5), то её можно вернуть в этот интервал, просто перенумеровав значения момента в формуле (4.4).

Физические законы одинаковы во всех системах отсчёта. Перейдём от правовинтовой системы координат к левовинтовой. Энергия, как всякая скалярная величина, при этом останется прежней,

(4.6) $E \to E$.

Иначе ведёт себя аксиальный вектор момента вращения. Как известно, всякий аксиальный вектор при выполнении указанной операции меняет знак:

(4.7) $M \to -M$

Между (4.6) и (4.7) нет противоречия, так как энергия, согласно (3.7), обратно пропорциональна квадрату момента и остаётся прежней при смене знака M.

Таким образом, набор отрицательных значений момента должен повторять набор его положительных значений. Иными словами, для каждого положительного значения M_n обязательно должно найтись равное ему по модулю отрицательное значение M_{-m}:

(4.8) $-M_{-m} = M_n$

Объединяя (4.4) – (4.8), получаем линейное уравнение для C:

$$-(-m + C) = n + C,$$

с решением

(4.9) $C = \dfrac{m-n}{2}$.

Легко убедиться, что формула (4.9) даёт два значения константы C, удовлетворяющие неравенству (4.5):

(4.10) $C_1 = 0, \quad C_2 = \dfrac{1}{2}$.

n		-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
C=0	$M_n = n \cdot \hbar$	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
C=1/2	$M_n = (n + 1/2) \cdot \hbar$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+3/2$	$+5/2$	$+7/2$
C=1/4	$M_n = (n + 1/4) \cdot \hbar$	$-11/4$	$-7/4$	$-3/4$	$+1/4$	$+5/4$	$+9/4$	$+13/4$

Полученный результат иллюстрирует таблица, в которой приведены ряды момента для трёх значений С: 0, 1/2 и 1/4. Хорошо видно, что в последней строке (n=1/4) величина момента вращения для положительных и отрицательных значений n различается по абсолютной величине.

Совпадение с экспериментальными данными Бору удалось получить, положив константу C равной нулю. Тогда правило квантования орбитального момента описываются формулами (1). Но также имеет смысл и значение C равное половине. Оно описывает *внутренний момент* электрона, или его *спин* — понятие, которое будет подробно рассмотрено в других главах. Часто планетарную модель атома излагают, начиная с формулы (1), но исторически она была выведена из принципа соответствия.

13.5. Параметры орбиты электрона

Формулы (1.1) и (3.7) приводит к дискретному набору радиусов орбиты и скоростей электрона, которые можно перенумеровать с помощью квантового числа n:

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{Zme^2} = \frac{n^2}{Z}a_0, \quad v_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = \alpha\frac{Z}{n}c. \tag{5.1}$$

