

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени
Франциска Скорины»

А. Н. ГОДЛЕВСКАЯ, В. Г. ШОЛОХ

ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Под редакцией доцента А. А. Сокольского

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся специальности
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2017

УДК 539.18(075.8)

ББК 22.38я73
Г786

Рецензенты:

доктор физико-математических наук А. Б. Сотский,
кандидат физико-математических наук А. И. Кравченко

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Годлевская, А. Н.

Г786 Физика атома и атомных явлений : учебное пособие /
А. Н. Годлевская, В. Г. Шолох; под ред. А. А. Сокольского;
М-во образования Республики Беларусь, Гомельский гос.
ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины,
2017. – 307 с.

ISBN 978-985-577-276-8

Учебное пособие подготовлено в целях оказания помощи студентам
в овладении базовыми знаниями по учебному материалу дисциплины «Физика
атома и атомных явлений».

Адресовано студентам учреждений высшего образования, обучающимся
специальности 1-31 04 01 «Физика (по направлениям)».

УДК 539.18(075.8)
ББК 22.38я73

ISBN 978-985-577-276-8

© Годлевская А. Н., Шолох В. Г., 2017
© Учреждение образования «Гомельский
государственный университет
имени Франциска Скорины», 2017

Раздел 1. Развитие квантовых представлений

Тема 1. Введение в дисциплину

[..\Презентации\Тема 1.pdf](#)

[..\..\Практич. пособие 1 \(лаб\).pdf](#)

- 1 Цели и предмет дисциплины.
- 2 Историческая справка.
- 3 Модели атома Томсона и Резерфорда.
- 4 Трудности классической и становление квантовой физики.

Атомная физика – раздел физики, в котором изучают строение и свойства атомов и элементарные процессы, протекающие на атомном уровне. Для объектов атомной физики характерны расстояния $\sim 10^{-10}$ м (порядка размеров атома)¹, энергии связи и энергии элементарных процессов порядка нескольких электронвольт² (эВ). Строение вещества и элементарные процессы на атомном уровне обусловлены электромагнитными взаимодействиями.

Теоретическую основу атомной физики составляет квантовая механика. Поэтому в курс «Физика атома и атомных явлений» введён раздел, в котором изучаются основные положения квантовой механики и её математический аппарат – в той мере, в какой это необходимо для изучения и понимания материала атомной физики.

В курсе «Физика атома и атомных явлений» изучают строение атома как квантовой системы, состоящей из ядра и электронов, структуру энергетических уровней атомов и их характеристики, излучательные и безызлучательные квантовые переходы в атоме, атомные столкновения, электрические и магнитные свойства атомов и влияние на них внешних полей.

Атомная физика составляет основу для решения задач как атомной, так и молекулярной спектроскопии. В их число входят и так называемые обратные задачи: используя экспериментальные данные о спектрах атомных систем, идентифицировать вещество, установить его структуру, получить информацию о наличии или отсутствии магнитных полей у космических объектов и т. п.

Курс атомной физики является фундаментом, на котором базируется изучение физики твёрдого тела, ядерной физики, физики элементарных

¹ В ядерной физике оперируют величинами порядка 10^{-15} м и нескольких мегаэлектронвольт (МэВ).

² 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

частиц, химии и ряда других областей науки, а также основой для изучения квантовой механики как раздела теоретической физики.

О значимости атомной физики свидетельствует тот факт, что многим авторам открытий в этой области науки присуждены Нобелевские премии (Приложения А, Б).

Для изучения атомных систем и характерных для них явлений применяют разнообразные экспериментальные методы, в частности спектроскопические методы – методы оптической спектроскопии, рентгеновской спектроскопии, радиоспектроскопии и т. д.

Часто понятие «атомная физика» трактуют более широко, включая в неё физику молекул и описание квантовых свойств вещества на атомно-молекулярном уровне. В связи с этим в учебную программу по физике атома и атомных явлений введены темы «Свойства и строение молекул» и «Квантовые свойства твёрдых тел и наноструктур», в которых уделено внимание также современному направлению в материаловедении – физике наноструктурных объектов.

Таким образом, *предметом атомной физики является изучение физических явлений, происходящих на атомно-молекулярном уровне, моделей строения атомов, ионов и молекул, объяснение их основных свойств (оптических, химических и т. д.) – как в отсутствие, так и при наличии внешних полей.*

Целью данного курса является изучение теоретических и экспериментальных основ атомной физики и их применение для решения конкретных физических задач, относящихся к данной дисциплине.

Изучение дисциплины невозможно без достаточного объёма знаний по предшествующим ей в учебном плане разделам вузовского и школьного курса физики. Приступая к изучению атомной физики, студент должен владеть основами ньютоновой и элементами релятивистской механики, уметь применять законы сохранения (энергии, импульса и момента импульса), понимать механизм и знать закономерности процессов столкновений частиц. Студенту необходимы знания о распределениях Максвелла и Больцмана и условиях их применимости. Ему следует иметь представление об электрическом и магнитном моментах. Для понимания явлений, в которых существенны волновые свойства микрочастиц, нужны знания о дифракции и интерференции волн. Облегчит восприятие нового материала наличие знаний о квантовых явлениях, изученных в курсе оптики и в школьном курсе физики – о фотоэффекте, о модели атома Резерфорда, о закономерностях в спектре атома водорода и др.

Чтобы уверенно делать численные оценки величин при описании явлений атомной физики, необходимо иметь отчетливые представления

о шкале электромагнитных волн, о порядках величин (масс, расстояний и энергий), характерных для атомных явлений. Необходимо знать внесистемные единицы измерения наиболее часто используемые в атомной физике (электрон-вольт, атомная единица массы и др.), а также значения физических постоянных (элементарного электрического заряда, постоянной Авогадро и др.). Эти знания – основа, на которой базируется изучение физики атомных явлений на лекциях, практических и лабораторных занятиях.

Атомная физика имеет богатую историю своего становления и развития. Представление об атоме как неделимой частице материи возникло ещё в древности (Демокрит, Эпикур). Но только в начале XIX века в результате установления основных законов химии и законов идеального газа сложилось представление об атоме как о мельчайшей частице химического элемента (английский учёный Дж. Дальтон, итальянский учёный А. Авогадро, шведский учёный Я. Барцелиус). В середине XIX века произведено чёткое разделение понятий «атом» и «молекула» (итальянский учёный С. Канницаро). Открытие в 1833–1834 годах английским физиком М. Фарадеем законов электролиза имело большое значение в становлении представлений о дискретности электрического заряда. Важнейшим событием было создание Д. И. Менделеевым (1869) периодической системы элементов. Стало понятно, что атом имеет сложное строение.

Начало истории атомной физики как самостоятельной науки связывают с открытием рентгеновских лучей (немецкий физик К. Рентген, 1895), радиоактивности (французский физик А. Беккерель, 1896) и электрона (английский физик Дж. Дж. Томсон, 1897). Эти явления можно истолковать только исходя из представления о сложности и делимости атомов. В результате исследования катодных лучей установили, что они являются потоком частиц с отрицательным зарядом $q = -e$ (где $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный электрический заряд). Такая частица была названа электроном. Эксперименты по определению удельного заряда электрона e/m (m – масса электрона) в 1897 году произвели английский физик Дж. Дж. Томсон и его ученики. В 1909 году эксперименты по определению заряда электрона были осуществлены американским физиком Р. Милликеном и, независимо от него, А. Ф. Иоффе в Петербургском политехническом институте. С открытием электрона, являющегося составной частью любого атома, иона, молекулы, встал вопрос о конкретной модели атома.

В 1904 году Дж. Дж. Томсон предложил модель, в соответствии с которой атом представляет положительно заряженный шар, внутри

которого находятся электроны в таком количестве, чтобы атом в целом был электрически нейтральным. Электроны расположены так, что каждый из них может совершать колебания вблизи положения устойчивого равновесия. При колебаниях электронов атом излучает электромагнитные волны. На основе модели Томсона удалось успешно объяснить ряд явлений (например, дисперсию света), однако она оказалась несостоятельной при анализе структуры спектров атомов. Неясным оставалось также, почему, вопреки требованиям электродинамики, положительно заряженная материя не разлетается из-за взаимного отталкивания её частей, откуда берутся положительно заряженные α -частицы при радиоактивном распаде атомов и т. д.

Попытку выяснить характер распределения положительных и отрицательных частиц в атоме предпринял один из учеников Томсона – английский физик Э. Резерфорд. В 1906 году при изучении прохождения α -частиц через вещество он обнаружил их рассеяние и установил закон рассеяния α -частиц атомами разных элементов. В 1911 году на основании результатов этих исследований Резерфордом была предложена *ядерная модель атома*, часто называемая «планетарной». В соответствии с моделью Резерфорда атом состоит из положительно заряженного ядра и окружающей его электронной оболочки. Линейные размеры ядра порядка 10^{-15} – 10^{-14} м; линейные размеры атома, соответствующие области пространства, в которой движутся электроны, – порядка 10^{-10} – 10^{-9} м. Практически вся масса атома (~99,95 %) сосредоточена в ядре. В атоме содержится Z электронов (Z – зарядовое число, или порядковый номер элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева), движущихся вокруг ядра. В силу электрической нейтральности атома ядро имеет заряд $+Ze$. По мере накопления экспериментального материала развивались представления о строении ядра. В 1920 году после открытия изотопов (Ф. Содди, Дж. Томсон, Ф. Астон) и экспериментального наблюдения ядер водорода, выбитых из ядер других элементов, Резерфордом было введено понятие «протон». В 1930 году учеником Резерфорда Дж. Чедвиком открыта частица, названная нейтроном. В 1932 году немецкий физик-теоретик В. К. Гейзенберг и российский физик-теоретик Д. Д. Иваненко высказали предположение о том, что ядро атома состоит из Z протонов и некоторого числа нейтронов.

Важное место в теории строения атома занимает проблема испускания и поглощения электромагнитного излучения, так как именно излучение доставляет исследователю наибольшее количество информации о внутреннем устройстве атома. На рубеже XIX–XX веков процессы испускания электромагнитного излучения атомами

описывались в рамках классической электродинамики. В соответствии с её законами ускоренно движущаяся заряженная частица излучает электромагнитные волны. Вращающийся вокруг ядра электрон движется с ускорением, а потому должен непрерывно излучать. Теряя энергию на излучение, электрон должен непрерывно приближаться к ядру и, в конце концов, упасть на него. При этом частота обращения электрона вокруг ядра, следовательно, и частота испускаемого электроном электромагнитного излучения должны непрерывно возрастать, то есть спектр излучения атома должен быть сплошным.

Таким образом, на основе модели Резерфорда в рамках классического рассмотрения не объясняется не только структура атомных спектров, но и стабильность атома.

Решение проблем, связанных со строением атомных систем и описанием их состояний, было получено только в рамках квантовых представлений. *Таким образом, теоретической основой физики атома является квантовая теория: квантовая механика и квантовая электродинамика.*

Квантовая теория в своем становлении прошла три этапа:

- накопление *экспериментальных результатов*, теоретическое обоснование которых оказалось невозможным в рамках классической механики Ньютона и классической электродинамики;
- формулировка гипотез, постулатов, создание промежуточных теорий, пригодных для описания *отдельных* физических явлений;
- создание *единой* логически последовательной теории, в рамках которой возможно описание всего многообразия явлений микромира.

Существенное значение в создании квантовой механики имело открытие и изучение таких физических явлений, как излучение абсолютно чёрного тела, фотоэффект, эффект Комптона, сериальные закономерности в спектрах атомных систем, эффект Рамзауэра и другие. Именно при попытке теоретического объяснения этих явлений в начале XX века были выдвинуты принципиально новые идеи, гипотезы, постулаты, на основе которых и были найдены объяснения этих явлений:

- квантовая гипотеза Планка;
- квантовая гипотеза Эйнштейна;
- квантовые постулаты Бора;
- гипотеза де Бройля.

Дальнейшее развитие атомной физики неразрывно связано с развитием квантовой теории. До 40-х годов XX столетия к атомной физике относили и проблемы, связанные со строением атомного ядра и свойствами элементарных частиц. Впоследствии эти области знаний выделились в самостоятельные разделы физики.

