

20 Атомы щелочных металлов

Введение

К щелочным металлам относятся химические элементы первой группы таблицы Менделеева: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и нестабильный элемент франций Fr. В спектрах космических объектов наблюдаются также резонансные линии ионов, принадлежащих изоэлектронным последовательностям лития и натрия, например, [CIV], [OVI], [FeXVI], [NiXIII]. Большую роль в изучении звёзд и межзвёздной среды играют резонансные дублеты MgII и CaII.

Щелочные элементы легко возбуждаются, а их резонансные переходы имеют самые низкие потенциалы ионизации во всей таблице Менделеева. Это обусловлено слабой связью с атомом его валентного, или «оптического» электрона. Удалённость оптического электрона делает щелочные элементы похожими на атомы в состоянии сильного возбуждения (глава 13). Она обуславливает применимость к щелочным элементам модели центрально-симметричного поля, в котором справедлив закон сохранения орбитального момента, и, следовательно, возможна классификация уровней по квантовому числу l .

Щелочные элементы имеют также определённое сходство с атомом водорода. Поле электронов атомного остатка можно считать центрально-симметричным, но не кулоновским: оптический электрон поляризует атомный остаток, поэтому его поле содержит дипольную составляющую, потенциал которой обратно пропорционален квадрату расстояния r до ядра:

$$U_{\text{Dip}}(r) = -\frac{B}{r^2}. \quad (20.1)$$

Дипольная добавка приводит к тому, что полный потенциал $U(r)$, сохраняя центральную симметрию, уже не пропорционален функции $1/r$, то есть, не подчиняется закону Кулона. Следовательно, исчезает присущее водороду «случайное», или кулоновское вырождение.

Отсутствие кулоновского вырождения означает, что энергия дискретного состояния зависит от орбитального квантового числа l . Главное квантовое число n теперь теряет смысл единственного параметра, однозначно определяющего энергию дискретного состояния. Классификация квантовых состояний в центрально-симметричном поле общего (не кулоновского) типа вытекает из свойств решения уравнения Шредингера.

20.1 Классификация уровней в центрально-симметричном поле

Электростатическое поле называется центрально-симметричным, если его потенциал $U(r)$ однозначно определяется расстоянием до ядра.

По существу, уравнение Шредингера для случая центральной симметрии выведено в главе 16 при специальной форме потенциала. Повторим вывод для произвольной функции $U(r)$. В уравнении (9.4) представим волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ в виде произведения $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и выполним операцию разделения переменных, как это сделано в разделах 16.3 и 16.5. В результате получим уравнение для радиальной части волновой функции

$$\Delta_r R + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R. \quad (20.2)$$

Оно является обобщением уравнения (16.3.4) задачи о кулоновском потенциале. В рассматриваемом случае радиальная часть волновой функции определяется эффективным потенциалом

$$U(r)_{\text{eff}} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (20.3)$$

Аналогично (16.5.4), «центробежный» потенциал

$$U_{\text{cf}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

обуславливает зависимость $U(r)_{\text{eff}}$ от орбитального квантового числа оптического электрона.

В разделе 16.4 мы выяснили, что в любом атоме есть основное состояние; над ним находится некоторое число уровней, определяющих своеобразие данной системы, а выше — бесконечное множество сгущающихся уровней вблизи границы ионизации. Этот результат вытекает из соотношения неопределённостей Гейзенберга. Каждому определённом значению l соответствует своя функция $U(r)_{\text{eff}}$ и, соответственно — бесконечное число дискретных уровней. Перенумеруем их посредством главного квантового числа n следующим образом. Основному состоянию припишем значение $n=l+1$, а номера остальных энергетических уровней в порядке возрастания последовательно увеличиваем на единицу. Таким образом, при заданном l главное квантовое число принимает бесконечный ряд значений

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (20.4)$$

Такой способ нумерации уровней согласуется с правилом (16.6.26), связывающим квантовые числа n и l в случае кулоновского поля. Действительно, из (20.4) при фиксированном значении n вытекает (16.6.26). У щелочных элементов самые низкие состояния заняты электронами атомного остатка. Поэтому главное квантовое число оптического электрона n_0 начинается не с $l+1$, а с больших значений. Они приведены в табл.20.1.

Таблица 20.1. Главное квантовое число в основном состоянии

Элемент		Z	n_0
Литий	Li	3	2
Натрий	Na	11	3
Калий	K	19	4
Рубидий	Rb	37	5
Цезий	Cs	55	6
Франций	Fr	87	7

20.2 Энергетические уровни щелочных элементов

Потенциал электростатического поля $U(r)$, создаваемого ядром и электронами атомного остатка, состоит, главным образом, из двух частей:

$$U(r) = U_{\text{Coul}}(r) + U_{\text{Dip}}(r). \quad (20.5)$$

Первое слагаемое

$$U_{\text{Coul}}(r) = -\frac{Z_{\text{eff}}(r)e^2}{r} \quad (20.6)$$

представляет собой кулоновское поле ядра, компенсированное электронами атомного остатка. Степень экранировки описывают с помощью эффективного заряда Z_{eff} атомного остатка. Чем ближе точка наблюдения к электронному облаку, тем слабее экранировка и тем больше становится эффективный заряд. Вблизи ядра величина Z_{eff} близка к атомному номеру химического элемента N , а в пределе больших значений r она стремится к единице сверху, всегда оставаясь несколько больше:

$$1 < Z_{\text{eff}} < N. \quad (20.7)$$

Таким образом, слагаемое $U_{\text{Coul}}(r)$ обратно пропорционально расстоянию до ядра лишь в отдельных весьма ограниченных диапазонах r . А в целом его зависимость от r отличается от закона Кулона.

