

Глава .Дискретные энергетические спектры атомов и молекул.

Тезисы.

- I. Модель Бора наряду с классическим описанием движения электрона с помощью уравнения движения включает и квантовое описание, используя условие квантования.

Атом водорода. Модель Резерфорда – Бора

На основании опытных фактов Резерфорд предположил, что строение атомов аналогично строению солнечной системы: в центре атома – довольно плотное положительно заряженное ядро (размером не более 10^{-12} см), вокруг которого по замкнутым орбитам движутся отрицательно заряженные электроны. Для определения параметров структуры атома Бор постулировал следующее.

1) Существуют такие (**стационарные**) состояния атома, находясь в которых атом не излучает; этим состояниям соответствует дискретный набор значений энергии E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$).

2) При переходе атома из одного состояния (начального, с номером n_1) в другое (конечное, с номером n_2) его энергия изменяется на величину $|W_{n2} - W_{n1}|$; при этом атом или теряет (если $n_1 < n_2$), или приобретает (если $n_1 > n_2$) **квант энергии**, испуская или поглощая фотон с энергией

$$\hbar\omega = |W_{n2} - W_{n1}|.$$

3) Момент импульса $\mathbf{M} = [\mathbf{r}\mathbf{p}]$ электрона на стационарной орбите кратен постоянной Планка (**условие квантования**):

$$M_n = n \cdot \hbar. \quad (1)$$

Это условие отражает квантовый характер поведения связанного электрона в атоме. Для круговой орбиты условие квантования $r_n p = n \cdot \hbar$ совместно с уравнением де-Бройля $p = \hbar k$ приводит к следующим следствиям.

Во-первых, на длине круговой орбиты электрона $2\pi r_n$ должно укладываться целое число n длин волн

$$2\pi r_n = n \cdot \lambda. \quad (2)$$

Во-вторых, набег фазы при совершении одного оборота $k \cdot (2\pi r_n)$ должен быть равен целому числу 2π

$$k \cdot (2\pi r_n) = n \cdot 2\pi \quad (3)$$

Неизменность фазы при совершении оборотов означает, что вращение «не влияет» на вид волновой функции, и она остается неизменной во времени (стационарной).

Уравнение (3), умноженное на $\hbar$, является частным случаем **правила квантования Бора – Зоммерфельда** для периодического движения частицы в потенциальном поле:

$$\oint p dq = 2\pi\hbar n \quad (\text{постулат Бора – Зоммерфельда}), \quad (4)$$

где p и q – обобщенные импульс и координата частицы, n – целые числа.

Задача 1 (полуклассическая модель атома Бора). На основе модели Резерфорда–Бора, используя классическое описание движения и корпускулярно-волновые представления, найти для атома водорода:

- 1) радиусы боровских орбит и спектр возможных значений энергии;
- 2) кинематические характеристики движения электрона (скорость, ускорение, частота вращения).

Решение. Запишем систему уравнений, содержащую три соотношения. *Первое* — уравнение движения электрона (как материальной точки массой $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг и зарядом e) со скоростью v (в нерелятивистском приближении ($v \ll c$)) по окружности радиуса r в поле неподвижного ядра, обладающего зарядом Ze , под действием кулоновской силы:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (5)$$

Второе уравнение является постулатом Бора: на длине окружности (траектории) должно укладываться целое число n длин волн де Бройля

$$2\pi r = n\lambda. \quad (6)$$

Третье соотношение — уравнение де Бройля, связывающее импульс и волновой вектор электрона (**см.**):

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{или} \quad mv = \hbar \frac{2\pi}{\lambda}.$$

1) Решая систему из трех ((5), (6) и (1.7)) записанных выше уравнений, получаем для Боровского атома следующие соотношения:

$$\text{радиус орбиты:} \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2 Z} n^2; \quad (7)$$

$$\text{кинетическая энергия:} \quad \frac{mV^2}{2} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad (8)$$

$$\text{потенциальная энергия:} \quad -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad (9)$$

$$\text{полная энергия:} \quad W_n = \frac{mV^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (10)$$

Целое число $n = 1, 2, 3, \dots$ называется **главным квантовым числом**.

Наинизший уровень энергии, соответствующий наименьшему значению главного квантового числа $n = 1$, определяет энергию невозбужденного атома водорода:

$$W_1 = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2a_B} = 13,56 \text{ эВ}, \quad (11)$$

где
$$a_B = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ нм} \quad (12)$$

– **радиус первой ($n = 1$) боровской орбиты** в атоме водорода ($Z = 1$).

Модуль $|W_n|$ характеризует силу связи электрона с ядром на уровне n и называется **энергией связи**: $W_{св}(n) \equiv |W_n|$.

Минимальная энергия (работа), которая необходима, чтобы удалить один электрон с внешней оболочки нейтрального атома и ионизовать атом называется **энергией ионизации (или первым потенциалом ионизации) атома**. Энергия, необходимая для удаления второго электрона, – **второй потенциал ионизации**.

Для атома водорода, который находится в основном состоянии при $n = 1$, потенциал ионизации максимален и равен

$$I_i = -W_1 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2a_B} = 13,56 \text{ эВ}.$$

Энергия ионизации атома водорода объединяет фундаментальные константы и называется **постоянной Й. Р. Ридберга**:

$$R_\infty = I_i = |W_1| = \frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = 13,56 \text{ эВ}. \quad (13)$$

Знак ∞ означает, что ядро считается неподвижным (в приближении: масса ядра стремится к бесконечности $M \rightarrow \infty$).

Используя постоянные (12) и (13) для радиусов электронных орбит r_n и полной энергии E_n в атоме водорода имеем:

$$r_n = a_B \cdot n^2, \quad (14)$$

$$W_n = -\frac{R_\infty}{n^2}, \quad (15)$$

Таким образом, энергия стационарных состояний W_n определяется их порядковым номером n (см. **рис. 1**). Самый нижний, первый ($n = 1$) уровень соответствует основному состоянию атома водорода с максимальной энергией связи электрона с центральным зарядом

$$W_1 = -R_\infty. \quad (16)$$

При $n \rightarrow \infty$ радиус орбит растет и энергия связи стремится к нулю $W_n \rightarrow 0$. Значению полной энергии, равной нулю, соответствует орбита с бес-

конечно большим радиусом, то есть орбита свободного электрона. Расположение энергетических уровней для разных значений квантовых чисел n (1, 2, 3, 4) представлено на **рис. 1**.

2) Вычисление кинематических характеристик. Из (8) для скорости электрона получаем:

$$v_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \cdot \frac{ze^2}{n}, \quad (17)$$

то есть в атоме водорода скорость максимальна на первой орбите:

$$v_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \approx 2,2 \cdot 10^6 \text{ м/с}. \quad (18)$$

Кроме того, можно считать, что $v_1 \ll c$, как и предполагалось в условии задачи.