История развития квантовой теории – от возникновения квантовых

представлений до становления квантовой механики – детально, со ссылками на первоисточники, описана в статье М. А. Ельяшевича [16]. Мы рекомендуем ознакомиться с её содержанием до начала изучения курса «Физика атома и атомных явлений» – в целях получения общей ориентировки, и вернуться к этой статье после его изучения – для систематизации знаний.

Тема 2. Квантовые свойства электромагнитного излучения

[..\Презентации\Тема 2.pdf](#)

[..\..\Практич. пособие 1 \(лаб\).pdf](#)

[..\..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 1 Квантовые свойства ЭМ излучения.pdf](#)

- 1 Спектральное распределение энергии равновесного излучения. Гипотеза квантов Планка.
- 2 Эмпирические законы внешнего фотоэффекта.
- 3 Гипотеза квантов Эйнштейна, уравнение Эйнштейна для внешнего фотоэффекта.
- 4 Эффект Комптона и его объяснение на основе квантовых представлений.

Характеристики электромагнитного излучения (частота, интенсивность, состояние поляризации) тесно связаны со строением и свойствами атомных систем, испускающих и поглощающих это излучение. Экспериментально полученный спектр излучения, испущенного или поглощенного атомной системой, содержит информацию о состояниях, в которых может находиться данная система, и их параметрах. Поэтому при изучении физики атомов чрезвычайно важны сведения о природе и свойствах электромагнитного излучения. Не менее важно и то, что исследования свойств электромагнитного излучения имели исключительное значение в становлении квантовой теории.

К середине XIX века в результате изучения интерференции и дифракции волновая природа света считалась установленной окончательно. Однако волновая теория оказалась недостаточной для истолкования всей совокупности оптических явлений. Впервые это было осознано при рассмотрении проблемы теплового излучения.

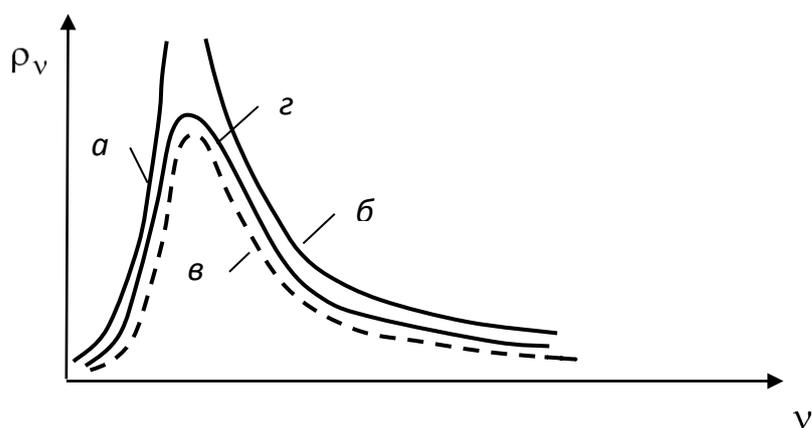
В 1896 году немецким физиком В. Вином была предложена формула для описания распределения энергии в спектре равновесного излучения (формула Вина):

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 \exp(-C_2 \nu / T), \quad (2.1)$$

где ρ_ν – спектральная плотность энергии излучения (то есть энергия излучения, заключённого в единичном объёме, приходящаяся на единичный интервал частот);

ν – частота излучения;
 C_1 и C_2 – постоянные коэффициенты;
 T – температура в шкале Кельвина.

Расчитанные по этой формуле значения ρ_ν соответствовали результатам экспериментальных исследований при больших частотах, но при малых частотах существенно отличались от значений, полученных экспериментально (рисунок 2.1).



a – по формуле Рэля – Джинса; b – по формуле Вина;
 v – экспериментальное распределение; z – по формуле Планка

Рисунок 2.1 – Распределение спектральной плотности энергии
 равновесного излучения

В 1900 году Дж. У. Рэлей на основе классической электродинамики и статистических методов, развитых Л. Больцманом, получил следующее выражение для спектральной плотности энергии равновесного излучения:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \quad (2.2)$$

где k – постоянная Больцмана.

Эту же формулу в 1905 году вывел Дж. Джинс, подчеркнувший, что в рамках классической физики выражение (2.2) является единственно возможным. Однако соответствие между экспериментальными данными и результатами расчёта по формуле Рэля – Джинса (2.2) имеет место только при малых частотах (рисунок 2.1). Более того, предсказываемый в соответствии с (2.2) неограниченный рост спектральной плотности ρ_ν при $\nu \rightarrow \infty$ означал бы, что плотность полной энергии излучения будет бесконечной и, следовательно, тела, находящиеся в контакте с излучением, будут остывать до температуры, равной абсолютному нулю! Такое разительное противоречие между результатами

классической теории и опытными фактами было названо «ультрафиолетовой катастрофой».

Формулу для спектральной плотности энергии равновесного излучения, находящуюся в полном соответствии с экспериментальными данными во всём диапазоне частот, впервые удалось найти немецкому физика М. Планку в 1900 году. Он получил выражение

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (2.3)$$

где h – константа, называемая *постоянной Планка*.

Существенно, что для обоснования формулы (2.3) Планку пришлось сделать предположение, несовместимое с представлениями классической физики – выдвинуть *гипотезу о квантовании энергии*. День 14 декабря 1900 года, когда Макс Планк сделал доклад, в котором содержалось обоснование формулы (2.3), считается началом становления *квантовой физики*.

Проследим за ходом рассуждений Планка. Прежде всего, на основе классической электродинамики он нашел соотношение, связывающее спектральную плотность энергии равновесного *излучения* ρ_ν со средней энергией $\langle \varepsilon \rangle$, приходящейся на один элементарный *излучатель*, находящийся в тепловом равновесии с этим излучением:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \langle \varepsilon \rangle. \quad (2.4)$$

При этом в качестве излучателя Планк рассматривал заряженную частицу, способную совершать колебания с частотой ν , – линейный гармонический осциллятор (*резонатор*, по терминологии, использованной Планком).

Затем методами статистической физики Планк произвёл вычисление средней энергии $\langle \varepsilon \rangle$. Излагая суть выполненного расчёта [33], Планк поясняет, что вначале «...следует найти вероятность W того, что все N резонаторов вместе обладают колебательной энергией U_N », а затем делает противоречащее классической физике предположение: «Для этого необходимо представлять себе энергию U_N не в виде непрерывной, неограниченно делимой величины, а в виде величины дискретной, состоящей из целого числа конечных равных частей».

Такие части Планк назвал «элементами энергии» (позже их стали называть *квантами энергии*), а величину каждого кванта он принял равной $h\nu$, где ν – частота осциллятора, h – *постоянная Планка*.

Отметим, что на существование этой фундаментальной постоянной,

имеющей размерность произведения энергии на время (современное значение $h = 6,626\ 069\ 57 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), Планк указал полутора годами ранее в своём докладе на заседании академии наук в Берлине 18 мая 1899 года [34].

Фактически гипотеза Планка является предположением о существовании у линейного гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν , выделенных дискретных значений энергии

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + n h \nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.5)$$

то есть предположением о *квантовании* его энергии с постоянным «шагом» $h\nu$.

На основе сделанных предположений Планк получил выражение для средней энергии линейного гармонического осциллятора, находящегося в тепловом равновесии

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu / kT} - 1}, \quad (2.6)$$

существенно отличающееся от выражения $\langle \varepsilon \rangle = kT$, которое следует из установленной в классической физике теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Ясно, что из (2.4) и (2.6) получается *формула Планка* (2.3), а при подстановке в (2.4) классического выражения $\langle \varepsilon \rangle = kT$ – формула Рэлея – Джинса (2.2).

Отметим, что при выводе формулы (2.3) Планк заменял совокупность реальных *излучателей* (то есть атомов или молекул вещества, испускающих и поглощающих электромагнитное излучение) множеством линейных гармонических осцилляторов, обладающих всевозможными частотами. Эта замена вполне законна, так как спектральная плотность равновесного излучения должна быть одной и той же – независимо от того, с какими объектами оно находится в тепловом равновесии.

Из формулы Планка (2.3) легко найти спектральную плотность энергии излучения, приходящейся на единичный интервал длин волн, ρ_λ и пропорциональную ей спектральную интенсивность излучения, испускаемого в единичном интервале длин волн с единицы площади поверхности тела u_λ :

$$\rho_\lambda = \frac{4}{3} u_\lambda = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1}. \quad (2.7)$$

Функции $\rho_\nu(\nu, T)$, $\rho_\lambda(\lambda, T)$ и $u_\lambda(\lambda, T)$, описываемые формулой

Планка, являются универсальными функциями частоты (длины волны) и температуры, не зависящими от природы вещества, с которым излучение находится в равновесии.

В 1916 году А. Эйнштейн показал, что формулу Планка можно получить на основе рассмотрения квантовых переходов для атомов, находящихся в равновесии с излучением [50].

На рисунке 2.1 *г, в* видно соответствие результатов расчёта по формуле Планка экспериментальным данным. Тот факт, что выражение для спектральной плотности энергии равновесного излучения, соответствующее опытным данным, не удалось получить на основе теоремы о равномерном распределении энергии, стал серьёзным указанием на необходимость выхода за рамки классической теории. Революционная гипотеза Планка о квантовании энергии явилась первым шагом на пути к квантовой механике и квантовой теории поля.

После гипотезы Планка о дискретности энергии *излучателей* возник вопрос о характере процессов испускания и поглощения электромагнитного *излучения* веществом. В 1905 году А. Эйнштейн выдвинул предположение о том, что энергия электромагнитного излучения *«не распределяется непрерывным образом в пространстве, а складывается из конечного числа локализованных квантов энергии, которые движутся как неделимые и поглощаются или возникают только целиком»* [51]. Согласно Эйнштейну *квант света* имеет энергию $E_f = h\nu$, где ν – частота излучения. Кванты света позже стали называть *фотонами*.

На основе квантовых представлений об излучении Эйнштейн нашёл теоретическое обоснование ряда закономерностей, необъяснимых в рамках классической физики: правила Стокса для люминесценции, закономерностей фотоэффекта и фотоионизации газов, эффекта Комптона и др. Развитие данных идей привело Эйнштейна к концепции корпускулярно-волнового дуализма: наличия у электромагнитного излучения свойств, присущих как волнам, так и частицам.

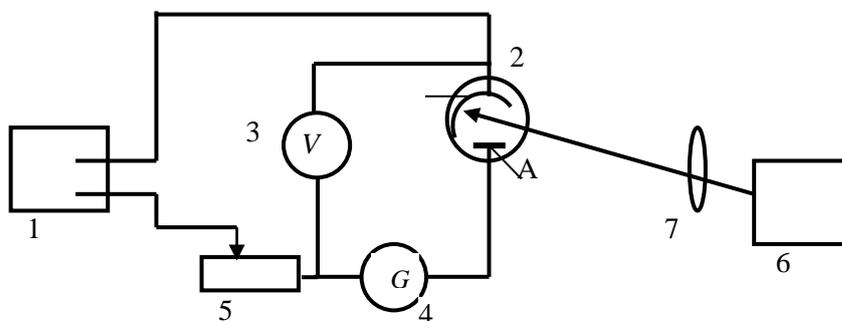
Рассмотрим основные закономерности фотоэффекта и эффекта Комптона и их объяснение на основе квантовых представлений.

Фотоэлектрическими свойствами обладают металлы, полупроводники, диэлектрики и электролиты. *Внешним фотоэффектом* называют явление вырывания электронов с поверхности вещества под действием электромагнитного излучения. *Внутренний фотоэффект* состоит в увеличении концентрации свободных носителей заряда в веществе под действием электромагнитного излучения. Внутренний фотоэффект может происходить в полупроводниках и диэлектриках.

Явление внешнего фотоэффекта было открыто в 1887 году

Г. Р. Герцем и экспериментально исследовано А. Г. Столетовым, В. Хальваксом, А. Риги и другими учёными. Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на рисунке 2.2.

Типичный вид вольтамперной характеристики вакуумного фотоэлемента, регистрируемой при заданных характеристиках электромагнитного излучения, показан на рисунке 2.3.