Хотя искажения, вносимые дипольной добавкой потенциала и неоднородностью экранировки заряда ядра, приводят к принципиальному отличию щелочных элементов от атома водорода, тем не менее, количественные изменения оказываются сравнительно небольшими. Так как электроны атомного остатка занимают все нижние состояния, то основное состояние оптического электрона соответствует возбуждённому состоянию атома водорода. Неполное экранирование поля ядра приводит к тому, что энергетические уровни щелочных элементов располагаются глубже уровней атома водорода с тем же самым значением главного квантового числа. Энергию уровней атомов щелочных металлов принято записывать в виде, аналогичном для водорода, с помощью специально

вводимого *эффективного главного квантового числа* n_* :

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{n_*^2} \quad (20.8)$$

Согласно написанному выше, величина n_* должна быть меньше главного квантового числа n :

$$n_* = n - \mu_l. \quad (20.9)$$

Мы ввели параметр $\mu_l > 0$, называемый квантовым дефектом. Величина $-\mu_l$ называется *поправкой Ридберга*. Его зависимость от квантовых чисел n и l оптического электрона можно определить путём анализа уравнения Шредингера. Индекс « l » напоминает о том, что квантовый дефект определяется, в основном, орбитальным моментом.

20.3 Квантовый дефект

Зафиксируем некоторое значение эффективного заряда Z_{eff} и приведём уравнение (20.1) к форме, аналогичной (16.3.4), как это было сделано в разделах 16.2 и 16.3. В результате получим уравнение для радиальной части волновой функции:

$$\Delta_r R + \left[-k^2 + \frac{b}{r} + \frac{\beta}{r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (20.10)$$

Волновое число k определяется из (16.2.1), а параметр b вычисляется по формуле

$$b = \frac{2Z_{\text{eff}}me^2}{\hbar^2},$$

отличающейся от (16.2.2) лишь заменой заряда ядра на Z_{eff} . Аналогично из (20.1) получается член β/r^2 , описывающий дипольную часть потенциала. Мы будем считать её малой по сравнению с центробежным потенциалом:

$$\beta \ll l(l+1). \quad (20.11)$$

Последнее условие исключает состояния с $l=0$. Поэтому последующие рассуждения справедливы только для электронов с отличным от нуля орбитальным моментом. Экспериментальные измерения также указывают на особые свойства s -электронов в щелочных атомах, в чём мы убедимся ниже. Последние два слагаемых в квадратных скобках (20.10) одинаково зависят от r . Объединяя их, приходим к уравнению

$$\Delta_r R + \left[-k^2 + \frac{b}{r} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Оно получается из (16.3.4) заменой l на l' . Соответственно, собственное значение энергии равно

$$E = \frac{Z_{\text{eff}}^2}{(n_r + l' + 1)^2} Ry. \quad (20.12)$$

Таблица 20.2. Квантовый дефект s -электронов атома натрия

состояние	μ_l
3s	1.373
4s	1.357
5s	1.352
6s	1.351
7s	1.350
8s	1.350

Величина l' является корнем квадратного уравнения

$$l'(l' + 1) = l(l + 1) - \beta.$$

Физический смысл имеет решение

$$l' = -\frac{1}{2} + \sqrt{(l + 1/2)^2 - \beta}.$$

Вынесем из-под корня $(l+1/2)$ и, воспользовавшись условием (20.11), выполним разложение по малому параметру β , удержав первые два члена:

$$l' = l - \frac{\beta}{2l + 1}. \quad (20.13)$$

Для того, чтобы получить (20.8) из (20.13) и (20.9), надо в рассматриваемом приближении величину квантового дефекта положить равной

$$\mu_l = \frac{\beta}{2l + 1}. \quad (20.14)$$

Последняя формула явно выражает снятие кулоновского вырождения: уровни с одинаковыми значениями n , но разными l у атомов щелочных элементов оказываются раздвинутыми. По этой причине их спектры значительно богаче спектра атома водорода.

Ещё одно отличие щелочных элементов от атома водорода заключается в большой величине спин-орбитального взаимодействия. Их резонансные линии, начиная с натрия, имеют заметную дублетную структуру, причём расщепление линий растёт с атомным номером химического элемента.

Величину квантового дефекта берут из спектроскопических измерений. В табл.20.2 приведены значения μ_l для шести состояний s -электрона атома натрия, в которых главное квантовое число последовательно увеличивается на единицу. Вначале величина μ_l несколько убывает с ростом n , но затем остаётся практически постоянной.

Зависимость квантового дефекта от l выражена гораздо сильнее, она проиллюстрирована на рис.20.1. Квантовый дефект определяется взаи-

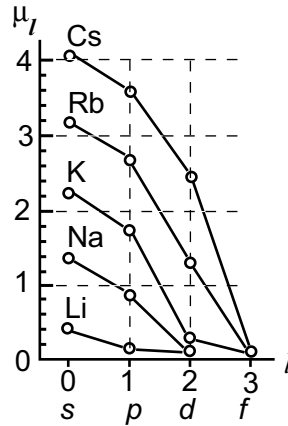


Рис. 20.1. Квантовый дефект щелочных элементов

модействием оптического электрона с электронами атомного остатка. Это взаимодействие наиболее велико на малых расстояниях от ядра, где радиальная волновая функция определяется формулой (16.6.5):

$$R(r) \propto r^l.$$

Соответственно, вероятность $W(r)dr$ обнаружить оптический электрон внутри шарового слоя между сферами радиуса r и $r+dr$ пропорциональна

$$W(r)dr \propto r^{2l+2}dr, \quad (20.15)$$

как это следует из (16.8.1). Теперь становится ясной зависимость квантового дефекта от величины орбитального момента оптического электрона. Частица с большим моментом мало времени проводит вблизи атомного остатка, она слабо с ним взаимодействует, поэтому её состояние ближе к состоянию атома водорода.