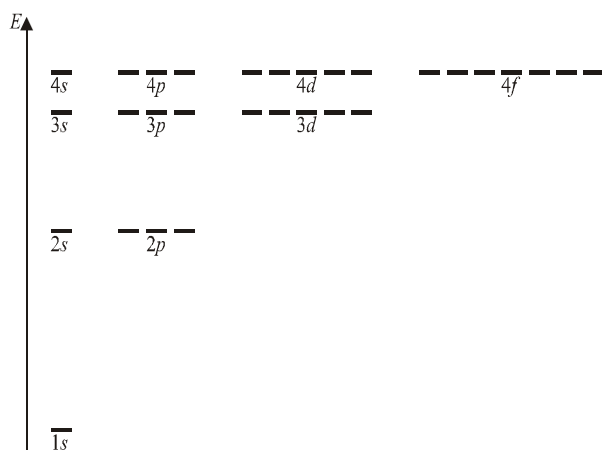


Рис. 1. Энергетические уровни в атоме Бора, соответствующие разным значениям квантовых чисел n и ℓ (см. приложение).

Для частоты вращения электрона вокруг ядра равна

$$\omega_n = 2\pi \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{v_n}{r_n} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{z^2 m e^4}{\hbar^3 n^3}. \quad (19)$$

Для основного состояния атома водорода частота равна

$$\omega_1 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{m e^4}{\hbar^3} \approx 6,6 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}. \quad (20)$$

Центростремительное ускорение

$$a_1 = \frac{v_1^2}{r_1} \approx 9,1 \cdot 10^{22} \text{ м} \cdot \text{с}^{-2} \quad (21)$$

обеспечивается кулоновским полем ядра с напряженностью электрического поля

$$E(r_1) \approx 5,1 \cdot 10^{11} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}. \quad (22)$$

Примечание. Поскольку ядро значительно тяжелее электрона, то негласно при решении задачи считалось, что ядро покоится, а движется только электрон. При описании движения системы "электрон–ядро" в системе ее

центра масс получим те же формулы, в которых нужно m заменить на приведенную массу

$$\tilde{m} = \frac{mM}{M+m} = \frac{m}{1+m/M}, \quad (23)$$

Как видим, $\tilde{m} < m$, но различие между ними, как правило, незначительно. В случае атома водорода $m_e/M = 0,545 \cdot 10^{-3}$ ($m_e = 0,911 \cdot 10^{-30}$ кг – масса электрона, $M = 1,672 \cdot 10^{-27}$ кг – масса протона) и $\tilde{m} = 0,998 m$.

Задача 2. Амплитуда волновой функция электрона в атоме водорода в основном состоянии

$$\Psi(r) = A \exp[-r/a_B].$$

Определить вероятность, с которой электрон находится на орбите с радиусом a_B и ширину сферического слоя Δ , внутри которого вероятность нахождения электрона больше половины от максимального значения.

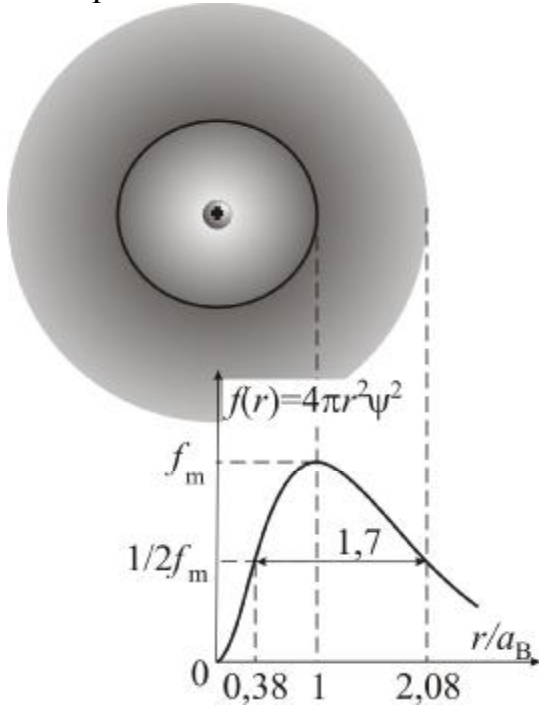


Рис.2. Распределение электронной плотности в атоме водорода. Плотность вероятности обнаружения электрона $f(r)$ в зависимости от его удаления r от центра ядра. Максимум плотности вероятности находится на расстоянии, равном боровскому радиусу a_B .

Решение. Константу A находим из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} |\Psi(r)|^2 d\tau_r = 1, \quad (24)$$

где

$$d\tau_r = 4\pi r^2 dr \quad (25)$$

– объем сферического слоя. Подставляя $\Psi = A \exp(-r/a_B)$ в (24) и интегрируя по частям, находим:

$$A = 1/\sqrt{\pi a_B^3}$$

и

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_B^{3/2}} \exp[-r/a_B]. \quad (26)$$

Плотность вероятности обнаружения электрона на удалении r от ядра, то есть в сферическом слое (25) (**см. рис 2**):

$$f(r) = |\Psi(r)|^2 4\pi r^2 = \frac{4}{a_B^3} r^2 \exp[-2r/a_B]. \quad (27)$$

Максимальное значение соответствует экстремуму функции (27) $df(r)/dr|_{r_m} = 0$:

$$r_m = a_B$$

и равно

$$f_m(a_B) = \frac{4}{a_B} e^{-2}.$$

Для $r = a_B + \delta r$ плотность вероятности в два раза меньше максимального значения:

$$\frac{4}{a_B^3} (a_B + \delta r)^2 \exp[-2(a_B + \delta r)/a_B] = \frac{1}{2} \frac{4}{a_B} e^{-2},$$

$$2\delta/a_B = \ln 2 + 2 \ln(1 + \delta/a_B).$$

Предположим, что $\delta/a_B \ll 1$, тогда раскладывая функцию логарифма в степенной ряд до второго члена, получаем оценку

$$\delta \approx a_B \sqrt{\ln 2} \approx 0,8a_B,$$

из которой следует, что наше предположение не верное. Поэтому определим ширину боровской орбиты из графика $f(r) = |\Psi(r)|^2 4\pi r^2 = \frac{4}{a_B^3} r^2 \exp[-2r/a_B]$ (**см.**

рис.2). Таким образом, получается широкий сферический слой, в котором плотность вероятности нахождения электрона больше половины от максимального значения, соответствующего радиусу боровской орбиты:

$$\Delta = 0,62a_B + 1,08a_B = 1,70a_B.$$

Ответ. $f_m(a_B) = 4e^{-2}/a_B$, $\Delta = 1,7a_B$.

Задача 3. Найти среднее значение кинетической энергии электрона в основном состоянии атома водорода.

Решение. Среднее значение функции $\varphi(r)$ вычисляется по формуле для средних значений при известной вероятности $\Psi^*(r)\Psi(r)$ с которой электрон находится на удалении $\mathbf{r}$ от ядра:

$$\langle \varphi \rangle = \int_0^\infty \Psi^* \varphi(r) \Psi d\tau_r. \quad (28)$$

Кинетическая энергия электрона $mv^2(r)/2$ зависит от радиуса орбиты r . Связь $v(r)$ можно получить из системы уравнений (см. формулы (7) и (8)), избавляясь от n :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = W_{k1} \cdot \frac{1}{n^2},$$

$$n^2 = r / a_B$$

и

$$\frac{mv^2}{2} = W_{k1} \cdot \frac{1}{n^2} = W_{k1} \cdot \frac{a_B}{r}. \quad (29)$$

Подставляя в (28) кинетическую энергию (29) и волновую функцию (26), находим

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \int_0^\infty W_{k1} \frac{a_B}{r} \frac{4r^2}{a_B^3} \exp[-2r/a_B] dr = W_{k1} \frac{4}{a_B^2} \int_0^\infty r \exp[-2r/a_B] dr = W_{k1}. \quad (30)$$

Таким образом, среднее значение кинетической энергии равно значению кинетической энергии при движении по орбите с радиусом a_B .