- 1 – стабилизированный источник напряжения;
 2 – вакуумный фотоэлемент; 3 – вольтметр; 4 – микроамперметр;
 5 – реостат; 6 – монохроматор; 7 – конденсор

Рисунок 2.2 – Схема установки для проверки уравнения Эйнштейна для фотоэффекта

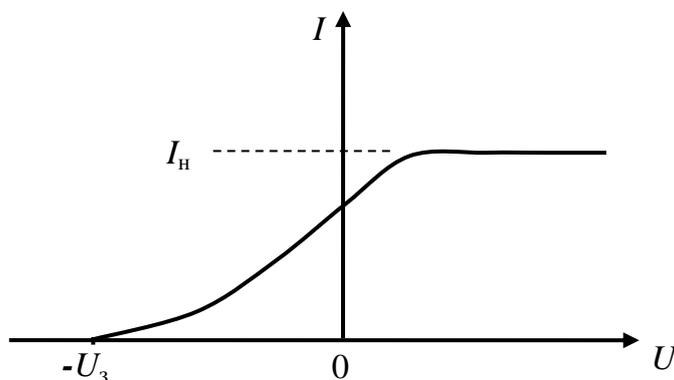


Рисунок 2.3 – Вольтамперная характеристика вакуумного фотоэлемента

Характерными параметрами вольтамперной характеристики фотоэлемента являются сила фототока насыщения I_n и запирающий потенциал U_3 . Запирающим потенциалом называют модуль такого значения потенциала, при котором сила фототока становится равной нулю.

А. Г. Столетовым в 1888 году эмпирически были установлены следующие законы внешнего фотоэффекта:

1. Сила фототока насыщения (при прочих равных условиях) прямо пропорциональна падающему световому потоку.
2. Фотоэффект наблюдается только при освещении фотокатода

излучением, частота ν которого не менее частоты ν_0 *красной границы* фотоэффекта (то есть при $\nu \geq \nu_0$, или в шкале длин волн при $\lambda \leq \lambda_0$).

3. Распределение фотоэлектронов по начальным значениям кинетической энергии не зависит от величины светового потока.

4. Максимальная начальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно зависит от частоты излучения:

$$\frac{m\nu_{\max}^2}{2} = a + b\nu. \quad (2.8)$$

При этом числовые значения постоянной b одинаковы для всех веществ, а постоянной a – различны.

5. Фотоэффект – явление практически безынерционное.

Все попытки объяснить закономерности фотоэффекта на основе волновых представлений о природе электромагнитного излучения оказались несостоятельными. Найти их объяснение удалось только в рамках квантовой теории.

Так, в соответствии с эйнштейновской гипотезой квантов света, при фотоэффекте энергия $h\nu$ фотона, *поглощённого* фотокатодом, расходуется на совершение работы A_1 по отрыву электрона от атома (в неметаллах), совершение работы выхода A_2 за пределы поверхности материала и сообщение электрону кинетической энергии. Таким образом, максимальная кинетическая энергия вылетевшего электрона (фотоэлектрона) может быть найдена из уравнения

$$h\nu = A_1 + A_2 + \frac{m\nu_{\max}^2}{2}. \quad (2.9)$$

Соотношение (2.9), называемое *уравнением Эйнштейна для фотоэффекта*, – закон сохранения энергии для данного явления, рассматриваемого на элементарном уровне. Если $h\nu < A_1 + A_2$, то внешний фотоэффект не наблюдается. Красная граница фотоэффекта ν_0 определяется из условия $h\nu_0 = A_1 + A_2$ (для металлов $A_1 = 0$ и $h\nu_0 = A_2$). Так как для электронов внутри вещества существует распределение по энергиям, зависящее от температуры, то существует некоторое распределение фотоэлектронов по скоростям. Характер этого распределения можно определить, производя графическое дифференцирование вольтамперной кривой фотоэлемента $I = I(U)$ в области тормозящих напряжений (рисунок 2.3). Фототок прекращается при достижении потенциала U_3 . При этом в соответствии с (2.9) запирающее напряжение U_3 удовлетворяет соотношению

$$eU_3 = h\nu - h\nu_0. \quad (2.10)$$

Таким образом, на основе квантовых представлений о природе электромагнитного излучения удалось успешно объяснить важнейшие эмпирические закономерности внешнего фотоэффекта.

Столь же плодотворным оказалось использование квантовых представлений для объяснения эффекта, открытого А. Комптоном в ходе экспериментов в 1922 году и состоящего в *изменении длины волны жесткого рентгеновского излучения при его рассеянии веществом*. Величина изменения длины волны $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ получила название *комptonовского смещения*. В результате опытов было установлено, что величина $\Delta\lambda$ зависит от угла рассеяния. В частности, в опытах А. Комптона, который производил измерения, направляя на вещество рентгеновское излучение молибдена, характеризуемое длиной волны $\lambda = 0,0708$ нм, относительное изменение длины волны было порядка трёх процентов.

Схематическое изображение установки для наблюдения эффекта Комптона представлено на рисунке 2.4.

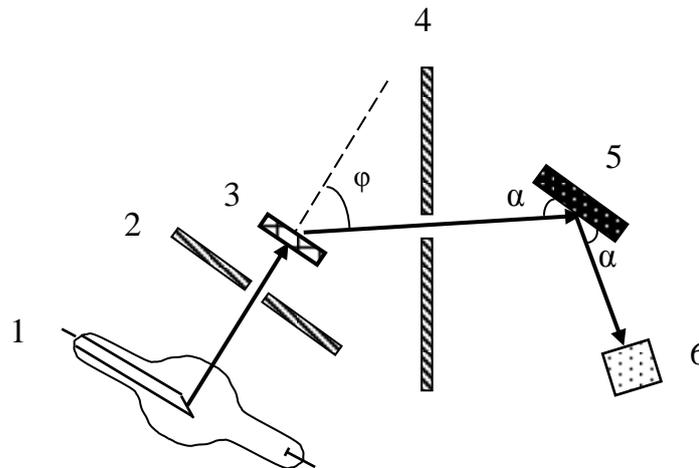


Рисунок 2.4 – Схема экспериментальной установки для исследования явления Комптона

Излучение рентгеновской трубки 1 с молибденовым антикатодом, прошедшее через щели свинцовых диафрагм 2, рассеивалось на образце вещества 3 (например, графита). Рассеянное излучение проходило через ряд щелей в диафрагмах 4 и направлялось на кристалл 5 рентгеновского спектрографа. Смещая и поворачивая относительно оси рентгеновскую трубку вместе с рассеивающим телом, можно было изменять угол рассеяния φ , не изменяя положения остальной части прибора. Спектральное распределение интенсивности рассеянного излучения определялось с применением ионизационной камеры 6.

В результате многочисленных опытов выявлено, что величина комптоновского смещения зависит от угла рассеяния и не зависит от природы рассеивающего вещества. При увеличении зарядового числа ядра атомов, из которых состоит рассеивающее вещество, интенсивность несмещённой составляющей (λ) растёт, а интенсивной смещённой составляющей (λ') уменьшается.

Теория рассеяния рентгеновского излучения веществом первоначально была построена на основе волновых представлений. В результате расчета зависимости интенсивности I рассеянного излучения от угла рассеяния φ в условиях, когда на вещество падало неполяризованное излучение, было получено выражение

$$I(\varphi) = I_0 \cdot \frac{\gamma^2 e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2}, \quad (2.11)$$

которое не подтверждалось экспериментально. Если длина волны падающего излучения была очень мала (0,0017 нм), то интенсивность I рассеянного излучения во всех направлениях была значительно меньше рассчитанной теоретически. Кроме того, на графике зависимости $I(\varphi)$ не обнаруживалось минимума при $\varphi = 90^\circ$, что находится в противоречии с формулой (2.11).

В соответствии с волновой теорией рассеяние излучения рассматривалось как следствие вынужденных колебаний электронов в веществе под действием падающего рентгеновского излучения. Поэтому ожидалось, что частота рассеянного излучения не должна отличаться от частоты падающей волны. Однако при рассеянии рентгеновского и особенно γ -излучения частота его изменялась, и в рассеянном излучении регистрировалось излучение с длинами волн λ' , большими длинами волны падающего излучения.

Таким образом, в рамках волновой теории не удалось объяснить рассеяние коротковолнового излучения веществом.

Описание рассматриваемого эффекта было дано А. Комптоном и П. Дебаем на основе квантовых представлений об излучении с использованием специальной теории относительности и выдвинутого А. Эйнштейном [50, 52] предположения о наличии у фотона импульса \vec{p}_f , модуль которого равен $h\nu/c$.

В соответствии с моделью Комптона и Дебая рассеяние рентгеновского кванта с изменением длины волны является результатом одиночного акта взаимодействия этого кванта с электроном. Так как энергия связи электрона с атомом мала по сравнению с энергией рентгеновского кванта (что характерно для лёгких атомов), электрон до

взаимодействия можно считать свободным и покоящимся. При таких предположениях формулу для комптоновского смещения длины волны $\Delta\lambda$ легко получить на основе законов сохранения энергии и импульса для системы «фотон – электрон».

Обозначим соответственно:

$$\varepsilon_f = h\nu = h\frac{c}{\lambda}; \quad p_f = \frac{h}{\lambda} \quad - \text{энергию и импульс падающего фотона}$$

с частотой ν (длиной волны λ);

$$\varepsilon'_f = h\nu' = h\frac{c}{\lambda'}; \quad p'_f = \frac{h}{\lambda'} \quad - \text{энергию и импульс рассеянного фотона}$$

с частотой ν' (длиной волны λ');

$$\varepsilon_0 = m_0c^2 \quad - \text{энергию покоя электрона } (m_0 \text{ – масса электрона});$$

$\varepsilon_e = \sqrt{m_0^2c^4 + p_e^2c^2}$; p_e – энергию и модуль импульса электрона после взаимодействия с фотоном (так называемого *электрона отдачи*).

В соответствии с законами сохранения энергии и импульса (рисунок 2.5) запишем:

$$\varepsilon_f + \varepsilon_0 = \varepsilon'_f + \varepsilon_e, \quad (2.12)$$

$$\vec{p}_f = \vec{p}'_f + \vec{p}_e. \quad (2.13)$$

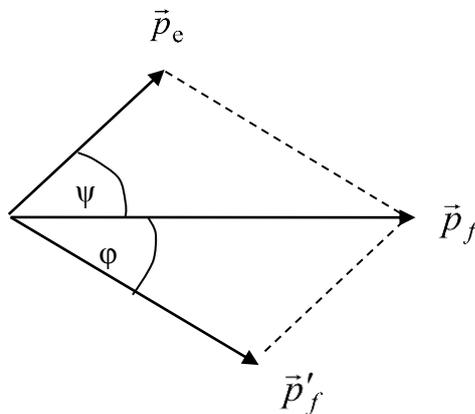


Рисунок 2.5 – Иллюстрация к закону сохранения импульса для системы «фотон – электрон»

Учитывая связь между энергией и импульсом для фотона и электрона отдачи и выражая энергии и модули импульсов фотонов через длины волн λ и λ' , из уравнений (2.12) и (2.13) находим

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\varphi) = 2\Lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (2.14)$$

где φ – угол рассеяния излучения.

Величину

$$\Lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} \quad (2.15)$$

называют *комптоновской длиной волны электрона*. Она равна длине волны, соответствующей фотону, энергия которого совпадает с энергией покоя электрона $\varepsilon_0 = m_0 c^2$.

Зависимость смещения длины волны рассеянного излучения от угла рассеяния и числовое значение величины $\Lambda_0 = 2,42 \cdot 10^{-12}$ м, полученные в эксперименте Комптона, находились в хорошем соответствии с соотношениями (2.14) и (2.15).

В 1924 году Комpton опубликовал результаты опытов, произведенных им совместно с другими исследователями, на легких элементах (Li, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, S), в которых также были подтверждены изложенные выше теоретические предсказания, сделанные на основе квантовых представлений. Вслед за этим правильность формулы (2.14) была подтверждена и в экспериментах, выполненных А. Саймоном, В. Боте, Г. Гейгером, Г. А. Якобсеном. Кроме того, в экспериментах 1925 года, осуществленных В. Боте и Г. Гейгером, а также А. Комптоном и А. Саймоном, было убедительно доказано, что электрон отдачи и рассеянный фотон появляются практически одновременно. Проверка одновременности этих событий была произведена с применением *метода совпадений*¹, предложенного В. Боте. Обширные исследования характеристик электронов отдачи, выбиваемых γ -квантами (фотонами энергии $h\nu \sim 1$ МэВ) из атомов газа, впервые произвёл советский физик Д. С. Скобельцын в 1923–1927 годах. Он использовал метод, предложенный и применённый впервые П. Л. Капицей в 1923 году для исследования движения α -частиц, и регистрировал треки электронов отдачи с использованием камеры Вильсона, помещенной в сильное магнитное поле. В результате удалось определить энергию и импульс электронов отдачи и подтвердить гипотезу о квантовой природе эффекта Комптона для частиц релятивистских энергий.