Для s -состояний у различных щелочных металлов μ_s меняется примерно на единицу при переходе к следующему элементу, так же, как и главное квантовое число основного состояния n_0 (табл. 20.1), поэтому потенциалы ионизации меняются слабо.

Квантовый дефект является существенно положительной величиной: центробежный потенциал как бы уменьшается за счет дипольного потенциала, поэтому потенциальная яма на рис.20.2 опускается глубже и уровни будут «затоплены» по сравнению с уровнями атома водорода. К тому же результату приводит и неполное экранирование заряда ядра электронами атомного остатка. Энергетические состояния щелочных элементов в сравнении с атомом водорода схематически приведены на рис.20.3. Уровни водорода отмечены горизонтальными штриховыми линиями. Справа от каждой такой линии написано соответствующее ей значение главного квантового числа.

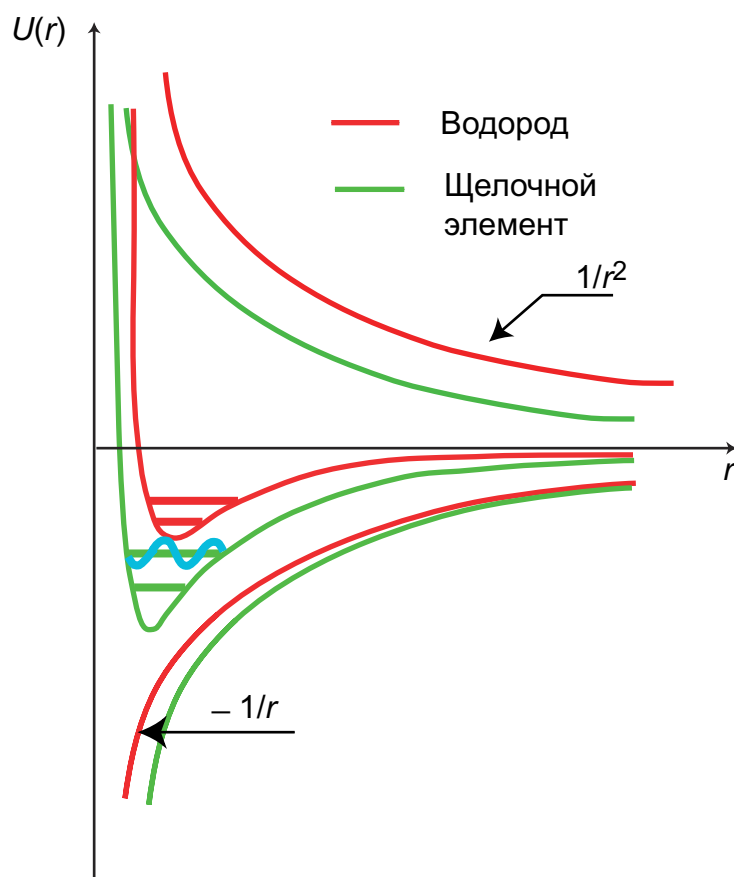


Рис. 20.2. Потенциальные кривые водорода и атома щелочного элемента

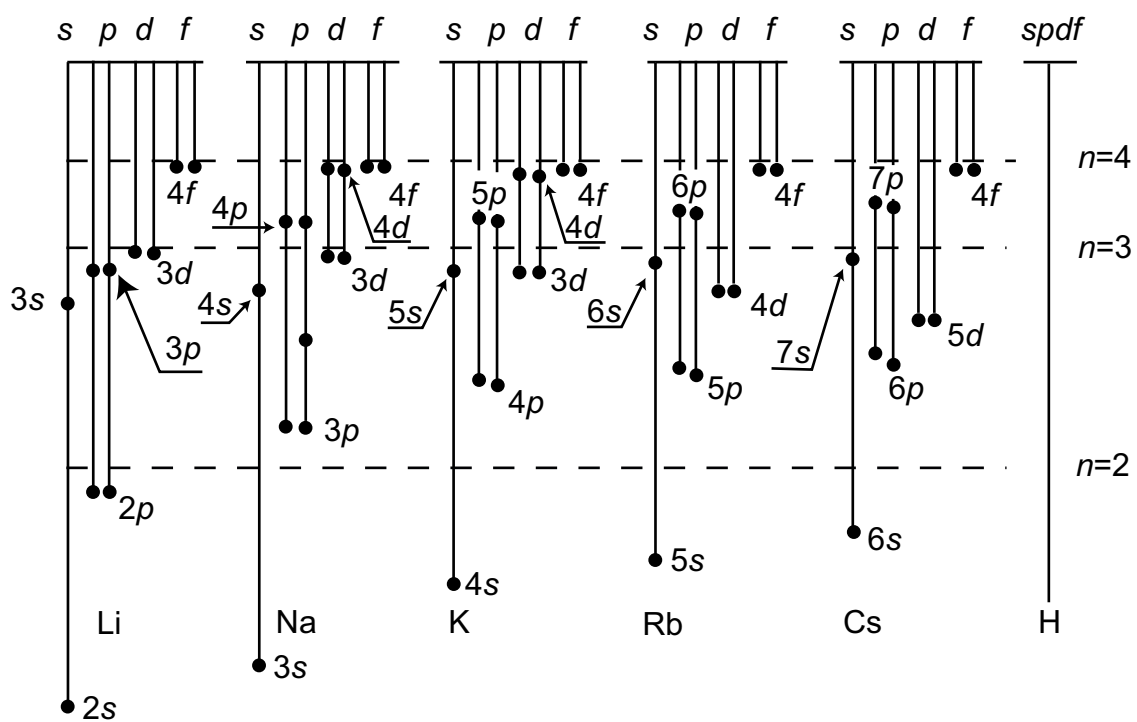


Рис. 20.3. Уровни атомов щелочных атомов

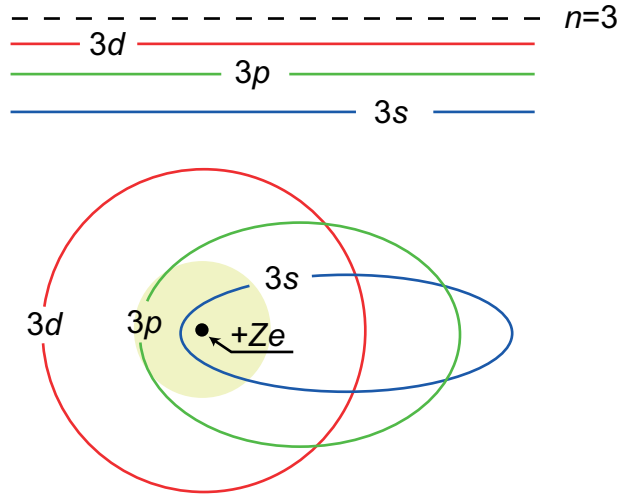


Рис. 20.4. Эллиптические орбиты и уровни натрия

Отчётливо видно особенно низкое положение s -электронов. Состояния с $l=1$ расположены заметно выше. Тем не менее, в атомах калия, рубидия и цезия уровни np находятся ниже уровней $(n-1)d$. Аналогичная ситуация имеет место при сравнении d и f -состояний. Но при достаточно высоких значениях орбитального момента, а именно, начиная с f -электронов, уровни щелочных металлов практически не отличимы от уровней атома водорода.

Уменьшение квантового дефекта с ростом орбитального момента можно объяснить и в рамках теории эллиптических орбит. Рассмотрим, например, уровни атома натрия в основном состоянии $n=n_0=3$. На рис.20.4 внизу представлены три орбиты, соответствующие $n=3$, а наверху — уровни (без сохранения масштаба). Штриховыми линиями помечены состояния $n=2$ и $n=3$ атома водорода. Наиболее близок к водородоподобному уровень $3d$, ему соответствует круговая орбита, лежащая за пределами атомного остатка. Наибольшее смещение испытывает уровень $3s$ с самой вытянутой орбитой. Строго говоря, состояние с равным нулю орбитальным моментом не может существовать в теории Бора-Зоммерфельда, основанной на представлении о движении по определённым траекториям. Но в данном случае нам нужен только факт сильной вытянутости орбиты. Перепишем уравнение (20.8) в следующем виде:

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{n_*^2} = -\frac{(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})})^2}{n^2} Ry = -\frac{(Z - \sigma_{nl}^{(\text{stat})})^2}{n^2} Ry. \quad (20.16)$$

Здесь $\sigma_{nl}^{(\text{stat})}$ — константа электростатического экранирования поля ядра электронами атомного остатка, а $Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}$ — соответствующий ей эффе-

тивный заряд. Эффективный заряд может принимать разные значения, в зависимости от рассматриваемого процесса.

Для $3d$ -электрона экранировку осуществляют все электроны остова:

$$\sigma_{3d}^{(\text{stat})} \approx Z - 1,$$

поэтому эффективный заряд в состоянии $3d$ близок к единице:

$$\left(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}\right)_{3d} \approx 1,$$

а эффективное главное квантовое число — к его значению для атома водорода:

$$(n_*)_{3d} \approx n.$$

Таким образом, уровень $3d$ является практически водородоподобным.

Орбита $3p$ -электрона проникает внутрь остова, и в точке наибольшего сближения с ядром в экранировке принимают участие не все электроны, а только те, которые попадают в затенённую область остова на рис.20.4. Следовательно, выполняется неравенство $\sigma_{3p}^{(\text{stat})} < \sigma_{3d}^{(\text{stat})}$ и $\left(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}\right)_{3d} > 1$, так что $(n_*)_{3p} < (n_*)_{3d}$ и $\mu_{3p} > \mu_{3d}$. Глубина проникновения $3s$ -электрона ещё выше, экранирование ещё слабее, следовательно, квантовый дефект ещё возрастает по сравнению с уровнем $3p$. Все эти результаты сведём в одну таблицу:

$$\begin{array}{ccccccc} \sigma_{3s}^{(\text{stat})} & < & \sigma_{3p}^{(\text{stat})} & < & \sigma_{3d}^{(\text{stat})} & \approx & Z - 1 \\ \left(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}\right)_{3s} & > & \left(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}\right)_{3p} & > & \left(Z_{\text{eff}}^{(\text{stat})}\right)_{3d} & \approx & 1 \\ (n_*)_{3s} & < & (n_*)_{3p} & < & (n_*)_{3d} & \approx & n \\ \mu_{3s} & > & \mu_{3p} & > & \mu_{3d} & \approx & 0 \\ E_{3s} & < & E_{3p} & < & E_{3d} & \approx & E_3. \end{array}$$

Рассуждения в рамках полуклассической теории наглядно дополняют полученный выше результат квантовой теории.