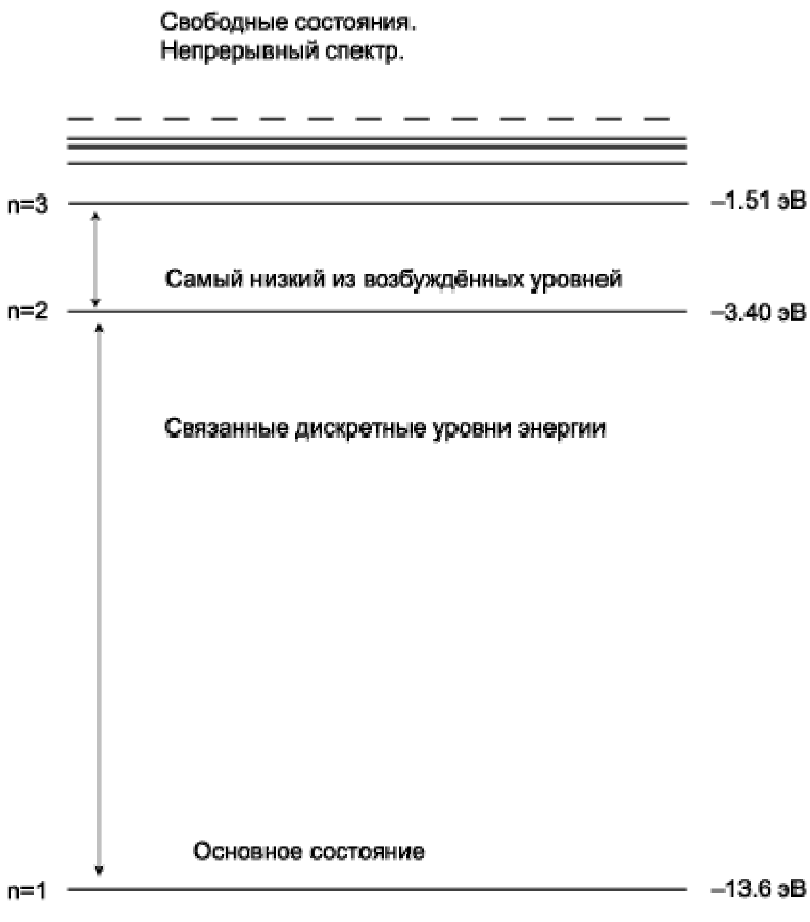

Рис.13.5.1. Схема уровней атома водорода.

Им соответствует дискретный энергетический спектр. Полная энергия электрона E_n может быть вычислена по формулам (3.5) и (5.1):

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} = -\mathrm{Ry}\frac{Z^2}{n^2}. \tag{5.2}$$

Мы получили дискретный набор энергетических состояний атома водорода или водородоподобного иона. Состояние, отвечающее значению n, равному единице, называется *основным,* все остальные — *возбуждёнными,* а если n очень велико, $n \gg 1$, то — *сильно возбуждёнными.* Рисунок 13.5.1 иллюстрирует формулу (5.2) для атома водорода. Пунктиром обозначена граница ионизации. Хорошо видно, что первый возбуждённый уровень значительно ближе к границе ионизации, чем к основному

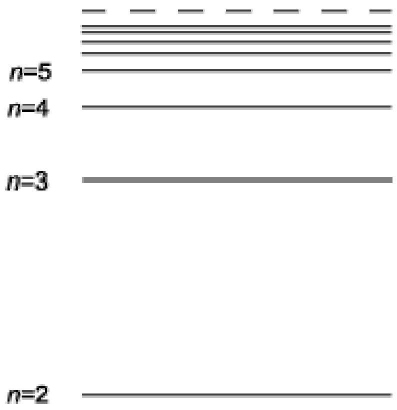

Рис.13.5.2. Возбуждённые уровни атома водорода.

состоянию. Приближаясь к границе ионизации, уровни на рис.13.5.2 постепенно сгущаются. Бесконечно много уровней имеет только уединённый атом. В реальной среде различные взаимодействия с соседними частицами приводят к тому, что у атома остаётся только конечное число нижних уровней. Например, в условиях звёздных атмосфер атом имеет обычно 20–30 состояний, но в разреженном межзвёздном газе могут наблюдаться сотни уровней, но не более тысячи.

В первой главе мы ввели ридберг, исходя из соображений размерности. Формула (5.2) раскрывает физический смысл этой константы как удобной единицы измерения энергии атома. Кроме того, она показывает, что Ry зависит от отношения m_e / m_Z :

$$\text{Ry} = \frac{\text{Ry}_\infty}{1 + \dfrac{m_e}{M_Z}}. \tag{5.3}$$

В силу большого различия масс ядра и электрона эта зависимость является весьма слабой, но в некоторых случаях ею пренебрегать нельзя. В числителе последней формулы стоит константа

$$\text{Ry}_\infty = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 2.17992 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 13.60583 \text{ эВ}, \tag{5.4}$$

к которой стремится величина Ry при неограниченном увеличении массы ядра. Таким образом, мы уточнили единицу измерения Ry, приведённую в первой главе.