Соответствие результатов перечисленных опытов и расчётов, произведённых на основе гипотезы Эйнштейна о том, что электромагнитное излучение обладает свойствами не только волн, но и частиц (фотонов, обладающих как энергией, так и импульсом), рассматривается как одно из важных экспериментальных подтверждений правильности этих представлений.

¹ Описания экспериментальных установок и сути опытов Боте и Гейгера, а также опытов Скобельцына имеется в книге Э. В. Шпольского [47].

Тема 3. Закономерности в спектрах водородоподобных атомных систем. Теория Бора для атома водорода

[..\Презентации\Тема 3.pdf](#)

[..\Практич. пособие 1 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 2 Теория Бора для водородоподобных атомных систем.pdf](#)

- 1 Спектр атомарного водорода, комбинационный принцип Ритца.
- 2 Постулаты Бора, теория Бора для водородоподобных систем.
- 3 Правила квантования эллиптических орбит Бора – Зоммерфельда.
- 4 Теория Бора как важный этап развития квантовой теории.

В конце XIX – начале XX веков экспериментально установлено, что спектры атомарных газов имеют линейчатый характер, то есть состоят из отдельных узких спектральных линий. Атомам каждого химического элемента соответствует свой набор спектральных линий с определенными значениями частот. Было установлено, что в этом наборе можно выделить *спектральные серии*, то есть отдельные *группы*, в каждой из которых имеются *определённые закономерности для частот и интенсивностей спектральных линий*.

В частности, для спектральных линий атомарного водорода, находящихся в видимой области спектра, в 1895 году швейцарским физиком и математиком И. Бальмером была обнаружена простая закономерность:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где $\tilde{\nu}$ – волновое число;

λ – длина волны;

$R \approx 10967876 \text{ м}^{-1}$ – постоянная Ридберга¹;

$n = 3, 4, 5, \dots$

¹ Название введено в честь шведского физика Й. Ридберга. Он ввёл понятие волнового числа и показал, что расположение линий в атомных эмиссионных спектрах может быть описано формулами, аналогичными формуле И. Бальмера для спектра водорода. Идеи Ридберга имели большое значение в установлении в 1908 году В. Ритцем так называемого комбинационного принципа.

Указанная совокупность спектральных линий названа серией Бальмера. В последующих экспериментальных исследованиях, произведённых в более широкой спектральной области, в спектре атомарного водорода обнаружены ещё несколько серий. Было установлено, что все они описываются предложенным в 1899 году шведским физиком Й. Ридбергом соотношением, называемым *обобщённой формулой Бальмера*:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.1)$$

где $k = 1, 2, 3, \dots$;
 $n = k + 1, k + 2, \dots$

Каждому конкретному значению числа k соответствует своя *спектральная серия*:

$k = 1$ – серия Лаймана (открыта американским физиком Т. Лайманом в 1906 году);

$k = 2$ – серия Бальмера;

$k = 3$ – серия Пашена (наблюдалась немецким физиком Ф. Пашеном в 1908 году);

$k = 4$ – серия Брэкета (обнаружена американским физиком Ф. Брэкетом в 1922 году);

$k = 5$ – серия Пфунда (открыта американским физиком А. Пфундом в 1924 году) и т. д.

При $n \rightarrow \infty$ волновое число в пределах каждой спектральной серии стремится к значению $\tilde{\nu}_{\text{пр}} = \frac{R}{k^2}$, называемому *границей серии*. Волновое число *головной линии* спектральной серии определяется по формуле

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{(k+1)^2} \right).$$

Проанализировав экспериментально полученные спектры многих веществ, швейцарский физик-теоретик и математик В. Ритц в 1908 году сформулировал *комбинационный принцип*: волновое число каждой спектральной линии в спектре любого вещества можно представить как разность двух *спектральных термов*

$$\tilde{\nu} = T_k - T_n, \quad (3.2)$$

характерных для данного вещества.

Для атома водорода в соответствии с (3.1) n -й спектральный терм

имеет вид $T_n = \frac{R}{n^2}$; для всех других атомных систем спектральные термы определяются более сложными функциями.

Из комбинационного принципа Ритца вытекает следствие: комбинация (сумма или разность) волновых чисел двух спектральных линий атома есть волновое число спектральной линии, которая может наблюдаться в спектре того же атома².

Глубокий смысл комбинационного принципа был понят только на основе *квантовых постулатов Бора*.

Попытки объяснить сериальные закономерности в спектрах в рамках классической физики оказались безуспешными. Для решения этой проблемы было необходимо ввести в физику новые представления об испускании и поглощении атомами электромагнитного излучения.

В 1913 году датский физик Н. Бор в своей теории с большим искусством увязал модель атома Резерфорда, эмпирически установленные закономерности в спектрах атомов и квантовые представления.

В основу новой модели атома Н. Бор положил два постулата:

1. Атомы могут длительное время, не испуская и не поглощая энергии, находиться в определенных *стационарных состояниях*; соответствующие этим состояниям значения энергии E_1, E_2, E_3, \dots образуют *дискретный спектр*.

2. Испускание или поглощение атомом электромагнитного излучения происходит при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. Частота этого излучения

$$\nu = \frac{|E_n - E_k|}{h}, \quad (3.3)$$

где E_n и E_k – энергия атома в соответствующих состояниях;

h – постоянная Планка.

Применяя *правило частот Бора* (3.3), можно объяснить комбинационный принцип Ритца. Например, для атома водорода из (3.1) и (3.3) с учётом того, что $E_n < 0$ и $E_k < 0$, получаем

² Например, комбинируя волновые числа $\tilde{\nu}_3 = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ и $\tilde{\nu}_7 = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{8^2}\right)$ третьей и седьмой линий серии Лаймана, получим волновое число $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{8^2}\right)$ четвертой линии серии Брэкета.

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{k^2} - \frac{R}{n^2} = \frac{v}{c} = \frac{E_n}{ch} - \frac{E_k}{ch},$$

то есть $T_n = \frac{R}{n^2} = -\frac{E_n}{ch}$. Так как соотношения (3.2) и (3.3) имеют

универсальный характер, связь $T_n = -\frac{E_n}{ch}$ между спектральным термом

T_n и соответствующим значением энергии атома (энергетическим уровнем) E_n имеет место для любого атома. Таким образом, на основе постулатов Бора объясняется комбинационный принцип Ритца и раскрывается физический смысл спектральных термов: термы характеризуют энергию атома в стационарных состояниях.

Основываясь на модели Резерфорда и сформулированных выше квантовых постулатах, Бор построил теорию, в рамках которой объясняются серийные закономерности в спектрах атома водорода и *водородоподобных систем*, то есть систем, состоящих из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона. При $Z = 1$ такая система представляет атом водорода, при $Z = 2$ – однократно ионизированный атом гелия (ион He^+), при $Z = 3$ – двукратно ионизированный атом лития (ион Li^{2+}) и т. д.

В соответствии с моделью Бора электрон движется по круговой орбите, и стационарными являются только те орбиты, при движении по которым модуль момента импульса $|\vec{l}|$ электрона кратен «*приведённой*» постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$. Таким образом, для электрона, движущегося по n -й орбите, можно записать:

$$m v_n r_n = n \hbar, \quad (3.4)$$

где m , v_n и r_n – соответственно масса, модуль скорости движения электрона по n -й орбите и её радиус;

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

Соотношение (3.4) называют *условием квантования круговых орбит*.

Для расчета параметров стационарных состояний Бор применил соотношения классической физики.

Чтобы теоретически определить значения частот, соответствующих спектральным линиям водородоподобной системы, необходимо найти полную энергию E_n электрона на n -й орбите:

$$E_n = T_n + U_n, \quad (3.5)$$

где T_n – кинетическая энергия электрона на n -й орбите:

$$T_n = \frac{m v_n^2}{2}; \quad (3.6)$$

U_n – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с ядром:

$$U_n = -\gamma \frac{Ze^2}{r_n}. \quad (3.7)$$

Здесь $\gamma = 1$ в системе СГС, $\gamma = 1/4\pi\epsilon_0$ в СИ.

С учётом закона Кулона и второго закона Ньютона для электрона, движущегося по n -й круговой орбите, можно записать равенство

$$\gamma \frac{Ze^2}{r_n^2} = \frac{m v_n^2}{r_n}. \quad (3.8)$$

Решая совместно (3.4) и (3.8), получим выражение для радиуса орбиты электрона:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{\gamma m Z e^2}. \quad (3.9)$$

Радиус первой орбиты ($n = 1$) электрона в атоме водорода ($Z = 1$) равен $r_1 = a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м; эту величину называют *первым боровским радиусом*.

Из (3.4) с учетом (3.9) для скорости v_n получим

$$v_n = \frac{\gamma Z e^2}{n \hbar}. \quad (3.10)$$

Воспользовавшись формулами (3.5)–(3.7), в которых r_n и v_n определяются в соответствии с (3.9) и (3.10), найдём полную энергию E_n электрона в n -м стационарном состоянии:

$$E_n = -\gamma^2 \frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}. \quad (3.11)$$

Целое число n называют *квантовым числом*, а соотношение (3.11) представляет *формулу квантования энергии* водородоподобной системы.

Пользуясь правилом частот Бора (3.3) и выражением (3.11), находим волновое число спектральной линии, которая в спектре испускания соответствует квантовому переходу атома из стационарного состояния с энергией E_k в стационарное состояние с энергией E_n :

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_k}{2\pi c \hbar} = Z^2 \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.12)$$

Сравнивая (3.1) и (3.12), находим:

$$R_\infty = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi c \hbar^3} = 10\,973\,731 \text{ м}^{-1}. \quad (3.13)$$

Отличие теоретического значения *постоянной Ридберга* R_∞ от экспериментального ($R_{\text{эксп}} = 10\,967\,876 \text{ м}^{-1}$) обусловлено тем, что при выводе формулы (3.11) и полученных с её учётом выражений (3.12), (3.13) ядро атома считалось неподвижным (что имело бы место, если бы масса ядра была бесконечно велика). Как можно доказать, переход от (3.11)–(3.13) к формулам, в которых учитывается движение ядра относительно центра масс системы «ядро + электрон», можно произвести посредством замены $m \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}$, где M – масса ядра. В результате такой замены из (3.13) получаем:

$$R = \gamma^2 \frac{\mu e^2}{4\pi c \hbar^3} = \frac{R_\infty}{1+m/M}. \quad (3.14)$$

Для атома водорода, ядром которого является протон с *массой* $M = m_p$, из (3.14) находим значение постоянной Ридберга, хорошо согласующееся с $R_{\text{эксп}}$.

Как следует из формул (3.1) и (3.14), частоты излучения, соответствующие переходам между состояниями, которым сопоставляются одинаковые числа n и k , у разных изотопов водорода отличаются друг от друга³. Небольшое различие частот в спектрах изотопов одного и того же элемента имеет место для всех атомов. Это явление называют *изотопическим сдвигом* спектральных линий.

Объяснение комбинационного принципа Ритца и физического смысла спектральных термов, вывод обобщённой формулы Бальмера и выражения для постоянной Ридберга являются впечатляющими достижениями теории Бора.

В атомной физике спектральные термы и уровни энергии принято изображать горизонтальными линиями, расположенными в порядке

³ Это отличие невелико. Например, для дейтерия $R_D \approx R_\infty / (1+m/M_D)$, $R_H = R_\infty / (1+m/M_H)$ и, следовательно, $R_D - R_H \approx R_\infty m / (2M_H)$, где $M_D \approx 2M_H$; $m \ll M_H$. Тогда разность волновых чисел $\Delta \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu} m / (2M_H) \approx \tilde{\nu} / 4000$. В частности, для головных линий серии Бальмера водорода и дейтерия $\Delta \tilde{\nu}$ составляет $4,2 \text{ см}^{-1}$. Эта разность волновых чисел надёжно подтверждена экспериментально.