20.4 Структура энергетических уровней и спектральные серии

Большая глубина s -состояний приводит к появлению новой системы резонансных переходов, отсутствующей у атома водорода. Если в атоме водорода главное квантовое число n изменяется на единицу (линия Ly_α), то в щелочных металлах имеет место переход $ns \rightarrow np$ при неизменном значении n . Вообще, рассмотренное выше поведение s -, p - и d -электронов определяет богатую структуру спектров щелочных металлов в оптическом диапазоне. На рисунке 20.5 изображена диаграмма Гротриана для атома натрия вместе с соответствующими уровнями атома

водорода. Чтобы не переусложнять общую картину, тонкую структуру линий мы обсудим позднее. Хорошо видно, как снятие кулоновского вырождения приводит к значительному увеличению числа наблюдаемых переходов. Правила отбора для щелочных элементов,

$$\Delta l = \pm 1$$

по существу, уже были получены в разделе 19.5 при решении задачи для кулоновского поля. Наблюдаются следующие серии линий:

$np \rightarrow n_0s, n \geq n_0$	—	главная серия (principal)
$ns \rightarrow n_0p, n \geq n_0+1$	—	резкая серия (sharp), или II побочная
$nd \rightarrow n_0p, n \geq (n_d)_{\min}$	—	диффузная серия (diffuse), I побочная
$nf \rightarrow (n_d)_{\min}, n \geq (n_f)_{\min}$	—	фундаментальная серия (fundamental)

Значения параметров $(n_d)_{\min}$ и $(n_f)_{\min}$ приведены в таблице:

		Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$(n_d)_{\min}$	=	3	3	3	4	5	6
$(n_f)_{\min}$	=	4	4	4	4	4	5

В случае диффузной серии возможно $n < n_0$, что связано с особенностями заполнения d -оболочки. Названия оболочек (s, p, d, f) произошли из начальных букв английских названий серий. Фундаментальную серию называют также *серией Бергмана*.

20.5 Тонкая структура

Спин-орбитальное взаимодействие, как и в случае атома водорода, определяет дублетную структуру уровней, причём у щелочных металлов разность длин волн может быть весьма значительной. Жёлтые линии резонансного дублета натрия с длинами волн $\lambda=5895.94\text{\AA}$ и $\lambda=5889.97\text{\AA}$ наблюдаются в спектре многих космических объектов. Фраунгофер, на заре спектроскопии изучавший спектр Солнца, обозначил эти линии, соответственно, как D_1 и D_2 , эти обозначения сохранились до сих пор. Схематически резонансный дублет натрия изображен на рис.20.6. В табл.20.3 приведены длины волн резонансных переходов всех щелочных металлов, кроме нестабильного франция. Во втором и третьем столбцах содержатся длины волн линий, в последнем — их разность.

Длины волн разных элементов сравнительно мало отличаются друг от друга. Для объяснения этого факта снова обратимся к рис.20.1. Легко видеть, что отрезки прямых $\mu_l(l)$ на участке $s-p$ практически параллельны. Следовательно, квантовые дефекты у всех щелочных элементов меняются приблизительно одинаково, что и означает близость длин волн резонансных переходов.

Расщепление быстро растёт с атомным номером химического элемента. Относительно большая величина $\Delta\lambda$ в сравнении с атомом водорода