Ответ: $\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = W_{k1} = \frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2}.$

Многоэлектронные атомы

Простейшим многоэлектронным атомом является атом гелия, в котором два электрона.

В ионе гелия He^+ один электрон. Поэтому для него можно использовать формулы для водородоподобных атомов при $Z=2$ (так как заряд ядра $+2e$).

Энергия связи электрона в ионе He

$$W_{\text{He}^+} = Z^2 W_H = 4 \cdot (-13,56) = -54,27 \text{ эВ}.$$

Радиус орбиты (радиус иона гелия)

$$r_1 = \frac{a_B}{Z} n^2 = \frac{a_B}{2} = 0,25 \text{ \AA}.$$

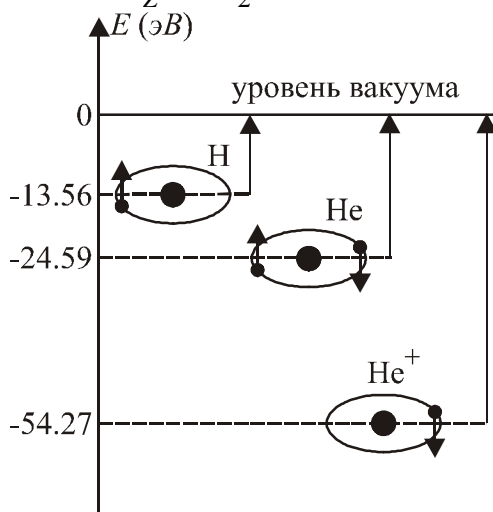


Рис. 3. Первый потенциал ионизации в атомах H, He и ионе He^+

При добавлении к He^+ еще одного электрона добавляется как энергия притяжения второго электрона к ядру, так и энергия отталкивания электро-

нов. Весь спектр разрешенных значений энергии (энергетический спектр) смещается, изменяя энергию связи с ядром и первого электрона. Энергия основного состояния (первый потенциал ионизации) у атома гелия выше, чем у иона (см. рис. 3)

$$W_{1s} = -24,59 \text{ эВ},$$

а радиус атома гелия $r_{1s} = 0,122 \text{ нм}$ – радиус орбиты в основном состоянии больше, чем у иона.

Это значит, что энергия $1s$ -состояния, заполненного двумя электронами у атома He, равная $-24,59 \text{ эВ}$, существенно меньше энергии связи $54,27 \text{ эВ}$ одного электрона в ионе He^+ . Следовательно, энергия кулоновского отталкивания более чем в два раза уменьшает энергию связи с ядром одного электрона в ионе He^+ .

Таким образом, как увеличение заряда ядра ($\text{H} \rightarrow \text{He}^+$), так и рост числа электронов в атоме ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$) приводят к изменению энергетического спектра атомов (изменению положения электронных уровней по шкале энергии).

Необходимость учета взаимодействия электронов делает практически невозможным точный расчет волновых функций и энергетических состояний электронов в многоэлектронных атомах.

Спектральные линии атомов

Таблица 1.

Серия	s	n
Лаймана	1	2, 3, 4, ...
Бальмера	2	3, 4, 5, ...
Пашена	3	4, 5, 6, ...
Брэкета	4	5, 6, 7, ...
Пфунда	5	6, 7, 8, ...

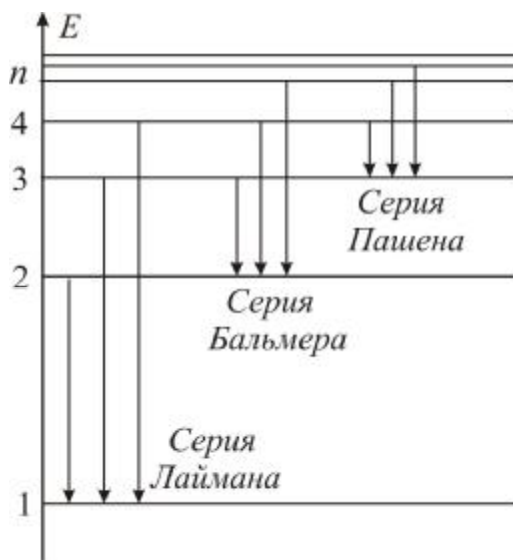


Рис. 4. Серии Лаймана, Бальмера и Пашена (без соблюдения масштаба)

Состояния (уровни) атома водорода с $n > 1$ называются возбужденными. При переходе, например, с уровня $n = 2$ на уровень $s = 1$ атом водорода излучает фотон с энергией

$$\hbar\omega_{21} = W_1 - W_2 = W_1 \left(1 - 1/2^2\right) \approx 10,2 \text{ эВ} \quad (31)$$

и длиной волны

$$\lambda_{21} = \frac{2\pi\hbar c}{\hbar\omega} \approx 121,6 \text{ нм}, \quad (32)$$

Все **спектральные линии** принято разделять на **серии** по следующему принципу: линия, соответствующая разрешенному переходу с уровня n на уровень s имеет номер $(n-s)$ в s -серии (см. табл. 1 и **рис.4**).

В табл. 2 приведены значения ряда констант, необходимых для последующих вычислений.

Таблица 2.

Постоянная Планка	$h = 2\pi\hbar = 6,62559 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $\hbar = 1,05449 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Заряд электрона	$e = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона	$m = 9,10908 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty = \frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} = 13,6053 \text{ эВ},$ $\bar{R}_\infty = \frac{R_\infty}{2\pi\hbar c} = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c(4\pi\epsilon_0)^2} = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}.$

Водородоподобный атом с зарядом ядра $(+Ze)$ при переходе с n уровня на s -уровень (s -серия) излучает фотон, который имеет

$$\text{частоту} \quad \omega_{ns} = \frac{W_n - W_s}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} R_\infty Z^2 \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right]; \quad (33)$$

$$\text{волновой вектор} \quad k_{ns} = \frac{\omega_{ns}}{c} = 2\pi\bar{R}_\infty Z^2 \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right]; \quad (34)$$

$$\text{обратную длину волны} \quad \lambda_{ns}^{-1} = \frac{k_{ns}}{2\pi} = \bar{R}_\infty Z^2 \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right]. \quad (35)$$

Найдем разность волновых векторов фотонов, излучаемых при переходе с уровней n_1 и n_2 на s -уровень, то есть для одной s -серии:

$$k_{n_1s} - k_{n_2s} = 2\pi\bar{R}_\infty Z^2 \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] = k_{n_1n_2}. \quad (36)$$

Из (36) следует, что разность векторов $k_{n_1s} - k_{n_2s}$ серии s соответствует волновому вектору $k_{n_1n_2}$ фотона, излучаемого тем же атомом, при переходе с уровня n_1 на уровень n_2 (из серии n_2).