Правило квантования момента (1.1), конечно, является менее точным, чем выражение (12.6.1) для собственного значения оператора $\hat{l}^2$. Соответственно, формулы (3.6) – (3.7) имеют весьма ограниченный смысл. Тем не менее, как мы убедимся ниже, окончательный результат (5.2) для уровней энергии совпадает с решением уравнения Шредингера. Им можно пользоваться во всех случаях, если релятивистские поправки пренебрежимо малы.

Итак, согласно планетарной модели атома, в связанных состояниях скорость вращения, радиус орбиты и энергия электрона принимают дискретный ряд значений и полностью определяются величиной главного квантового числа. Состояния с положительной энергией называют *свободными*; они не квантуются, и все параметры электрона в них, кроме момента вращения, могут принимать любые значения, не противоречащие законам сохранения. Момент вращения квантуется всегда.

Формулы планетарной модели позволяют вычислить потенциал ионизации атома водорода или водородоподобного иона, а также длину волны перехода между состояниями с разными значениями *n*. Можно также оценить размер атома, линейную и угловую скорости движения электрона по орбите.

Выведенные формулы имеют два ограничения. Во–первых, в них не учитываются релятивистские эффекты, что даёт ошибку порядка $(v/c)^2$. Релятивистская поправка растёт по мере увеличения заряда ядра как Z^4 и для иона FeXXVI уже составляет доли процента. В конце данной главы мы рассмотрим этот эффект, оставаясь в рамках планетарной модели. Во–вторых, помимо квантового числа *n* энергия уровней определяется другими параметрами — орбитальным и внутренним моментами электрона. Поэтому уровни расщепляются на несколько подуровней. Величина расщепления также пропорциональна Z^4 и становится заметной у тяжёлых ионов.

Все особенности дискретных уровней учитываются в последовательной квантовой теории. Тем не менее, простая теория Бора оказывается простым, удобным и достаточно точным методом исследования структуры ионов и атомов.

13.6.Постоянная Ридберга

В оптическом диапазоне спектра обычно измеряется не энергия кванта *E*, а длина волны λ перехода между уровнями. Поэтому для измерения энергии уровня часто используется волновое число *E/hc*, измеряемое в обратных сантиметрах. Волновое число, соответствующее Ry_∞, обозначается R_∞:

$$(6.1) \qquad R_\infty = \frac{\mathrm{Ry}_\infty}{hc} = 109737.31534\ \text{см}^{-1}.$$

Индекс ∞ напоминает о том, что масса ядра в этом определении считается бесконечно большой. С учётом конечной массы ядра постоянная Ридберга равна

$$(6.2) \qquad R_Z = \frac{R_\infty}{1 + \dfrac{m_e}{m_Z}}.$$

У тяжёлых ядер она больше, чем у лёгких. Отношение масс протона и электрона равно

$$(6.3) \qquad m_p / m_e = 1836.152701.$$

Подставляя это значение в (2.2) получим численное выражение постоянной Ридберга для атома водорода:

$$(6.4) \qquad R_\mathrm{H} = 109677.58\ \text{см}^{-1}.$$

Ядро тяжёлого изотопа водорода — дейтерия — состоит из протона и нейтрона, и приблизительно вдвое тяжелее ядра атома водорода — протона. Поэтому, согласно (6.2), постоянная Ридберга у дейтерия R_D больше, чем у водорода R_H:

$$(6.5) \qquad R_\mathrm{D} = 109708.60\ \text{см}^{-1}.$$

Ещё выше она у нестабильного изотопа водорода — трития, ядро которого состоит из протона и двух нейтронов.

У элементов середины таблицы Менделеева эффект изотопического сдвига конкурирует с эффектом, связанным с конечными размерами ядра. Эти эффекты имеют противоположный знак и компенсируют друг друга для элементов, близких к кальцию.