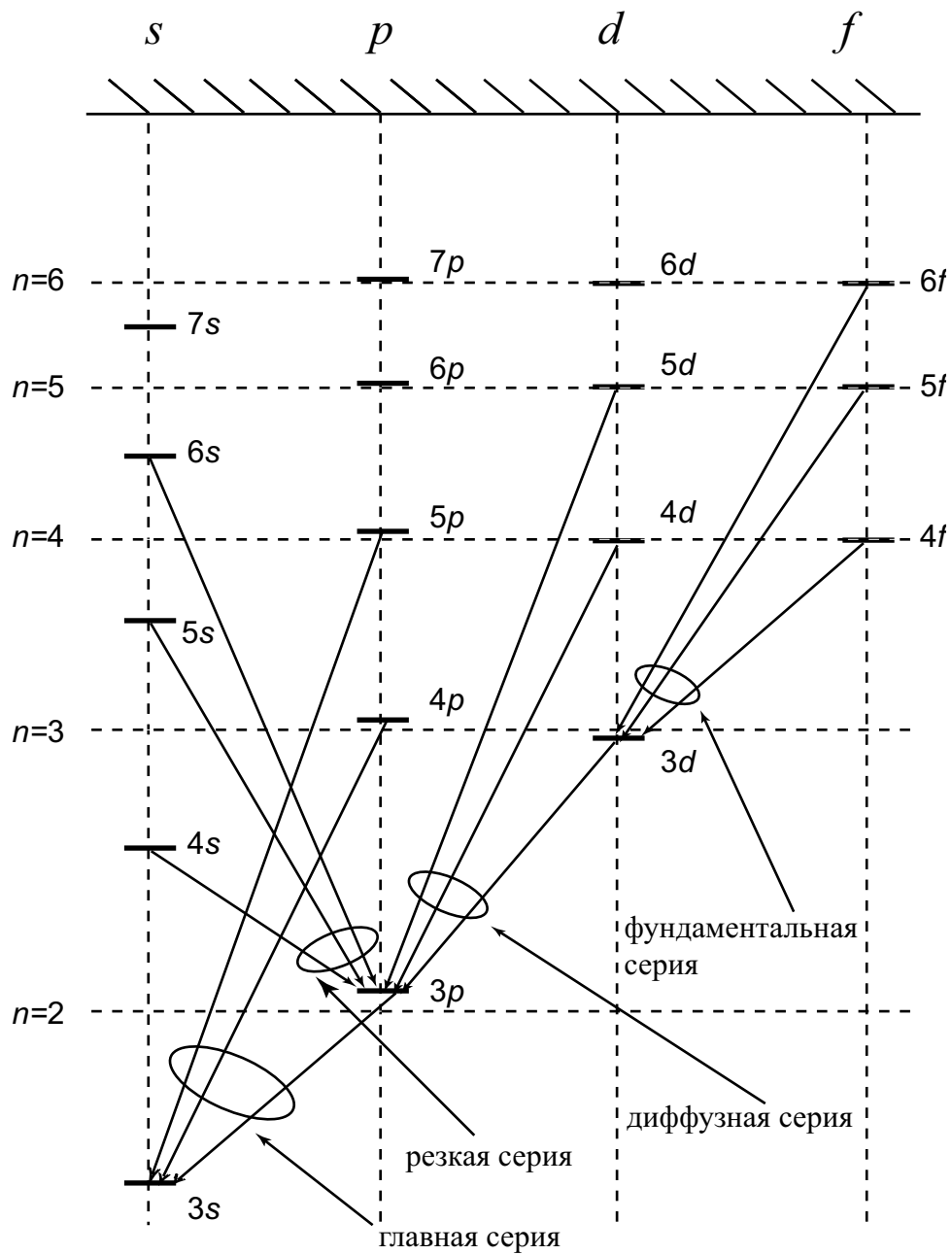


Рис. 20.5. Электрические дипольные переходы атома натрия

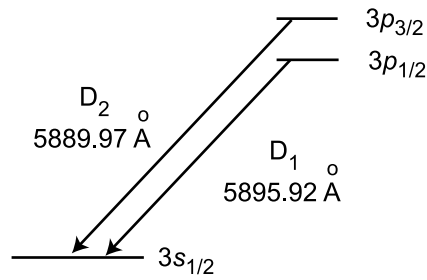


Рис. 20.6. Резонансный дублет натрия

Таблица 20.3. Длины волн резонансных дублетов

Элемент	$\lambda_1, \text{Å}$	$\lambda_2, \text{Å}$	$\Delta\lambda, \text{Å}$
Li	6707.76	6707.91	0.15
Na	5889.95	5895.92	5.97
K	7664.90	7698.96	34.06
Rb	7800.27	7947.60	147.33
Cs	8521.12	8943.46	422.34

объясняется неполным экранированием заряда ядра электронами атомного остатка. Воспользовавшись формулой (18.8.2), получим величину энергетической щели между уровнями $j = 3/2$ и $j = 1/2$:

$$\Delta E_{nl} = \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3 l(l+1)} \text{Ry}. \quad (20.17)$$

Согласно сказанному выше, она даёт качественно правильный результат и в случае щелочных элементов для состояний с отличным от нуля орбитальным моментом. Надо только заменить заряд ядра Z на эффективный заряд атомного остатка

$$Z_{\text{eff}}^{(\text{sl})} = Z - \sigma^{(\text{sl})} \quad (20.18)$$

где $\sigma^{(\text{sl})}$ – константа экранирования для тонкой структуры. Так, для состояния $3p$ атома натрия ($Z=11$) величина $\sigma^{(\text{sl})}$ равна всего 7.5. Следовательно, оптический электрон находится в поле с эффективным зарядом $Z_{\text{eff}}^{(\text{sl})} = 11 - 7.5 = 3.5$. Согласно (20.17), ему соответствует расщепление

$$\Delta k = \frac{E_{nl}}{hc} \approx 15 \text{ см}^{-1},$$

или

$$\Delta\lambda \approx \lambda \frac{\Delta k}{k} \approx 6 \text{Å}.$$

Для щелочных элементов, идущих после Na, величина расщепления растёт столь сильно, что между двумя компонентами дублета могут располагаться другие линии того же элемента.

Сравним константы экранирования $\sigma^{(sl)}$ для спин–орбитального взаимодействия с константой электростатического экранирования $\sigma_{nl}^{(stat)}$. Из (20.16) следует:

$$\sigma_{nl}^{(stat)} = Z - \frac{n}{n - \mu_l}. \quad (20.19)$$

Для уровня $3p$ натрия, подставляя $Z=11$, $n=3$, $\mu_p=0.89$, получаем

$$\sigma_{3p}^{stat}=9.5,$$

в то время как для спин–орбитального взаимодействия константа экранирования меньше:

$$\sigma_{3p}^{sl}=7.5.$$

Причина расхождения заключается в разной зависимости от расстояния. Спин–орбитальное взаимодействие, согласно (1.5.5), обратно пропорционально r^3 , в то время как электростатический потенциал убывает медленнее, всего как $1/r$.

На рис.20.7 валентный электрон проникает в область атомного остатка, обозначенную штриховой линией. Синим цветом помечен участок

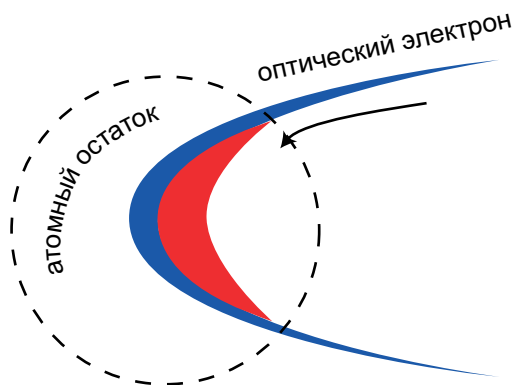


Рис. 20.7. Области магнитного и электростатического взаимодействия

траектории, дающий основной вклад в электростатическое взаимодействие, а красным — область спин–орбитального взаимодействия. Основной вклад в магнитное взаимодействие даёт область наиболее близкая к ядру, где его поле экранируется малым числом электронов. Электростатическое взаимодействие наиболее эффективно на больших расстояниях, где в экранировке принимает участие большее число электронов.

Опишем поведение линий в разных спектральных сериях.