Задача 4. Известны длины волн трех линий, принадлежащих к одной из спектральных серий некоторого водородоподобного иона: $\lambda_1 = 121,5$ нм, $\lambda_2 = 108,5$ нм, $\lambda_3 = 99,2$ нм. Наличие каких других спектральных линий можно предсказать на основе имеющейся информации?

Решение. Предсказание линий основано на соотношении (36). Возможны три комбинации из известных волновых векторов

$$\begin{aligned} k_3 - k_2 &= k_{32} \\ k_3 - k_1 &= k_{31} \\ k_2 - k_1 &= k_{21} \end{aligned}$$

Последние два волновых вектора принадлежат одной серии.

По волновым векторам k_{ij} находим искомые длины волн

$$\begin{aligned} \lambda_{32} &= \frac{2\pi}{k_{32}} = \frac{2\pi}{k_3 - k_2} = \frac{1}{1/\lambda_3 - 1/\lambda_2} = 1157,3 \text{ нм}, \\ \lambda_{31} &= \frac{2\pi}{k_{31}} = \frac{2\pi}{k_3 - k_1} = \frac{1}{1/\lambda_3 - 1/\lambda_1} = 540,5 \text{ нм}, \\ \lambda_{21} &= \frac{2\pi}{k_{21}} = \frac{2\pi}{k_2 - k_1} = \frac{1}{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1} = 1014,1 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Ответ. $\lambda_{32} = (1/\lambda_3 - 1/\lambda_2)^{-1} = 1157,3 \text{ нм}$, $\lambda_{31} = (1/\lambda_3 - 1/\lambda_1)^{-1} = 540,5 \text{ нм}$, $\lambda_{21} = (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)^{-1} = 1014,1 \text{ нм}$.

Задача 5. Определите квантовое число n возбужденного состояния атома водорода, при переходе из которого в основное состояние излучается фотон с длиной волны $\lambda = 97,25$ нм.

Решение: По известной длине волны фотона $\lambda_{n1}^{-1} = \bar{R}_\infty \left[1 - \frac{1}{n^2} \right]$ (формула (35) при $s = 1$ и $Z = 1$) находим квантовое число возбужденного состояния:

$$n = \left[1 - \frac{1}{\bar{R}_\infty \lambda_{n1}} \right]^{-1/2} \approx 4.$$

Ответ: $n = \left[1 - 1/(\bar{R}_\infty \lambda_{n1}) \right]^{-1/2} \approx 4$.

Задача 6. Найти длину волны головной линии у одной из серий в спектре излучения ионов He^+ , у которой интервал частот между крайними линиями равен $\Delta\omega = 9,19 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Головной линией s -серии называется линия, соответствующая минимальной частоте фотона, то есть переходу с уровня $(s+1)$ на s -уровень.

Решение. Интервал частот между крайними линиями – интервал между линией с максимальной и минимальной частотами. Максимальной частоте соответствует переход с максимально возможного уровня возбуждения: в пределе с $n \rightarrow \infty$. Таким образом, для иона гелия ($Z=2$) спектральная ширина s -серии

$$\Delta\omega = \omega_{\max} - \omega_{\min} = \omega_{\infty s} - \omega_{(s+1)s} = \frac{4}{h} R_{\infty} \frac{1}{(s+1)^2}. \quad (37)$$

Из (37) находим

$$s = 2 \sqrt{\frac{R_{\infty}}{h\Delta\omega}} - 1 = 2 \sqrt{\frac{13,6053 \cdot 1,6021 \cdot 10^{-19}}{1,05449 \cdot 10^{-34} \cdot 9,19 \cdot 10^{15}}} - 1 \approx 2,$$

и определяем длину волны головной линии серии Бальмера ($s = 2$)

$$\lambda_{(s+1)s}^{-1} = 4\bar{R}_{\infty} \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{(s+1)^2} \right] = 4\bar{R}_{\infty} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right] = \frac{5}{9} \bar{R}_{\infty},$$

$$\lambda_{(s+1)s} = \frac{9}{5\bar{R}_{\infty}} = \frac{9}{5 \cdot 1,09737 \cdot 10^7} \approx 1,640 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 164,0 \text{ нм}.$$

Ответ: $\lambda_{(s+1)s} = \frac{9}{5\bar{R}_{\infty}} = 164,0 \text{ нм}.$

Задача 7. Сколько и какие линии в спектре поглощения атомарного водорода в диапазоне длин волн от $\lambda_1 = 95 \text{ нм}$ до $\lambda_2 = 125 \text{ нм}$.

Решение. При поглощении атом переходит из основного состояния с $s = 1$ в возбужденное с $n > 1$. Длина волны поглощаемого при этом фотона $\lambda_{n1}^{-1} = \bar{R}_{\infty} \left[1 - \frac{1}{n^2} \right]$ (35). Границам заданного в условии задачи диапазона длин волн соответствуют квантовые номера, вычисленные по (35):

$$\lambda_1 = 95 \text{ нм}, \quad n_1 = 4,95;$$

$$\lambda_2 = 125 \text{ нм}, \quad n_2 = 1,92.$$

Внутри диапазона $n_2 = 1,92 < n < n_1 = 4,95$ лежат квантовые номера $n = 2, 3, 4$, которым соответствуют три линии с длинами волн

$$\lambda_{21}(2) = 121,5 \text{ нм}, \quad \lambda_{31}(3) = 102,5 \text{ нм}, \quad \lambda_{41}(4) = 97,2 \text{ нм}.$$

Ответ. Три линии: $\lambda_{21}(2) = 121,5 \text{ нм}$, $\lambda_{31}(3) = 102,5 \text{ нм}$, $\lambda_{41}(4) = 97,2 \text{ нм}$.

Задача 8. Найти скорость фотоэлектронов, которые испускаются невозбужденными ионами He^+ под действием электромагнитного излучения (см. рис.5) с длиной волны $\lambda = 18,0$ нм.

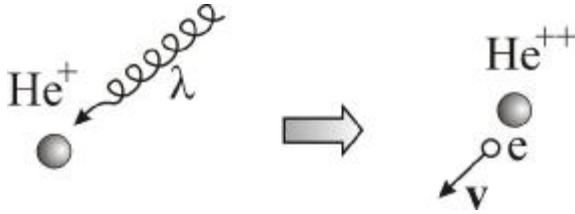


Рис. 5. Ион поглощает фотон с энергией больше, чем второй потенциал ионизации атома He. Электрон покидает орбиту иона, и осуществляется переход $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{++}$.

Решение. Второй потенциал ионизации атома He равен энергии связи электрона с ядром иона He^+ . По формуле (10) при $n = 1$ и $Z = 2$:

$$I_{2i} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = R_\infty Z^2 = 4R_\infty. \quad (38)$$

Скорость фотоэлектронов определяется из уравнения Эйнштейна (см.)

$$\frac{mV^2}{2} = W_\phi - I_{2i}, \quad (39)$$

где энергия фотона $W_\phi = \hbar\omega = 2\pi\hbar c / \lambda$.