13.7. Изоэлектронная последовательность водорода

Согласно определению, данному в четвёртом разделе седьмой главы, ионы, состоящие из ядра и одного электрона, называются водородоподобными. Иными словами, они относятся к изоэлектронной последовательности водорода. Их структура качественно напоминает атом водорода, а положение энергетических уровней ионов, заряд ядра которых не слишком велик (Z < 10), может быть вычислено по простой формуле (5.2). Однако у высокозарядных ионов (Z > 20) появляются количественные отличия, связанные с релятивистскими эффектами: зависимостью массы электрона от скорости и спин–орбитальным взаимодействием.

Мы рассмотрим наиболее интересные в астрофизике ионы гелия, кислорода и железа. В спектроскопии заряд иона задаётся с помощью *спектроскопического символа*, который записывается римскими цифрами справа от символа химического элемента. Число, изображаемое римской цифрой, на единицу превышает количество удалённых из атома электронов. Например, атом водорода обозначается как HI, а водородоподобные ионы гелия, кислорода и железа, соответственно, HeII, OVIII и FeXXVI. Для многоэлектронных ионов спектроскопический символ совпадает с эффективным зарядом, который «чувствует» валентный электрон.

Рассчитаем движение электрона по круговой орбите с учётом релятивистской зависимости его массы от скорости. Уравнения (3.1) и (1.1) в релятивистском случае выглядят следующим образом:

$$\text{7.1a}\qquad \frac{mv^2}{r\cdot\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{Ze^2}{r^2},$$

$$\text{7.1b}\qquad \frac{mvr}{\sqrt{1-\beta^2}} = n\hbar.$$

Приведённая масса m определена формулой (2.6). Напомним также, что

$$\beta = v^2\big/c^2 .$$

Умножим первое уравнение на r^2 и поделим его на второе. В результате получим

$$(7.2)\qquad v = \frac{Ze^2}{n\hbar}, \qquad \beta = \frac{Z}{n}\alpha.$$

Постоянная тонкой структуры α введена в формуле (2.2.1) первой главы. Зная скорость, вычисляем радиус орбиты:

$$(7.3)\qquad r = \frac{n\hbar\sqrt{1-\beta^2}}{mc\beta}.$$

В специальной теории относительности кинетическая энергия равна разности полной энергии тела и его энергии покоя при отсутствии внешнего силового поля:

$$(7.4)\qquad T = m\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right).$$

Потенциальная энергия U как функция r определяется формулой (3.3). Подставляя в выражения для T и U полученные значения β и r, получим полную энергию электрона:

$$(7.5)\qquad E = T + U = mc^2\left(\sqrt{1-\beta^2}-1\right) = mc^2\left(\sqrt{1-\left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2}-1\right).$$

Для электрона, вращающегося на первой орбите водородоподобного иона железа, величина β^2 равна 0.04. У более лёгких элементов она, соответственно, ещё меньше. При $\beta \ll 1$ справедливо разложение

$$(7.6)\qquad E = -mc^2\left(\frac{1}{2}\beta^2+\frac{1}{8}\beta^4\right).$$

Первое слагаемое, как легко убедиться, с точностью до обозначений равно значению энергии (5.2) в нерелятивистской теории Бора, а второе представляет собой искомую релятивистскую поправку. Обозначим первое слагаемое как E_B, тогда

$$(7.7)\qquad E = E_B\left[1+\left(\frac{\alpha Z}{2n}\right)^2\right] = E_B + E^{(m)}.$$

Выпишем в явном виде выражение для релятивистской поправки:

$$(7.8)\qquad E^{(m)} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{4n^4}\mathrm{Ry}.$$

Итак, относительная величина релятивистской поправки пропорциональна произведению $\alpha^2 Z^4$. Учёт зависимости массы электрона от скорости приводит к увеличению глубины уровней. Это можно понять следующим образом: абсолютная величина энергии растёт вместе с массой частицы, а движущийся электрон тяжелее неподвижного. Ослабление эффекта с ростом квантового числа n является следствием более медленного движения электрона в возбуждённом состоянии. Сильная зависимость от Z является следствием высокой скорости электрона в поле ядра с большим зарядом. В дальнейшем мы вычислим эту величину по правилам квантовой механики и получим новый результат — снятие вырождения по орбитальному моменту.