В главной серии наибольшее расщепление имеет место у резонансного дублета. В силу зависимости $E_{nl} \propto 1/n^3$, дублетная структура других линий главной серии выражена значительно слабее.

Расщепление линий резкой серии полностью определяется нижним p -уровнем, как это показано на рис.20.8. Оно остаётся постоянным в

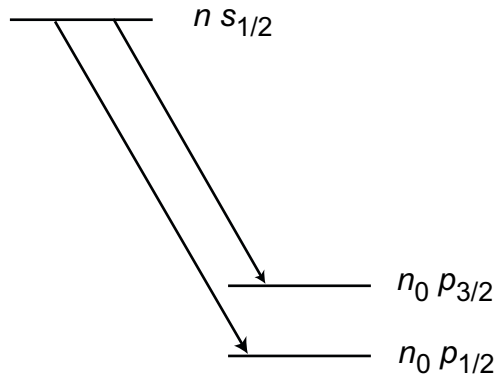


Рис. 20.8. Тонкая структура линий резкой серии

энергетической шкале $\Delta k = \text{const}$, а в шкале длин волн меняется как $\Delta \lambda = \lambda^2 \Delta k$.

Резонансная линия диффузной серии, согласно правилам отбора ($\Delta J = 0, \pm 1$), состоит из трёх компонент, приведённых на рис.20.9 слева. Поскольку

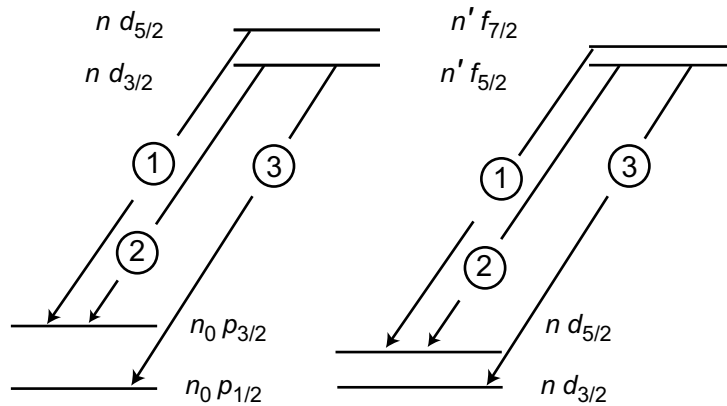


Рис. 20.9. Слева — линии диффузной серии, справа — фундаментальной

$\Delta k \sim \frac{1}{l(l+1)}$, то расщепление d -уровней существенно меньше, чем p -уровней. Поэтому линии, обозначенные на левом рисунке 20.9 цифрами 1 и 2, очень близки и сливаются, образуя "размытый" контур. Отсюда и название всей серии. Линия 3 несколько дальше отстоит от 1 и 2, но в плотном газе она также может слиться с ними. Фундаментальная серия во многом аналогична диффузной, как это видно на правом рис.20.9.

20.6 Метод квантового дефекта

Как известно, точные аналитические расчёты в квантовой механике возможны только для атома водорода и водородоподобных ионов, а для остальных атомных систем приходится изобретать различные приближённые методы. Одним из них является метод квантового дефекта. Он заключается в подгонке решения задачи о водороде к параметрам другого атома, либо иона. Продемонстрируем его на примере щелочных металлов в задаче о вычислении вероятности перехода.

Рассмотрим переход $n'l' \rightarrow nl$. В случае атома водорода в выражение для вероятности перехода входит матричный элемент:

$$\langle n'l'|r|nl \rangle = \int \psi_{n'l'}^* r \psi_{nl} d^3r, \quad (20.20)$$

где $\langle n'l'|$ и $|nl \rangle$ — волновые функции дискретных уровней, например:

$$\psi_{nl} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Для щелочных металлов, где справедлива гипотеза центрально-симметричного поля, угловая часть волновой функции та же, что и для водорода. Теперь сконструируем радиальную волновую функцию, приняв за исходную точку её выражение (16.6.24) для кулоновской задачи:

$$R_{nl} = r^l \exp(-k_n r) \sum_{\nu=0}^{n-l-1} A_{\nu}^{(n)} r^{\nu}, \quad \text{где } k_n = \frac{Z}{na_0}, \quad (20.21)$$

в котором коэффициенты разложения $A_{\nu}^{(n)}$ подчиняются рекуррентному соотношению (16.6.25):

$$\frac{A_{\nu+1}^{(n)}}{A_{\nu}^{(n)}} = 2k_n \frac{\nu - n_r}{(\nu + l + 1)(\nu + l + 2) - l(l + 1)}.$$

Для удобства мы записали формулу (16.6.24) под новым номером (20.21), которым будем пользоваться в этом разделе. Напомним, что в силу того, что $\nu \leq n_r$, сумма в правой части (20.21) является знакопеременной.

В методе квантового дефекта мы принимаем то же самое выражение для радиальной части волновой функции, только вместо n , равного $n_r + l + 1$, подставляем в него эффективное квантовое число n_* , определяемое по экспериментальному значению энергии E_{nl} . Поскольку n_* нецелое, то ряд никогда не оборвётся. Как мы знаем из главы 16, в этом случае бесконечный ряд как функция r растёт быстрее, чем $\exp(k_n r)$, следовательно, R_{nl} бесконечно возрастает при удалении от ядра. Конечно, такая функция не пригодна ни для каких расчётов, поэтому получившийся ряд нужно превратить в сумму конечного числа слагаемых.

Впервые этот метод предложили Бейтс и Дамгаард для расчёта вероятностей радиационных переходов (так называемый кулоновский метод). Эмпирически был установлен верхний предел числа слагаемых в сумме (20.21):

$$\nu_{\max} = \mathcal{E}(n_* + l + 1).$$

Здесь $\mathcal{E}(x)$ означает *целую часть* числа x .