Учитывая (38), из (39) находим

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{\frac{2(W_\phi - I_{2i})}{m}} = \sqrt{\frac{4}{m\lambda} (\pi\hbar c - 2R_\infty \lambda)} = \\ &= \sqrt{\frac{4}{9,1 \cdot 10^{-31} 18 \cdot 10^{-9}} (\pi \cdot 1,0545 \cdot 10^{-34} 3 \cdot 10^8 - 2 \cdot 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} 18 \cdot 10^{-9})} \approx 2,27 \cdot 10^6 \text{ м/с.} \end{aligned}$$

Ответ. $v = \sqrt{\frac{4}{m\lambda} (\pi\hbar c - 2R_\infty \lambda)} \approx 2,27 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$

Задача 9. При наблюдении излучения атомов водорода под углом $\theta = 45^\circ$ к направлению их движения длина волны резонансной линии оказывается смещенной на $\Delta\lambda = 0,20$ нм. Найти скорость атомов водорода.

Решение. Пусть при $t = 0$ излучается пик 1 волны (рис. 6а), который со скоростью c перемещается вдоль оси ОХ (по направлению скорости движения атома водорода). Через период T излучается второй пик, а первый перемещается к этому моменту времени на расстояние $cT = \lambda$. Расстояние между пиками задает длину волны, принимаемую приемником, находящимся на оси ОХ при $x > 0$: $\lambda - \lambda' = vT$.

Если приемник расположен под углом θ к оси ОХ (рис. 6б), то через период первый пик так же пройдет расстояние cT (рис.б), а расстояние между пиками, соответствующее длине волны, воспринимаемой приемником, равно

$$\lambda - \lambda' = vT \cdot \cos \theta. \quad (40)$$

Резонансная линия соответствует переходу со второго уровня $n = 2$ на первый $n = 1$. Согласно (35) длина волны резонансной линии равна

$$\lambda_{21} = \bar{R}_{\infty} \left[1 - \frac{1}{2^2} \right]^{-1} = \frac{4}{3} \bar{R}_{\infty}^{-1}. \quad (41)$$

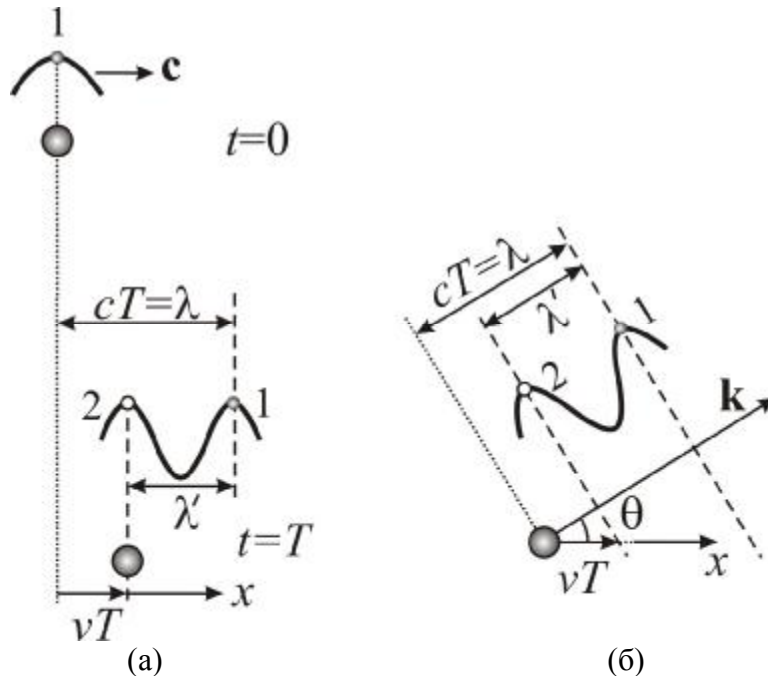


Рис. 6. Иллюстрация изменения длины волны при движении источника по оси OX (по направлению к приемнику) (а) и под углом θ к оси OX (б).

Подставляя λ_{21} в (40), находим

$$v = \frac{\Delta\lambda}{T \cos \theta} = \frac{c\Delta\lambda}{\lambda \cos \theta} = \frac{3c\Delta\lambda \bar{R}_{\infty}}{4 \cos \theta} = 6,98 \cdot 10^5 \text{ м/с}$$

Ответ: $v = \frac{3c\Delta\lambda \bar{R}_{\infty}}{4 \cos \theta} = 6,98 \cdot 10^5 \text{ м/с}.$

Молекулы

В основе взаимодействий, существенных для образования химических соединений и их превращений, главным образом лежат взаимодействия электрических зарядов.

Химическая связь — это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы, или в целом вещества в конденсированном состоянии. Современная теория определяет химическую связь как *коллективное взаимодействие* ядер и электронов, обеспечивающее существование хотя бы одного связанного состояния системы.

Химическая связь, образуемая при перекрытии волновых функций, может быть трех основных типов: *металлическая, ковалентная и ионная*. В действительности возможны и реализуются промежуточные типы связи.

При сближении двух атомов (с энергиями W_a , W_b и атомными радиусами r_a , r_b) на расстояние порядка суммы атомных радиусов $R_{ab} \sim r_a + r_b$ начинает-

ся перекрытие волновых функций валентных (периферийных) электронов. Когда электроны находятся между ядрами соседних атомов, двигаясь в поле обоих атомов, они обобществляются. Движение обобществленных электронов описывается новой обобщенной волновой функцией — **молекулярной волновой функцией (молекулярной орбиталью)**. Обобществление валентных электронов ведет к перераспределению электронной плотности и изменению энергии системы: $W \neq W_a + W_b$. Если $W < W_a + W_b$, то между атомами возникают силы притяжения. Эти силы притяжения называются **силами химической связи** (химического сродства), силами сцепления. *Радиус действия* сил химической связи, в первом приближении, равен сумме радиусов свободных атомов и составляет величину от ~ 1 Е до 3 Е. При дальнейшем сближении атомов быстро растут силы отталкивания между ядрами. Равновесному состоянию соответствует состояние с минимумом энергии W_{min} , когда силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга (см. рис. 3-2б). За **энергию химической связи** (энергию сцепления) принимается разность $(W_a + W_b) - W_{min}$. Образовавшаяся молекула по своим свойствам качественно отличается от составляющих ее элементов.