13.8. Высоковозбуждённые состояния

Состояния атома или иона любого химического элемента, в котором один из электронов находится на высоком энергетическом уровне, называют *высоковозбуждёнными*, или *ридберговскими.* Они обладают важным свойством: положение уровней возбуждённого электрона с достаточно высокой точностью может быть описано в рамках модели Бора. Дело в том, что электрон с большим значением квантового числа n, согласно (5.1), находится очень далеко от ядра и других электронов. Такой электрон в спектроскопии принято называть «оптическим», или «валентным», а остальные электроны вместе с ядром — «атомным остатком». Схематически структура атома с одним сильно возбуждённым электроном изображена на рис.13.8.1. Слева внизу помещен атомный

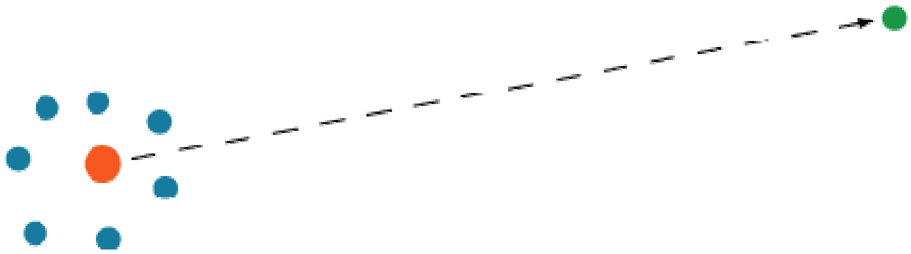

Рис.13.8.1. Ядро (●), электроны атомного остатка (●) и оптический электрон (●).

остаток: ядро и электроны в основном состоянии. Пунктирная стрелка указывает на валентный электрон. Расстояния между всеми электронами внутри атомного остатка гораздо меньше, чем расстояние от любого из них до оптического электрона. Поэтому их суммарный заряд можно считать практически полностью сосредоточенным в центре. Следовательно, можно полагать, что оптический электрон движется под действием кулоновской силы, направленной к ядру, и, таким образом, его уровни энергии вычисляются по формуле Бора (5.2). Электроны атомного остатка экранируют ядро, но не полностью. Для учёта частичной экранировки введено понятие *эффективного заряда* атомного остатка Z_{eff}. В рассматриваемом случае сильно удалённого электрона величина Z_{eff} равна разности атомного номера химического элемента Z и числа электронов атомного остатка. Здесь мы ограничимся случаем нейтральных атомов, для которых $Z_{\mathrm{eff}} = 1$.

Положение сильно возбуждённых уровней получается в теории Бора для любого атома. Достаточно в (2.6) заменить m_Z на массу атомного остатка m_{R}, которая меньше массы атома m_{A} на величину массы электрона. С помощью получаемого отсюда тождества

$$\frac{1}{1+\dfrac{m_e}{m_{\mathrm{R}}}} = 1 - \frac{m_e}{m_{\mathrm{A}}}$$

мы можем выразить постоянную Ридберга как функцию атомного веса A рассматриваемого химического элемента:

$$(8.1) \qquad R = R_\infty\left(1 - \frac{1}{1822.8\cdot A}\right)$$

Множитель перед A равен обратной величине атомного веса электрона. В расчётах мы исходили из физической шкалы, в которой атомный вес изотопа углерода ^{12}C равен точно двенадцати. Атомные веса водорода и гелия в этой шкале равны, соответственно, 1.007825 и 4.00260.