Бёрджес и Ситон распространили этот метод на радиационные переходы из дискретных состояний в непрерывный спектр, то есть, на процесс фотоионизации. Вблизи границы ионизации выполняется принцип *спектральной устойчивости*: спектральные характеристики атома (в том числе и волновые функции) непрерывно меняются при переходе из дискретного спектра в континуум. Если для дискретных переходов вероятность определяется матричным элементом (20.20), то в случае фотоионизации надо использовать матричный элемент

$$\langle El' | r | n_* l \rangle .$$

Волновую функцию непрерывного спектра $\langle El' |$ можно сконструировать, экстраполируя квантовый дефект на область континуума (например, табл.20.2) по известным его значениям для связанных состояний. Схематически эта операция изображена на рис.20.10

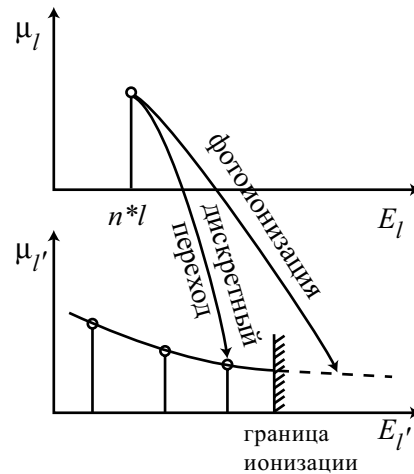


Рис. 20.10. Экстраполяция на непрерывный спектр

В целом метод квантового дефекта даёт неплохие результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, а также результатами других теоретических расчётов. (Исключение составляют те немногочисленные случаи, когда поведение квантового дефекта носит нерегулярный характер).

Таблица 20.4. Ионы изоэлектронной последовательности лития

Ион	$2p_{1/2}$, см ⁻¹	$2p_{3/2}$, см ⁻¹	ΔE , см ⁻¹	E_{3s} , см ⁻¹
CIV	64484.0	64591.7	107.7	302849.0
NV	80463.2	80721.9	258.7	456126.6
OVI	96375.0	96907.5	532.5	640039.8
MgX	160015	163990	3975	1682700
SiXII	192062	200238	8176	2388870
FeXXIV	392000	520720	128720	9272500
NiXXVI	426990	604520	177530	10880000

20.7 Ионы с электронной структурой щелочных элементов

Здесь мы рассмотрим ионы, имеющие такую же структуру электронной оболочки, как атомы лития и натрия, а также ион CaII, важный для изучения космических объектов. Напомним, что обозначения ионов соответствуют системе, изложенной во втором абзаце раздела 13.7. А именно, число, выраженное римскими цифрами, на единицу меньше количества удалённых из атома электронов.

К изоэлектронной последовательности лития принадлежат ионы с тремя электронами. По мере перехода к более тяжёлым элементам возрастает роль кулоновского поля ядра. Это приводит к ослаблению поляризации электронов атомного остатка в поле оптического электрона, а также к усилению спин-орбитального взаимодействия. Первый фактор способствует тому, что энергии уровней постепенно приближаются к их водородоподобным значениям, а второй — к увеличению расщепления линий тонкой структуры. В табл.20.4 собраны значения энергии возбуждения уровней $2p_{1/2}$ (второй столбец) и $2p_{3/2}$ (третий столбец) для ионов изоэлектронной последовательности лития. В четвёртом столбце содержится их разность ΔE . В последнем столбце приведена энергия перехода из основного состояния на уровень $3s$, то есть, перехода с изменением главного квантового числа.

Хорошо видно, что энергия возбуждения резонансного перехода E_{2p} очень медленно растёт при переходе к ионам с бóльшим зарядом ядра Z . Имеет место приблизительная зависимость $E_{2p} \propto Z$. В то же время энергия уровня $3s$ увеличивается пропорционально Z^2 , как у водородоподобных ионов. Аналогично ведут себя состояния $3p_{1/2,3/2}$ и $4s$ ионов последовательности натрия, энергии которых приведены в табл.20.5.

В обоих случаях отчётливо виден сильный рост энергетической щели ΔE между состояниями $np_{3/2}$ и $np_{1/2}$. Зависимость от Z близка к $\Delta E \propto Z^4$, в согласии с анализом спин-орбитального взаимодействия водородоподобных ионов.

Особое место занимает CaII — единственный ион с девятнадцатью

Таблица 20.5. Изоэлектронная последовательность натрия

Ион	$3p_{1/2}$, см ⁻¹	$3p_{3/2}$, см ⁻¹	ΔE , см ⁻¹	$4s$, см ⁻¹
MgII	35669	35761	92	69805
SiIV	71288	71749	461	193979
SVI	105874	107137	1263	362983
AVIII	140058	142776	2722	575910
CaX	174214	179295	5081	832838
FeXVI	277160	298140	20980	1867530
NiXVIII	311950	342470	30520	2301600

электронами, структура энергетических уровней которого напоминает структуру атома калия. Следующие за кальцием элементы — металлы скандий, титан, ванадий, хром и другие — уже не образуют ионов со свойствами щелочных элементов. Причину этого явления мы обсудим позднее, а сейчас укажем на ещё одно уникальное свойство иона CaII. Он является одним из немногих ионов, резонансные линии которых попадают в видимую часть спектра. Ему принадлежат H и K линии дублета $4s \rightarrow 4p_{1/2}$ и $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ с длинами волн, соответственно 3968.47 Å и 3933.66 Å. Резонансные линии иона CaII наблюдаются в звёздах солнечного типа и в межзвёздной среде.