возрастания энергии, а переходы между ними – стрелками. Стрелкам, направленным вниз, соответствуют линии в спектрах испускания, а направленным вверх – линии в спектрах поглощения. *Схема энергетических уровней и переходов между ними для водородоподобного атома, построенная в соответствии с формулами (3.11) и (3.12), приведена на рисунке 3.1.*

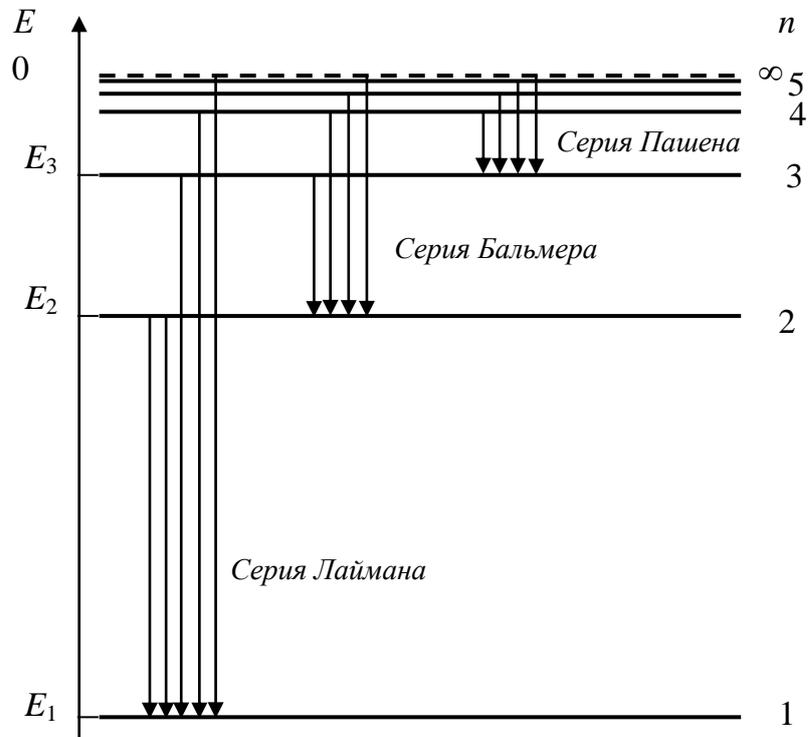


Рисунок 3.1 – Схема энергетических уровней водородоподобной системы (без соблюдения масштаба)

Стационарное состояние с наименьшей энергией ($n=1$) называют *основным*, или *нормальным*, все остальные состояния ($n=2, 3, \dots$) – *возбуждёнными*. При $n \rightarrow \infty$ в соответствии с (3.11) $E_n \rightarrow 0$.

При $E < 0$ электрон связан с ядром и спектр значений энергии атома дискретен (энергия квантована); при $E > 0$ электрон свободен и спектр значений энергии непрерывен. Переход атома в области дискретного спектра из одного стационарного состояния в другое, с большей энергией, есть *возбуждение атома*. При переходе атома из области дискретного спектра энергий в область непрерывного спектра энергий атом превращается в несвязанную систему (*положительный ион + электрон*), то есть происходит его *ионизация*.

Разность $E_\infty - E_n$ равна минимальной энергии, необходимой для удаления электрона из атома, находящегося в стационарном состоянии с энергией E_n ; её называют *энергией связи* E_n^{cb} электрона в атоме. Энергия

связи электрона в невозбужденном атоме равна энергии ионизации атома, $E_1^{cb} = E_\infty - E_1 = W_0 = eV_0$, где V_0 – потенциал ионизации атома.

Учитывая (3.11), для энергии ионизации атома водорода получим выражение

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - E_1 = \gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Пользуясь схемой, приведённой на рисунке 3.1, легко проиллюстрировать сериальные закономерности в спектрах водородоподобных атомов. Так, серия Лаймана состоит из спектральных линий, соответствующих переходам из любых возбуждённых состояний в основное состояние, а серия Бальмера – из спектральных линий, соответствующих переходам из возбуждённых состояний с энергиями $E_k > E_2$ в первое возбуждённое состояние, энергия которого равна E_2 .

При больших значениях квантового числа n имеет место тесная связь между результатами теории Бора и соотношениями классической физики (*принцип соответствия*)⁴.

В частности, как легко показать на основе формулы (3.12), в теории Бора при $n \rightarrow \infty$ частота излучения, обусловленная переходом атома с $(n + 1)$ -го уровня на n -й, совпадает с частотой электромагнитных волн, которые электрон должен излучать по классической теории, двигаясь по n -й боровской круговой орбите.

Теория Бора была развита и дополнена в работах немецкого физика-теоретика А. Зоммерфельда. Он рассмотрел движение электрона в водородоподобной системе по эллиптическим орбитам. Как и в теории Бора, для расчета параметров стационарных состояний применялась классическая механика. В качестве квантовых условий Зоммерфельд использовал соотношения, называемые *правилами квантования Бора – Зоммерфельда*:

$$\oint P_\phi d\phi = n_\phi h, \quad (3.15)$$

$$\oint P_r dr = n_r h. \quad (3.16)$$

⁴ *Принцип соответствия* – положение, согласно которому любая новая теория, претендующая на более глубокое описание физической реальности, чем старая, должна включать последнюю как предельный случай. Принцип соответствия выдвинул Н. Бором в 1923 году. В соответствии с этим принципом физические следствия квантовой физики в предельном случае больших квантовых чисел должны совпадать с результатами классической теории.

В формулах (3.15), (3.16) n_r и n_φ – положительные целые числа, P_r и P_φ – обобщённые импульсы:

$$P_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad P_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi},$$

где $T = \frac{m}{2}(r^2 + r^2\dot{\varphi}^2)$ – кинетическая энергия электрона;

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt};$$

$$\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}.$$

Для круговых орбит условие (3.15) принимает вид (3.4).

Использование двух квантовых чисел – *радиального* n_r и *азимутального* n_φ – соответствует рассмотрению движения электрона в заданной плоскости с учётом двух степеней свободы.

В результате расчётов движения электрона с учётом правил квантования (3.15) и (3.16) Зоммерфельдом было показано, что основные характеристики стационарных состояний водородоподобной системы могут принимать только вполне определенные дискретные (квантованные) значения:

– модуль момента импульса электрона

$$|\vec{l}| = n_\varphi \hbar, \quad (3.17)$$

– полная энергия атома

$$E_n = -\gamma^2 \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}, \quad (3.18)$$

– большая полуось эллиптической орбиты

$$a = \frac{\hbar^2}{\gamma m Z e^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad (3.19)$$

– малая полуось

$$b = \frac{a_0}{Z} n n_\varphi. \quad (3.20)$$

Здесь $n = n_\varphi + n_r$ – *главное квантовое число*;

a_0 – первый борковский радиус.

В соответствии с формулами (3.19) и (3.20) азимутальное квантовое число, с одной стороны, не может превышать значения главного

квантового числа, а с другой – не может принимать значения, равного нулю, так как в этом случае эллиптическая орбита преобразуется в отрезок прямой, проходящей через ядро атома, что лишено физического смысла. Таким образом, $n_\phi = 1, 2, \dots, n$.

Из (3.18) следует, что энергия атома (как и в теории Бора) определяется только главным квантовым числом n , то есть суммой радиального и азимутального квантовых чисел. При этом в соответствии с (3.19)–(3.20) каждому значению энергии E_n соответствует n эллиптических орбит с одинаковой длиной большой полуоси и разными малыми полуосями, длина которых пропорциональна азимутальному квантовому числу n_ϕ .

Такая ситуация – пример *вырождения* уровня энергии, то есть наличия нескольких отличающихся друг от друга физических состояний системы с одной и той же энергией. Число таких состояний называют *кратностью вырождения уровня энергии*. Энергетический уровень, которому соответствует только одно состояние, называют *невырожденным*. Кратность вырождения – важная характеристика уровня энергии любой микросистемы. С явлением вырождения энергетических уровней разных атомов мы будем в дальнейшем иметь дело неоднократно.

Теория Бора явилась важным этапом в понимании атомных явлений. На основе теории Бора был классифицирован огромный эмпирический материал, полученный методами атомной и молекулярной спектроскопии. На основе теории Бора сформировалось понимание того, что для объяснения явлений микромира недостаточно классических понятий и законов – нужны принципиально новые (квантовые) понятия и законы.

Вместе с тем приемлемые количественные результаты в теории Бора были получены только для одноэлектронных атомных систем. Определить характеристики состояний более сложных атомов и молекул в рамках теории Бора не удалось. Остались нерешёнными также вопросы о поляризации излучения атомов и интенсивности спектральных линий.

Самым главным недостатком теории Бора является её внутренняя противоречивость. В теории Бора постулировалось существование квантованных стационарных состояний, что противоречило представлениям классической механики; и вместе с тем для описания движения электронов в стационарных состояниях применялись именно законы классической механики, а классическая электродинамика считалась неприменимой.

Тем не менее нельзя недооценивать значимость теории Бора как важного промежуточного этапа на пути к более совершенной

и последовательной теории, какой является квантовая механика.

Давая оценку *теории Бора*, нельзя её отождествлять с *постулатами Бора*. С выдающейся прозорливостью сформулированные Бором постулаты подтверждены экспериментально в ходе дальнейшего развития физики микроявлений для самых разных атомных систем (начиная с опытов Франка и Герца – для атомов ртути [14], Юза – Рожанского – Мак-Миллана – для атомов гелия [47] и др.) и нашли обоснование в последовательной квантовой теории.

Тема 4. Волновые свойства частиц

[..\Презентации\Тема 4.pdf](#)

[..\Практич. пособие 1 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 3 Волновые свойства микрочастиц.pdf](#)

- 1 Оптико-механическая аналогия. Гипотеза Луи де Бройля, свойства волн де Бройля.
- 2 Опыты, подтверждающие существование волновых свойств у микрочастиц.
- 3 Статистическая интерпретация волновой функции.
- 4 Соотношения неопределённостей Гейзенберга.

В конце XIX – начале XX века наряду с многочисленными явлениями, подтверждающими волновую природу света (интерференция, поляризация, дифракция и др.), стали известны эффекты (фотоэффект, эффект Комптона и другие), указывающие на наличие у электромагнитного излучения корпускулярных свойств (тема 2). Привлекли внимание и опыты с пучками частиц (электронов), в которых были обнаружены эффекты, имеющие сходство с оптическими явлениями волнового характера.

Например, в 1921 году немецкий физик К. Рамзауэр при исследовании рассеяния электронов на атомах аргона обнаружил, что при уменьшении энергии электрона от нескольких десятков электрон-вольт эффективное сечение упругого рассеяния σ^1 электронов на атомах аргона возрастает (рисунок 4.1). Но при энергии электрона ~ 16 эВ эффективное сечение рассеяния достигает максимума и при дальнейшем уменьшении энергии электрона уменьшается. При энергии электрона $E \sim 1$ эВ значение σ становится близким к нулю, а затем снова увеличивается.

¹ Если каждую рассеивающую частицу представить в виде мишени-кружка площадью σ , выбранной таким образом, что каждая движущаяся частица, которая пройдет внутри этой мишени, испытает отклонение («соударение»), то площадь σ называют *эффективным сечением рассеяния*. Эффективное сечение рассеяния – это вероятность того, что рассеяние произойдет при прохождении слоя единичной толщины, содержащего одну частицу. Ослабление потока частиц при прохождении сквозь слой толщины d при условии, что каждая частица, испытавшая «соударение», выйдет из параллельного потока и не будет зарегистрирована приемным устройством, происходит по закону $N = N_0 e^{-n\sigma d}$, где N_0 – плотность потока частиц, входящих в слой [47].

Таким образом, создается впечатление, что электроны, энергия которых $E \sim 1$ эВ, не испытывают с атомами аргона столкновений и пролетают через газ без рассеяния. Такое же по характеру изменение сечения рассеяния электронов имеет место и при их взаимодействии с атомами других инертных газов, а также с молекулами (последнее обнаружено английским физиком Дж. Таунсендом). Этот эффект аналогичен образованию пятна Пуассона при дифракции света на малом экране (образованию дифракционного максимума нулевого порядка в точках, расположенных на оси оптической системы, то есть в области геометрической тени экрана).