Для примера приведем некоторые данные для молекулы водорода H_2 и иона H_2^+ (рис. 7). Добавление электрона и переход от H_2^+ к H_2 энергетически выгоден, энергия связи электронов с ядрами увеличивается, расстояние между ядрами атомов Н — уменьшается:

$$r(H_2^+) = 2,00 a_B, \quad r(H_2) = 1,38 a_B.$$

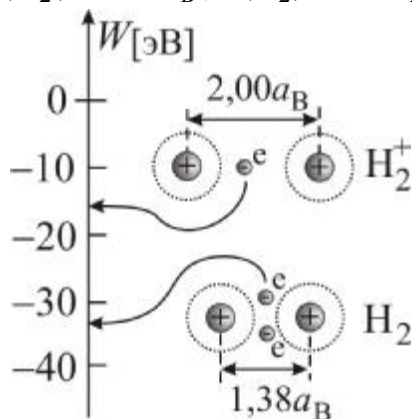


Рис. 7. Изменение межатомного расстояния и энергетического состояния электрона в молекуле H_2 по сравнению с ионом H_2^+ . Пунктиром обозначены сферы, радиус которых равен боровскому радиусу

Положение энергетических уровней зависит от межатомного расстояния R (между ядрами атомов). Энергия одного электрона на молекулярной орбите

$$W_1(H_2^+) = -16,0 \text{ эВ},$$

$$W_1(H_2) = -34,0 \text{ эВ}.$$

Задача 10. Определите энергетический спектр *вращательного движения* двухатомной молекулы угарного газа CO, пренебрегая изменением межатомного расстояния $R = 0,113$ нм. Используйте условие квантования механического момента импульса

$$M_\ell = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}, \quad (42)$$

где ℓ – орбитальное квантовое число.

На каком уровне возбуждения находится максимальное число молекул при комнатной температуре? Оцените порядок длин волн фотонов, излучаемых при переходе с первого уровня возбуждения $\ell=1$ в невозбужденное состояние $\ell=0$.

Решение. Пусть индекс 1 относится к первому атому С в молекуле СО, а второй – ко второму атому О. В системе центра масс

$$m_1 r_1 - m_2 r_2 = 0,$$

$$r_1 + r_2 = R,$$

где r_i – расстояние атома до центра масс. Уравнения вращательного движения атомов $m_1 \omega^2 r_1 = F$ и $m_2 \omega^2 r_2 = F$ приводятся к уравнению вращательного движения

$$\mu \omega^2 R = F$$

материальной точки с массой, равной приведенной массе

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (43)$$

вращающейся с той же угловой скоростью ω по окружности с радиусом R (рис. 8).

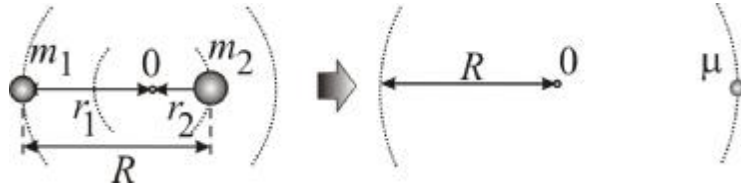


Рис. 8. Эквивалентность задачи о вращательном движении двухатомной молекулы относительно центра масс и задачи о вращательном движении материальной точки с массой, равной приведенной массе молекулы

Момент инерции системы

$$J_i = \mu R^2, \quad (44)$$

момент импульса

$$M_p = J_i \omega = \mu \omega R^2. \quad (45)$$

Условие квантования вращательного движения $M_p = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ (42) совместно с (45) определяет дискретные значения частот вращения

$$\omega_\ell = \frac{\hbar}{\mu R^2} \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (46)$$

и дискретные значения кинетической энергии вращательного движения (рис. 9)

$$W_\ell = \frac{1}{2} J_i \omega_\ell^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \ell(\ell+1). \quad (47)$$

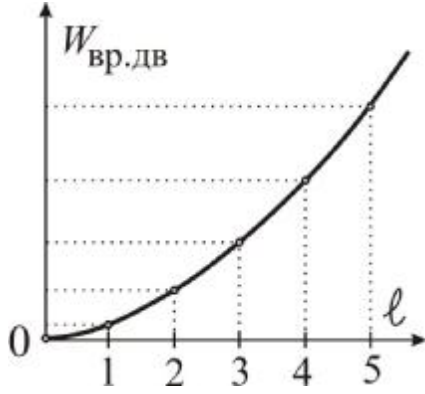


Рис. 9. Зависимость энергии $W_{\text{вр.дв}}$ вращательного движения двухатомной молекулы от орбитального квантового числа ℓ .

По теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы на одну вращательную степень свободы в среднем приходится энергия $\langle W \rangle = k_B T / 2$. Подставляя в (47), получаем квадратное уравнение для вычисления среднего уровня возбуждения вращательного движения при температуре T :

$$\ell^2 + \ell - \frac{\mu R^2 k_B T}{\hbar^2} = 0. \quad (48)$$

Решение уравнения (48)

$$\ell = \sqrt{\frac{\mu R^2 k_B T}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}.$$

При переходе с верхнего уровня возбуждения на соседний нижний излучается фотон с частотой

$$\omega_{\ell+1 \rightarrow \ell} = \frac{W_{\ell+1} - W_{\ell}}{\hbar} = \frac{\hbar}{\mu R^2} (\ell + 1).$$

Разность частот между соседними линиями излучения

$$\Delta\omega = \frac{\hbar}{\mu R^2}.$$

Следовательно, линии в спектре излучения расположены по частотам на равном расстоянии друг от друга.

Частота фотона, излучаемого при переходе с первого уровня возбуждения $\ell = 1$ в невозбужденное состояние $\ell = 0$ по формуле (47)

$$\hbar\omega = W_1 - W_0 = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot 2$$

и

$$\omega = \frac{\hbar}{\mu R^2},$$

и длина волны фотона

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi c \mu R^2}{\hbar}.$$

Для молекулы угарного газа $\mu = \frac{12 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{(12+16)N_A} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ при $T = 300 \text{ K}$

$$\ell = \sqrt{\frac{\mu R^2 k_B T}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{1,14 \cdot 10^{-26} (0,113 \cdot 10^{-9})^2 1,38 \cdot 10^{-23} 300}{10^{-68}} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \approx 7.$$

Частота и длина волны фотона

$$\omega = \frac{\hbar}{\mu R^2} = \frac{10^{-34}}{1,14 \cdot 10^{-26} (0,113 \cdot 10^{-9})^2} \approx 6,9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}, \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \approx \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8}{6,9 \cdot 10^{11}} \approx 2,7 \text{ нм}.$$

Это низкочастотные (длинноволновые) фотоны по сравнению с фотонами, например, головной линии серии Лаймана у атома водорода

$$\omega_{21} = \frac{3R_\infty}{4\hbar} \approx \frac{3 \cdot 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{4 \cdot 10^{-34}} \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}, \quad \lambda_{21} = \frac{2\pi c}{\omega} \approx 118 \text{ нм}.$$

Ответ. $W_\ell = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \ell(\ell+1), \quad \ell = \sqrt{\frac{\mu R^2 k_B T}{\hbar^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \approx 7, \quad \lambda = \frac{2\pi c \mu R^2}{\hbar} \approx 2,7 \text{ нм}.$

Задача 11. Между двумя атомами в молекуле, действуют упругие силы притяжения (силы химической связи). Коэффициент упругой связи β . Полагая, что масса одного атома M значительно превосходит массу m второго атома. Определите разрешенные значения энергии молекулы. Используйте правило квантования Бора – Зоммерфельда $\oint p dq = 2\pi\hbar n$ (4).

Решение. В приближении задачи можно считать, что первый атом неподвижный, а второй совершает колебательное движение. Пусть x_0 – расстояние между атомами при равновесии.