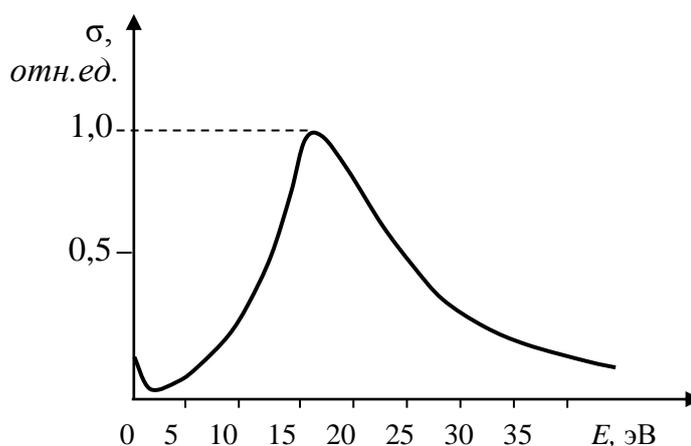


Рисунок 4.1 – Зависимость эффективного сечения рассеяния электронов на атомах аргона от энергии электронов

Используя идею Эйнштейна о корпускулярно-волновом дуализме электромагнитного излучения (тема 2), французский учёный Л. де Бройль в 1923 году высказал идею о том, что частицы вещества обладают и корпускулярными, и волновыми свойствами. В частности, он писал: «Дифракционные явления обнаружатся и в потоке электронов, проходящих сквозь достаточно малое отверстие. Быть может, экспериментальное подтверждение наших идей следует искать именно в этом направлении» [11]. При этом он предположил, что частице, свободно движущейся с постоянной скоростью \vec{v} , соответствует плоская монохроматическая волна

$$\Psi = \Psi_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)], \quad (4.1)$$

где ω – её частота;

\vec{k} – волновой вектор.

Волна, описываемая формулой (4.1), распространяется в направлении движения частицы ($\vec{k} \parallel \vec{v}$). Такие волны получили

название *фазовых волн*, или *волн де Бройля*.

Идея де Бройля заключалась в том, чтобы создать новую *волновую механику* и применить её к атомным явлениям. Попытка приписать электрону (и вообще всем частицам) подобно фотонам, двойственную природу, наделить их волновыми и корпускулярными свойствами, связанными между собой квантом действия, – такая задача представлялась крайне необходимой и плодотворной. «Возникла необходимость создать новую механику волнового характера, которая будет относиться к старой механике как волновая оптика к геометрической оптике», – писал де Бройль в книге «Революция в физике» [12].

Область применения соотношений $E = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, введенных Эйнштейном для фотонов, была расширена на все микрочастицы. Соотношения

$$E = \hbar\omega; \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (4.2)$$

записанные для частиц, называют *формулами де Бройля*. Длина волны де Бройля определяется в соответствии с формулой

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}, \quad (4.3)$$

где $p = |\vec{p}|$ – модуль импульса частицы.

Именно эта длина волны должна фигурировать в формулах при объяснении эффекта Рамзауэра – Таунсенда и других явлений на основе волновых представлений².

С учетом (4.2) формулу (4.1) можно записать в виде:

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)\right]. \quad (4.4)$$

Формула (4.4) соответствует частице, имеющей импульс \vec{p} и энергию E .

Волны де Бройля характеризуются фазовой и групповой скоростями. *Фазовая скорость* определяется из условия постоянства фазы волны (4.4) $Et - \vec{p}\vec{r} = \text{const}$ и для релятивистской частицы равна

² Для электронов, ускоренных электрическим полем с разностью потенциалов $U = 1$ В, длина волны де Бройля $\lambda = h / \sqrt{2mE} = h / \sqrt{2meU} = 1,22$ нм; при $U = 10$ кВ $\lambda = 0,0122$ нм. Для молекулы водорода с энергией $E = 6 \cdot 10^{-7}$ Дж (при $T = 300$ °К) $\lambda = 0,1$ нм, что по порядку величины совпадает с длиной волны рентгеновского излучения.

$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v}, \quad (4.5)$$

то есть она всегда больше скорости света в вакууме³.

Экспериментальное подтверждение гипотеза де Бройля получила при исследовании ряда явлений, в частности, при изучении селективного отражения электронов от поверхности металлов американскими физиками К. Д. Дэвиссоном и Л. Х. Джермером, а также независимо от них английским физиком Дж. П. Томсоном в 1927 году.

В опытах Дэвиссона и Джермера параллельный пучок моноэнергетических электронов из электронно-лучевой трубки *T* (рисунок 4.2) направляли на никелевую пластинку *M*. Отражённые электроны улавливались коллектором *K*, соединённым с гальванометром *G*. Коллектор мог быть установлен под любым углом φ относительно падающего пучка (но в одной плоскости с ним).

В результате этих опытов было показано, что угловое распределение рассеянных электронов имеет такой же характер, как и распределение рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом. При изучении дифракции рентгеновских лучей на кристаллах было установлено, что положение дифракционных максимумов определяется по формуле Вульфа – Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.6)$$

где d – постоянная кристаллической решетки;

n – порядок дифракции;

θ – угол скольжения;

λ – длина волны рентгеновского излучения.

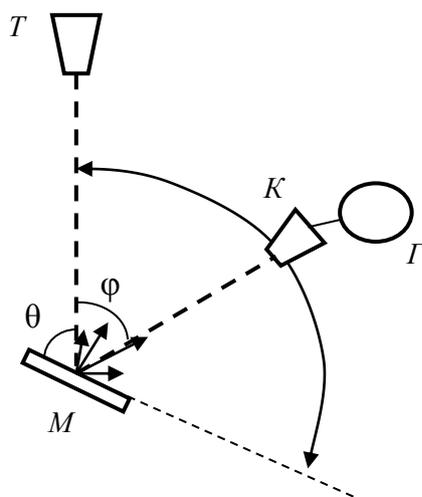


Рисунок 4.2 – Схема опыта Дэвиссона – Джермера

³ Это не противоречит теории относительности, так как фазовая скорость не характеризует скорости переноса энергии и массы частицы.

К. Д. Дэвиссоном и Л. Х. Джермером при фиксированном угле скольжения θ была изучена зависимость интенсивности I пучка электронов, рассеянных кристаллом, от ускоряющей разности потенциалов U . Зависимость оказалась типичной для дифракционных явлений (рисунок 4.3).

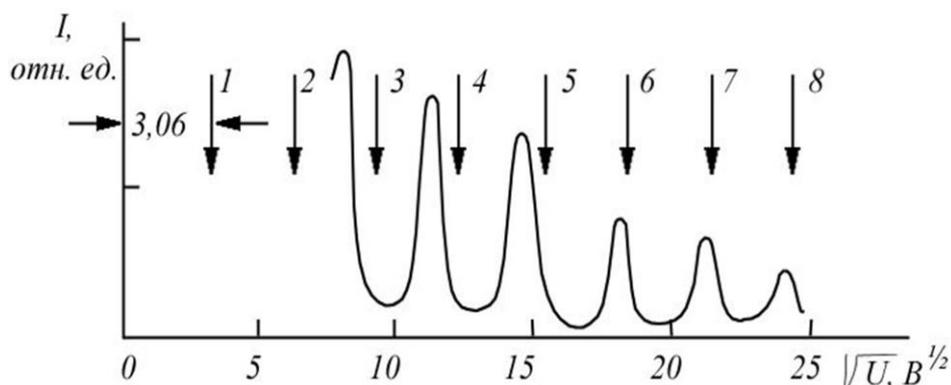


Рисунок 4.3 – Зависимость интенсивности пучка дифрагировавших электронов от \sqrt{U}

Описывая рассеяние электронов, в формуле (4.6) величине λ следует сопоставить длину волны де Бройля. Для электронов, ускоренных разностью потенциалов U , она определяется по формуле $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$.

Тогда по аналогии с (4.6) условие формирования дифракционного максимума при рассеянии электронов можно записать в виде:

$$2d \sin \theta = \frac{nh}{\sqrt{2meU}}. \quad (4.7)$$

Так как при фиксированном угле скольжения θ левая часть равенства (4.7) постоянна, а порядок максимума – целое число ($n = 1, 2, 3, \dots$), то максимумы должны располагаться на шкале \sqrt{U} эквидистантно.

На рисунке 4.3 стрелками отмечено положение максимумов интенсивности, рассчитанное по формуле (4.7), а цифрами обозначен порядок дифракционного максимума. Смещение экспериментально зарегистрированных максимумов от их теоретически найденных положений, тем больше, чем меньше порядок дифракции. Этот факт имеет систематический характер и обусловлен отсутствием учёта дисперсии в формуле (4.7). При использовании формулы Вульфа – Брэгга, в которой эта зависимость учтена [47], достигается совпадение

результатов теоретического расчёта и эксперимента.

Первые эксперименты, в которых были обнаружены волновые свойства частиц, производились с *электронами*. Но в соответствии с гипотезой де Бройля волновыми свойствами должны обладать и другие, более массивные, микрочастицы (заряженные и электрически нейтральные): протоны, нейтроны, атомы, ионы, молекулы и т. д.

Так как длина волны де Бройля $\lambda_B = \frac{h}{p}$ обратно пропорциональна импульсу частицы, то при одинаковой скорости движения длина волны де Бройля тяжёлых частиц существенно меньше дебройлевской длины волны электрона. Чтобы наблюдать дифракцию тяжёлых частиц на кристаллах, необходимо, чтобы их дебройлевская длина волны была сравнима с расстоянием между кристаллографическими плоскостями в кристалле ($\sim 10^{-10}$ м); это условие выполнимо только для медленных частиц.

Первые исследования, в которых наблюдалась дифракция *нейтронов на кристаллах*, были выполнены в 1936 году Г. фон Хальбаном, П. Прайсверком и Д. Митчеллом.

В результате экспериментального исследования *дифракции нейтронов*, дебройлевская длина волны которых $\lambda_B = 2$ нм, на краю непрозрачного экрана также было получено типично дифракционное распределение интенсивности (рисунок 4.4).

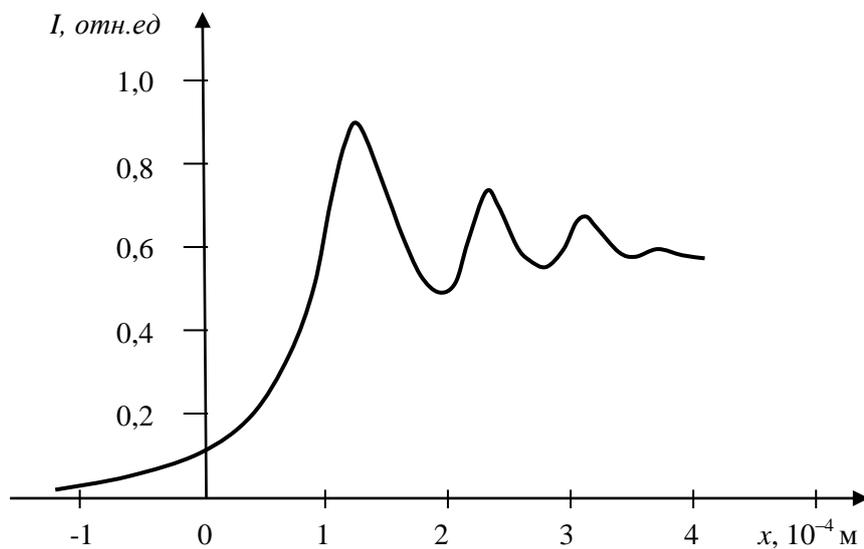


Рисунок 4.4 – Распределение нейтронов, дифрагировавших на краю экрана

Отметим, что рассеяние *нейтронов на тяжёлых ядрах* также сопровождается возникновением типично дифракционного

распределения рассеянных нейтронов, аналогичного наблюдаемому при дифракции света на поглощающем диске или шарике.

После усовершенствования техники эксперимента *дифракция на кристаллах* стала доступной наблюдению для еще более тяжёлых частиц – *атомов гелия, молекул водорода и др.* В результате было показано, что гипотеза де Бройля имеет универсальное значение. Все частицы, независимо от их природы и внутреннего строения, обладают волновыми свойствами.

Каков же физический смысл волн де Бройля, и какова их связь с частицами вещества?

В рамках волнового описания движения частицы значительную сложность представил вопрос о её пространственной локализации.