Уравнение движения

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\beta(x - x_0). \quad (49)$$

имеет известное решение для координаты второго атома

$$x(t) = x_0 + A \cos(\omega t + \varphi_0), \quad (50)$$

где $\omega = \sqrt{\beta/m}$ – частота свободных гармонических колебаний.

Скорость второго атома

$$v(t) = -A\omega \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (51)$$

Вычислим левую часть уравнения (4)

$$\oint p dq = \int \bar{m} v dx = m \int v^2 dt = m(A\omega)^2 \int_0^T \sin^2(\omega t + \varphi_0) dt = m(A\omega)^2 \frac{T}{2} = mA^2 \omega \pi.$$

По правилу квантования

$$mA^2 \omega \pi = 2\pi\hbar n. \quad (52)$$

Энергия молекулы складывается из кинетической энергии второго атома и потенциальной энергии взаимодействия атомов и, с учетом (50), (51), (52) получаем разрешенные значения энергии

$$W_n = \frac{mv^2}{2} + \frac{\beta(x - x_0)^2}{2} = \frac{mA^2 \omega^2}{2} \sin^2(\omega t + \varphi_0) + \frac{\beta A^2}{2} \cos^2(\omega t + \varphi_0) = \frac{mA^2 \omega^2}{2} = n\hbar\omega$$

Замечания.

1. Если учесть энергию нулевых колебаний (см. задачу), то энергетический спектр колебаний на частоте ω можно записать в виде

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (53)$$

Хотя соотношение (53) получено при условии ряда предположений, оно является точным и, описывая спектр **квантового осциллятора**, имеет важное значение в физике.

2. Если приближение $M \gg m$ не выполняется, то можно начало координат совместить с одним из атомов и пользоваться приведенной массой $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ вместо m .

3. В реальной молекуле кроме сил притяжения, ответственных за образование химической связи между атомами в молекуле, существуют и силы отталкивания, действующие на близких расстояниях (порядка диаметров атомов). В результате потенциальная энергия взаимодействия отрицательна при расстояниях, соответствующих связанному состоянию атомов и, кроме того, несимметрична относительно положения равновесия (**рис. 10б**), в отличие от выбранной в задаче модели (**рис. 10а**)

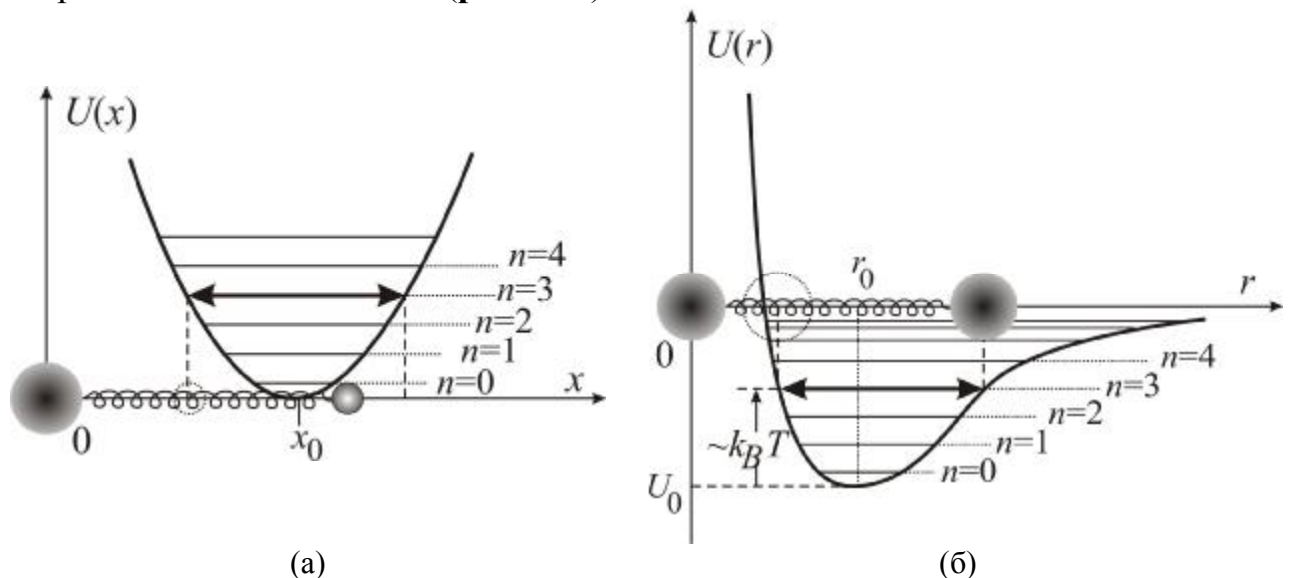


Рис. 10. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов $U(x)$ и $U(r)$ от расстояния между атомами в двухатомной молекуле; x_0 и r_0 – положения равновесия при $T = 0\text{ К}$. (а) - схема колебательных уровней для молекулы в приближении задачи и (б) - для реальной молекулы, уровни которой сгущаются при увеличении расстояния $(r - r_0)$ между атомами, то есть при удалении от дна потенциальной ямы. Двойной стрелкой показано колебательное движение на третьем энергетическом уровне

4. Расстояние между колебательными уровнями энергии обычно больше, чем между вращательными уровнями. Например, для молекулы СО расстояние между нижними вращательными уровнями $W_1 - W_0 = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot 2 \approx 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ (**см. задачу**), а между колебательными уровнями $\hbar\omega = 1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 1,28 \cdot 10^{14} \approx 1,34 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$.

Ответ. $W_n = n\hbar\omega$, где $\omega = \sqrt{\beta/m}$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. В рамках модели Резерфорда–Бора найти для ионов He^+ и Li^{2+} :

а) радиус первой боровской орбиты; б) энергию связи в основном состоянии; в) длину волны резонансной линии.

Ответ: а) 0,0265 и 0,0176 нм; б) 54,5 и 122,5 эВ; в) 30,4 и 13,5 нм.

Задача 5.3.9. Для электрона в основном состоянии атома водорода найти: а) наиболее вероятное значение $r_{\text{вер}}$ радиуса его орбиты и б) вероятность нахождения электрона в области $r < r_{\text{вер}}$.

Ответ: а) $r_{\text{вер}} = r_1$; б) 32,3%.

Задача 5.3.10. Для электрона в основном состоянии атома водорода найти: а) среднее значение модуля силы взаимодействия с ядром; б) среднее значение потенциальной энергии взаимодействия с ядром.

Ответ: а) $\langle F \rangle = \sigma 2e^2 / r_1^2$; б) $\langle U \rangle = -\sigma e^2 / r_1$.

Задача 2. Какой серии принадлежит спектральная линия атома водорода, частота которой равна разности частот двух линий серии Лаймана с длинами волн 102,6 и 97,07 нм?

Ответ: серии Пашена (1872 нм).

Задача 3. Определите квантовое число n возбужденного состояния атома водорода, при переходе из которого в основное состояние излучаются два фотона с длинами волн 656,3 и 121,6 нм.

Ответ: $n = 3$.