С одной стороны, волны де Бройля (4.1), (4.4) заполняют всё пространство и существуют неограниченное время. Свойства этих волн всегда и везде одинаковы: постоянны их амплитуда и частота, неизменны расстояния между волновыми поверхностями и др. С другой стороны, микрочастицы обладают корпускулярными свойствами, и каждая из них регистрируется в конечной области пространства *как целое*.

Одна из попыток установления физического смысла волн де Бройля состояла в том, что частицы стали представлять не монохроматическими волнами де Бройля, а наборами волн с близкими частотами (волновыми числами) – *волновыми пакетами*:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\vec{k}) \exp\{i[\omega(k)t - \vec{k}\vec{r}]\} d\vec{k}; \quad (4.8)$$

при этом амплитуды $A(\vec{k})$ отличны от нуля только для волн с волновыми векторами \vec{k} , заключёнными в интервале $(\vec{k}_0 - \Delta\vec{k}; \vec{k}_0 + \Delta\vec{k})$.

Групповая скорость волнового пакета

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk}. \quad (4.9)$$

Учитывая формулы де Бройля (4.2) и релятивистское соотношение между полной энергией и импульсом частицы, можно переписать (4.9) в виде:

$$v_{\text{гр}} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(m_0c^2 + p^2c^2)}{dp} = v. \quad (4.10)$$

Следовательно, формула (4.8) соответствует волновому пакету, центр которого движется со скоростью v частицы. В связи с этим было

предложено представлять частицу в виде волнового пакета. Но эта идея оказалась несостоятельной по следующим причинам. Частица является стабильным образованием и в процессе своего движения как таковая не изменяется. Такими же свойствами должен обладать и волновой пакет, претендующий представлять частицу. Поэтому нужно потребовать, чтобы с течением времени волновой пакет сохранял свою пространственную форму или – по меньшей мере – свою ширину. Однако, комбинируя формулы (4.3) и (4.5), видим, что фазовая скорость

$$v_{\phi} = \frac{E}{p} = \frac{E\lambda}{h}$$
 зависит от длины волны де Бройля, сопоставляемой частице, поэтому (даже в вакууме!) должна существовать дисперсия волн де Бройля. В результате фазовые соотношения между волнами пакета нарушатся, и пакет расплывётся. Следовательно, частица, представляемая таким пакетом, не может быть локализована в определенной области пространства. Этот вывод противоречит опыту.

Далее было выдвинуто противоположное предположение: волны де Бройля описывают движение не одной частицы, а поведение коллектива одинаковых частиц подобно звуковым волнам в среде. Однако, как показано в опытах, и это предположение является неверным: волновые свойства частиц не исчезают при малых интенсивностях падающих пучков, то есть характерны для каждой отдельной частицы. Так, в опытах Л. М. Бибермана, Н. Г. Сушкина и В. А. Фабриканта, произведённых в 1949 году в Москве, применялись столь слабые пучки электронов, что средний промежуток времени между двумя последовательными прохождениями электрона через дифракционную систему (кристалл) было в 30 000 (!) раз больше времени, затрачиваемого одним электроном на прохождение всего прибора. При таких условиях взаимодействие между электронами не имело никакого значения. Тем не менее при достаточно длительной экспозиции на фотоплёнке, помещённой за кристаллом, возникала дифракционная картина, ничем не отличающаяся от картины, получаемой при короткой экспозиции с пучками электронов, интенсивность которых была в 10^7 раз больше. Важно только, чтобы в обоих случаях общее число электронов, попадающих на фотопластинку, было одинаковым. Из этого следует, что и отдельные частицы обладают волновыми свойствами.

Тем не менее экспериментально установлено, что при падении на фотопластинку одной частицы дифракционной картины не возникает, каждый отдельный электрон вызывает почернение фотопластинки на небольшом участке. Всю дифракционную картину можно получить только в результате попадания на пластинку большого числа частиц.

Электрон в рассмотренном опыте полностью сохраняет свою цело-

стность (заряд, массу и другие характеристики). В этом проявляются его корпускулярные свойства. В то же время налицо проявление и волновых свойств. Электрон никогда не попадает на тот участок фотопластинки, где должен быть минимум дифракционной картины. Он может оказаться только вблизи положения дифракционных максимумов. При этом нельзя заранее указать, в каком конкретном направлении полетит данная конкретная частица.

Представление о том, что в поведении микрообъектов проявляются как корпускулярные, так и волновые свойства, закреплено в термине «корпускулярно-волновой дуализм» и лежит в основе квантовой теории, где он и получил естественное истолкование.

Непротиворечивое объяснение результатов подобных опытов оказалось возможным на основе интерпретации волн де Бройля, выдвинутой немецким физиком Максом Борном в 1926 году. М. Борн предложил *вероятностное (статистическое) толкование природы волн, связанных с микрочастицами. Вероятность попадания частицы в некоторую точку пространства прямо пропорциональна интенсивности соответствующей волны де Бройля, то есть квадрату амплитуды волнового поля в данном месте.*

После подтверждения корпускулярно-волнового дуализма как фундаментального свойства микрочастиц стало ясно, что для описания состояния непригодны те принципы и методы, которые используются в классической физике. В квантовой механике для описания состояния нужно применять другие подходы, основанные на использовании *волновых функций* (Ψ -функций).

Функция состояния есть математический образ того волнового поля, которое следует связывать с каждой частицей. Так, функцией состояния свободной частицы с определенным значением импульса является плоская монохроматическая волна де Бройля (4.1) или (4.4). В общем случае волновая функция $\Psi(\vec{r}, t)$, описывающая эволюцию состояния частицы, комплексна и зависит от физических условий, в которых находится частица, и от её параметров. Для микрочастицы, подверженной внешнему воздействию (например, для электрона в электрическом поле, создаваемом ядром), зависимость волновой функции от координат и времени может иметь весьма сложный вид.

Далее мы увидим, что посредством волновой функции достигается наиболее полное описание механического состояния любых микрообъектов (электронов, атомов, молекул и т. д.). Зная волновую функцию, можно определить, с какой вероятностью будут наблюдаться возможные значения каждой из измеряемых величин, характеризующих этот микрообъект. Функция состояния содержит всю информацию о движении и квантовых свойствах частиц, поэтому говорят, что

квантовое состояние полностью описывается волновой функцией.

В рамках квантовой механики статистическая интерпретация М. Борна имеет место для любых состояний частицы. В соответствии с этой интерпретацией вероятность обнаружить частицу в малом объёме dV в окрестности точки, положение которой определяется радиус-вектором \vec{r} , в момент времени t равна

$$dW(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (4.11)$$

С учётом комплексности функции $\Psi(\vec{r}, t)$ имеем

$$dW(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi(\vec{r}, t) dV, \quad (4.12)$$

где символом * отмечена операция комплексного сопряжения. Для плоской монохроматической волны де Бройля (4.1)

$$\Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0^* \Psi_0 = \text{const},$$

то есть равновероятно обнаружить свободную частицу в любом месте пространства.

Величину

$$\frac{dW}{dV} = \Psi^* \Psi \quad (4.13)$$

называют *плотностью вероятности*. Вероятность найти частицу в момент времени t в конечном объёме V в соответствии с теоремой сложения вероятностей равна

$$W(V, t) = \int_V dW = \int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (4.14)$$

Если в (4.14) произвести интегрирование в бесконечных пределах, то будет получена полная вероятность обнаружения частицы в момент времени t во всём пространстве. Это – вероятность достоверного события, поэтому

$$\int_{V \rightarrow \infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (4.15)$$

Условие (4.15) называют *условием нормировки*, а Ψ -функцию, удовлетворяющую ему, – *нормированной*.

Подчеркнём ещё раз, что для частицы, движущейся в силовом поле, функция $\Psi(\vec{r}, t)$ имеет более сложный вид, чем плоская волна де Бройля (4.1).

Как уже отмечалось, движущейся частице можно поставить в соответствие волновой пакет. В теории волновых процессов доказано:

если пакет локализован в области пространства размерами Δx , Δy , Δz , то волновые числа k_x , k_y , k_z волн, необходимых для формирования этого пакета, не могут занимать сколь угодно узкие интервалы Δk_x , Δk_y , Δk_z . Для этих интервалов существуют ограничения, выражаемые неравенствами:

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta k_x &\geq 2\pi, \\ \Delta y \Delta k_y &\geq 2\pi, \\ \Delta z \Delta k_z &\geq 2\pi.\end{aligned}\tag{4.16}$$

Умножая обе части неравенств (4.16) на \hbar , получаем:

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta p_x &\geq \hbar, \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \hbar, \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \hbar.\end{aligned}\tag{4.17}$$

Соотношения (4.17) называют *соотношениями неопределённостей Гейзенберга*. Соотношения неопределённостей, впервые полученные в 1927 году немецким физиком В. Гейзенбергом, явились важным этапом в выяснении закономерностей атомных явлений и построении квантовой механики.

В соответствии с этими соотношениями любая физическая система не может находиться в состояниях, в которых координаты её центра инерции и импульс одновременно принимают вполне определённые, точные значения. Чем меньше неопределённость координаты, тем больше неопределённость соответствующей проекции импульса. Это утверждение (*принцип неопределённости Гейзенберга*) является одним из наиболее важных положений квантовой механики.

Постоянной Планка \hbar , содержащейся в соотношениях неопределённостей, устанавливается предел в точности одновременного измерения таких величин. При этом неопределённость в измерениях связана не с несовершенством экспериментальной техники, а с объективными (волновыми) свойствами частиц материи.

Другим важным аспектом в рассмотрении состояний микрочастиц является воздействие прибора на микрообъект. В процессе измерения физические параметры состояния микросистемы могут измениться; нижний предел этого изменения также устанавливается на основе соотношений неопределённостей.

Ввиду малости постоянной \hbar по сравнению с макроскопическими величинами той же размерности действия, соотношения неопределённостей существенны в основном для явлений атомных и меньших масштабов и не проявляются в опытах с макроскопическими

талами.

Как следует из статистической интерпретации смысла волновой функции, частица может быть с некоторой вероятностью обнаружена в любой точке пространства, в которой волновая функция отлична от нуля. В связи с этим результаты экспериментов по измерению, например координаты, носят вероятностный характер. Это означает, что при произведении серии одинаковых экспериментов над одинаковыми системами, находящимися в одинаковых квантовых состояниях (то есть при максимально возможном воспроизведении тех же физических условий от опыта к опыту) могут получаться различные результаты. При этом некоторые значения измеряемой величины будут более вероятными, чем другие, и будут регистрироваться чаще. Так, при измерении координаты чаще всего будут получаться результаты, близкие к значению, определяющему положение максимума квадрата модуля волновой функции. Если максимум выражен чётко (волновая функция представляет узкий волновой пакет), то частица в основном находится вблизи этого максимума. Тем не менее некоторый разброс в значениях координаты (неопределённость порядка полуширины максимума) неизбежен. То же относится и к измерению импульса. При этом в соответствии с (4.17), чем больше разброс результатов измерения координаты, тем меньше разброс значений соответствующей проекции импульса частицы.

Несколько иной смысл имеет соотношение неопределённостей для энергии E и времени t :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (4.18)$$

Если система находится в стационарном состоянии, то из соотношения неопределённостей (4.18) следует, что энергию системы в этом состоянии можно измерить только с точностью, не превышающей $\hbar/\Delta t$, где Δt – длительность процесса измерения. Соотношение (4.18) выполняется также, если ΔE понимать как неопределённость значения энергии замкнутой системы в нестационарном состоянии⁴, а Δt – как характерное время, в течение которого существенно изменяются средние значения физических величин в этой системе.

Из соотношения неопределённостей (4.18) следуют важные выводы относительно возбуждённых состояний атомов, молекул, ядер. Такие состояния нестабильны, и энергии соответствующих им уровней не

⁴ Стационарное состояние в физике – состояние физической системы, при котором некоторые существенные для характеристики системы величины (разные в разных случаях) не изменяются с течением времени. В квантовой механике стационарным состоянием называют состояние, в котором энергия имеет определённое (и не меняющееся с течением времени) значение [42].

могут быть строго определёнными, то есть энергетические уровни обладают некоторой *естественной шириной* $\Delta E \approx \hbar / \Delta t$, где $\Delta t = \tau$ – время жизни возбуждённого состояния⁵. Например, предполагая при альфа-распаде радиоактивных ядер $\Delta t = \tau$ получим, что энергетический разброс испускаемых α -частиц $\Delta E \approx \hbar / \tau$.