Задача 4. В спектре некоторых водородоподобных ионов длина волны третьей линии серии Бальмера равна 108,5 нм. Найдите энергию связи электрона в основном состоянии этих ионов.

Ответ: 54,5 эВ.

Задача 5. Какую минимальную скорость должен иметь атом водорода, чтобы в результате неупругого лобового соударения с другим, покоящимся атомом водорода один из них излучил фотон? До соударения оба атома – в основном состоянии.

Ответ: 62,8 км/с.

Задача 6. С какой минимальной скоростью V должны сближаться атом Н и ион He^+ , чтобы испущенный ионом He^+ фотон с частотой, соответствующей головной линии серии Бальмера, был способен перевести атом Н из основного состояния в возбужденное?

Ответ: $V = 0,29 c$ (c – скорость света).

Задача 7. В позитронии электрон и позитрон вращаются вокруг их центра масс. Найти: а) минимальное расстояние между частицами в позитронии; б) потенциал ионизации и энергию первого возбужденного состояния; в) постоянную Ридберга для позитрония и длину волны резонансной линии.

Ответ: а) 10,6 нм; б) 6,8 В и 5,1 эВ; в) $0,549 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ и 243 нм.

Задача 8. Для атомов легкого и тяжелого водорода найти разность: а) первых потенциалов возбуждения; б) длин волн резонансных линий.

Ответ: а) 2,8 мВ; б) 0,033 нм.

Задача. Вблизи какой температуры молекула кислорода находится на первом возбужденном вращательном уровне? Какую угловую скорость она имеет при этом? Диаметр молекулы $d = 0,35$ нм.

Ответ. $\omega = \frac{4\sqrt{2}\hbar}{d^2 M_{O_2} / N_A} = 9,0 \cdot 10^{10}$ рад/с, $T \approx W / k_B = \frac{4\hbar^2 N_A}{k_B d^2 M_{O_2}} \approx 0,4$ К, где M_{O_2} - молярная

масса молекулы кислорода..

Иродов 1988г

Задачи на вращательный спектр молекул:

6.177-6.184,

Задача на колебательный спектр молекул 6.186.

Приложение 1. Квантовое состояние электрона в атоме

Согласно квантовой теории, квантовое состояние электрона в атоме может быть детально описано с помощью трех квантовых чисел: n , l и m , которые позволяют рассчитать для каждого квантового состояния энергию W_n , момент импульса $M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ и его проекции $M_z = m \cdot \hbar$. Для каждого значения n возможны n значений орбитального квантового числа l ($0, 1, 2, \dots, n-1$), а для каждого l возможны $2l+1$ значений магнитного квантового числа m ($0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$).

В силу изотропии кулоновского поля ядра в атоме водорода все состояния с квантовым числом n и разными l и m имеют одну и ту же энергию W_n . В таком случае говорят, что уровень n "вырожден" с кратностью n^2 .

Состояния с $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ принято обозначать буквами из ряда s, p, d, f , и т.д. Например, значению квантового числа $n = 3$ в атоме водорода отвечают состояния $3s, 3p$ и $3d$ с одинаковой энергией W_3 (рис. 2). Переходы в атоме водорода с уровня n на уровень s возможны лишь при условии $\Delta l = \pm 1$ (правило отбора). Поэтому, в частности, запрещен прямой переход $2s \rightarrow 1s$. Как следствие, атом водорода может довольно долго находиться в состоянии $2s$ (этот уровень называют метастабильным). Время пребывания атома в других возбужденных состояниях составляет $\sim 10^{-8}$ с.

Приложение 2. Ридберговские атомы

Заслуживает внимания тот факт, что дискретность спектра наиболее сильно выражена при небольших n . При больших n уровни сильно возбужденных (ридберговских) состояний расположены достаточно близко друг к другу.

Из (7) следует, что размер ридберговского атома при $n = 1000$ составляет $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мм (!), то есть атом становится макроскопическим, видимым невооруженным глазом.

Для основного состояния атома ($n = 1$) энергия $W_1 = 13,6$ эВ, для ридберговского атома с $n = 1\,000$ — $W_{1\,000} \sim 10^{-5}$ эВ. Это очень маленькая величина, соответствующая энергии теплового движения $k_B T$ при $\sim 0,3$ К.

Расстояние между соседними энергетическими уровнями

$$\Delta W_n = \frac{R_\infty}{n^2} - \frac{R_\infty}{(n+1)^2} \approx \frac{2R_\infty}{n^3} \quad (54)$$

для $n = 1000$ составляет $\Delta W_{1000} \sim 10^{-8}$ эВ. Этой энергии соответствует частота $\sim 10^6$ Гц. Таким образом, переходы между энергетическими уровнями происходят при поглощении и излучении квантов энергии мегагерцового диапазона.

Период обращения Π электрона вокруг ядра в модели Бора

$$\Pi_n = \Pi_1 \cdot n^3$$

в основном состоянии составляет $\Pi_1 \approx 10^{-16}$ с, при $n = 1000$ — $\Pi_{1\,000} \approx 10^{-7}$ с. Оценивая скорость электрона на орбите, получаем:

$$v_n = v_1 \cdot n^{-1},$$

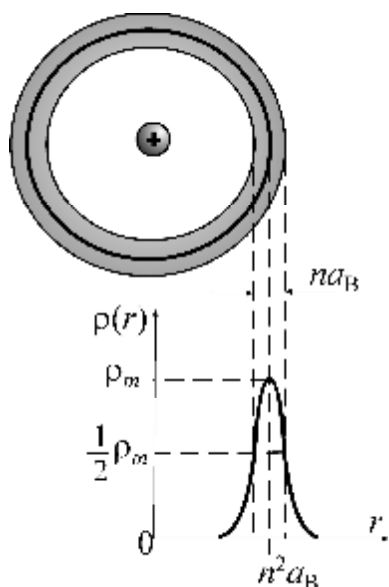


Рис. 11. Сферическое распределение плотности $\rho(r)$ s -электронов в ридберговском атоме, n — главное квантовое число, a_B — боровский радиус. Ширина сферического слоя составляет величину порядка na_B , что соответствует значению электронной плотности на границах слоя равному половине от максимальной величины при $r = n^2 a_B$

$$v_1 \sim 10^6 \text{ м/с}, \quad v_{1\,000} \sim 10^3 \text{ м/с}.$$

Естественное время жизни электрона в возбужденном состоянии равно

$$\tau_n = \tau_1 \cdot n^3.$$

Здесь $\tau_1 \sim 10^{-8}$ с — естественное время жизни электрона в атоме водорода в основном состоянии. Для ридберговского атома при $n = 1000$ оно составляет $\tau_{1\,000} \sim 10$ с (!). Физической причиной увеличения времени жизни электрона в возбужденном состоянии является уменьшение энергии его связи с ядром.

При увеличении n форма электронного облака в s -состоянии трансформируется. Для орбит с радиусом $n^2 a_B$ электронная плотность сосредоточена в узком сферическом слое толщиной $n a_B$. В подавляющем большинстве внутреннего объема атома электронная плотность пренебрежимо мала. Ридберговский атом напоминает резиновый мяч. Это полый атом (рис. 11).