Из соотношений неопределённостей (4.18) следует вывод о том, что в квантовой механике деление полной энергии E на кинетическую и потенциальную имеет ограниченный характер. Действительно, одна из них зависит от импульсов, а другая – от координат, которые не могут одновременно иметь определённые значения. Поэтому в состояниях, в которых полная энергия E имеет определённое значение, кинетическая и потенциальная энергии определяются только с некоторой точностью. Исключением являются состояния свободной частицы – её кинетическая энергия совпадает с полной, а потенциальная тождественно равна нулю.

Из соотношений неопределённостей (4.18) следует вывод о том, что в квантовой механике деление полной энергии E на кинетическую и потенциальную имеет ограниченный характер. Действительно, одна из них зависит от импульсов, а другая – от координат, которые не могут одновременно иметь определённые значения. Поэтому в состояниях, в которых полная энергия E имеет определённое значение, кинетическая и потенциальная энергии определяются только с некоторой точностью. Исключением являются состояния свободной частицы – её кинетическая энергия совпадает с полной, а потенциальная тождественно равна нулю.

Из соотношений неопределённостей (4.18) следует вывод о том, что в квантовой механике деление полной энергии E на кинетическую и потенциальную имеет ограниченный характер. Действительно, одна из них зависит от импульсов, а другая – от координат, которые не могут одновременно иметь определённые значения. Поэтому в состояниях, в которых полная энергия E имеет определённое значение, кинетическая и потенциальная энергии определяются только с некоторой точностью. Исключением являются состояния свободной частицы – её кинетическая энергия совпадает с полной, а потенциальная тождественно равна нулю.

⁵ Для основного состояния атома $\Delta t \rightarrow \infty$, а энергия имеет вполне определённое значение, то есть $\Delta E = 0$. Для нестабильной частицы $\Delta t \approx 10^{-20}$ с, и об определённом значении её энергии говорить не приходится. Если время жизни атома в возбуждённом состоянии принять равным $\tau = \Delta t \approx 10^{-8}$ с, то ширина энергетического уровня $\Delta E = \hbar / \Delta t \sim 10^{-26}$ Дж и ширина спектральной линии, возникающей при переходе атома в нормальное состояние, $\Delta \nu \approx \Delta E / h \sim 10^8$ Гц.

Тема 6. Операторы основных физических величин. Законы сохранения в квантовой механике

[..\Презентации\Тема 6.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

- 1 Операторы основных физических величин.
- 2 Собственные функции и собственные значения операторов основных физических величин.
- 3 Средние значения физических величин.
- 4 Законы сохранения в квантовой механике.

Как отмечалось в теме 5, в квантовой механике каждой физической величине ставится в соответствие оператор, а соотношения между операторами по форме совпадают с соотношениями между соответствующими величинами в классической механике. Каков же явный вид операторов основных физических величин?

Так как в классической механике основные физические величины выражаются алгебраически через координаты и импульсы, то для ответа на этот вопрос достаточно знать операторы координат \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , и операторы проекций импульса \hat{p}_x , \hat{p}_y , \hat{p}_z .

В квантовой теории обосновывается, что действие оператора координаты \hat{x} состоит в умножении волновой функции на эту координату. Например, $\hat{x}\Psi(x, y, z, t) \equiv x\Psi(x, y, z, t)$ в декартовой системе координат (аналогично для y , z и для любой физической величины, являющейся функцией координат). Действие оператора проекции импульса \hat{p}_x состоит в дифференцировании волновой функции по x и умножении результата на \hbar/i (i – мнимая единица):

$$\hat{p}_x\Psi(x, y, z, t) \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x, y, z, t)$$

(действие операторов \hat{p}_y и \hat{p}_z аналогично). Таким образом, операторы проекций импульса на оси декартовой системы координат имеют вид

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \quad (6.1)$$

Явный вид операторов других величин получают на основе

классических соотношений, связывающих эти величины с декартовыми координатами и проекциями импульса (положение 5 в теме 5). Например, кинетическая энергия частицы массой m в классической механике выражается через импульс посредством соотношения $T = \frac{p^2}{2m}$, и, соответственно, оператор кинетической энергии имеет вид

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (6.2)$$

Действие оператора потенциальной энергии \hat{U} состоит в умножении функции U , которая описывает потенциальную энергию частицы, на волновую функцию: $\hat{U}\Psi = U\Psi$. Для частиц, находящихся в не изменяющемся во времени силовом поле, функция U зависит только от координат: $U = U(x, y, z) = U(\vec{r})$. Если же эти поля изменяются во времени, то $U = U(x, y, z, t)$.

Важнейшим в квантовой механике является оператор полной энергии частицы (оператор Гамильтона \hat{H}). Так как полная энергия $H(\vec{r}, \vec{p})$ частицы массы m в нерелятивистском приближении равна сумме её кинетической и потенциальной энергий:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}),$$

то этой физической величине ставится в соответствие оператор \hat{H} , который имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}). \quad (6.3)$$

Явный вид оператора Гамильтона зависит от содержания решаемой задачи. Конкретный вид функции $U(\vec{r})$ определяется характером учитываемых взаимодействий.

Уравнение (5.2) применительно к оператору Гамильтона имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Psi = E\Psi.$$

Таким образом, уравнение Шрёдингера (5.8) для стационарных состояний есть не что иное, как уравнение для собственных значений оператора Гамильтона.

Наряду с энергией, важнейшей характеристикой движения электрона

в атоме является орбитальный момент импульса. В классической механике момент импульса частицы определяется как векторное произведение радиус-вектора частицы \vec{r} на её импульс \vec{p} :

$$\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}],$$

или в проекциях на оси координат:

$$L_x = yp_z - zp_y,$$

$$L_y = zp_x - xp_z,$$

$$L_z = xp_y - yp_x.$$

Соответственно, в квантовой механике операторы проекций момента имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (6.4)$$

В сферических координатах выражениям (6.4) соответствуют [48]:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

При этом для оператора квадрата орбитального момента импульса

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (6.6)$$

с учётом формулы (6.5) можно получить выражение

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad (6.7)$$

в котором

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \quad (6.8)$$

оператор Лежандра.

Зная оператор \hat{A} некоторой физической величины A , можно составить уравнение вида

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n, \quad (6.9)$$

и, решая его, получить множество собственных значений $\{a_n\}$ и собственных функций $\{\Psi_n\}$ данного оператора. Нахождение множеств $\{a_n\}$ и $\{\Psi_n\}$ для операторов основных физических величин является очень важной задачей, так как собственные значения a_n являются возможными результатами измерения физической величины A (в соответствии с положениями 3 и 4, сформулированными в теме 5). При этом конкретное значение a_n будет наблюдаться, если частица находится в состоянии, описываемом собственной функцией Ψ_n , принадлежащей этому собственному значению.

Учитывая в уравнении (6.9) явный вид оператора (6.1), получим

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi,$$

из которого определим множества $\{a_n\}$ и $\{\Psi_n\}$ для проекции импульса на ось x .

Решениями этого уравнения, как легко проверить, являются функции

$$\Psi(x) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right). \quad (6.10)$$

При этом собственные значения p_x могут принимать любые вещественные значения: $-\infty < p_x < \infty$.

Так же легко найти собственные функции оператора проекции момента импульса $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Они имеют вид

$$\Psi(\varphi) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z \varphi\right), \quad (6.11)$$

аналогичный (6.10).

Из требования однозначности функции $\Psi(\varphi)$ для любого φ должно выполняться равенство $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$ (условие периодичности

с периодом 2π). Поэтому набор собственных значений оператора \hat{L}_z (в отличие от собственных значений оператора p_x) дискретен:

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.12)$$

Отметим, что правило квантования проекции момента импульса (6.12) не является дополнительным предположением (как это было в теории Бора), а выводится из общих принципов квантовой механики.

Для определения собственных функций и собственных значений оператора квадрата момента импульса следует найти решение уравнения

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] = L^2 \Psi. \quad (6.13)$$

В теории специальных функций [40] доказывается, что сферические функции

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = N_{lm_l} P_l^{m_l}(\cos \theta) e^{im_l \varphi}, \quad (6.14)$$

являются общими собственными функциями операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z , то есть удовлетворяют уравнениям $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$ и $\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = L_z Y(\theta, \varphi)$. При этом собственные значения оператора \hat{L}^2 квантованы по правилу

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.15)$$

и функции $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ образуют полную систему ортонормированных функций. Отметим, что

$$P_l^{m_l}(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) \quad (6.16)$$

– присоединенный полином Лежандра, $P_l(\cos \theta)$ – полином Лежандра, а нормировочный множитель в собственной функции (6.14)

$$N_{lm_l} = \sqrt{\frac{(l-m_l)!(2l+1)}{(l+m_l)!4\pi}}.$$

Сопоставим выражения (6.12) и (6.15) и учтём, что значение проекции L_z момента импульса не должно превосходить значения его модуля $|\vec{L}|$. Тогда при заданной величине модуля момента импульса L

наибольшее значение его проекции L_z равно $L_{z,\max} = \hbar l$. Следовательно, $-l \leq m_l \leq l$, и при заданном числе l существует $2l + 1$ возможных значений L_z . Этот вопрос будет подробно рассмотрен в теме 10 при квантовомеханическом описании водородоподобных атомных систем.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как соотносить измеренные на опыте значения физических величин, характеризующих микрочастицу, и их значения, предсказанные в соответствии с принципами квантовой теории.

Пусть микрочастица (например, электрон) находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(x)$ (для краткости под x будем понимать совокупность пространственных координат частицы). Произведём с этой частицей эксперимент, состоящий из серии измерений некоторой физической величины A , характеризующей частицу (например, её координаты, проекции импульса и т. п.). Пусть в первом измерении получился результат α_1 . При произведении измерения, вследствие воздействия измерительного прибора на микрочастицу, её состояние могло измениться. Вернём частицу в прежнее состояние, и повторим измерение. Результат второго измерения обозначим α_2 . Возвращая частицу каждый раз в исходное состояние $\Psi(x)$, произведём N измерений и получим набор результатов: $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$.

Если бы речь шла о макроскопической частице, то для значений $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$ при правильно поставленном эксперименте получились бы соотношения $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx \dots \approx \alpha_N$. Степень точности этих равенств определялась бы только погрешностью опыта, которую, в принципе, можно уменьшить, улучшая методы измерений.

Что же наблюдается в экспериментах с микрочастицами?

Установлено, что для микрочастиц результаты измерений описанного типа могут существенно изменяться от опыта к опыту, что обусловлено принципиально статистическим (вероятностным) характером явлений микромира. В рамках классической теории невозможно описать вероятностные закономерности поведения отдельного микрообъекта. Такое описание достигнуто в квантовой механике.

В квантовой механике предсказать однозначно результат каждого конкретного измерения, как правило, невозможно. В то же время в рамках квантовой механики можно получить соответствующие реальным экспериментам ответы на следующие вопросы:

1. Каково множество $\{a_n\}$ возможных результатов измерения данной физической величины?
2. Какова вероятность ω_n получения конкретного возможного

значения a_n в опыте по измерению физической величины A у частицы, находящейся в состоянии $\Psi(x)$?

Ответы на эти вопросы содержатся в теме 5:

- множество возможных результатов измерения физической величины совпадает с множеством собственных значений её оператора;
- чтобы найти вероятность получения значения a_n в опыте по измерению физической величины A для частицы, находящейся в состоянии $\Psi(x)$, следует разложить функцию $\Psi(x)$ по собственным функциям оператора \hat{A} , то есть представить её в виде суперпозиции (5.4):

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n(x).$$

Искомая вероятность ω_n равна квадрату модуля коэффициента C_n :

$$\omega_n = |C_n|^2. \quad (6.17)$$

В квантовой механике [4] доказана возможность разложения волновой функции любого возможного состояния по собственным функциям оператора любой физической величины, а также сформулировано правило нахождения коэффициентов C_n :

$$C_n = \int \Psi_n^*(x) \Psi(x) dx. \quad (6.18)$$

Из (6.18) следует, что при повторении опытов по измерению физической величины A один и тот же результат a_n будет получаться только в тех случаях, когда волновая функция частицы $\Psi(x)$ совпадает с собственной функцией Ψ_n оператора A , принадлежащей собственному значению a_n . Если же функция $\Psi(x)$ не совпадает ни с одной из собственных функций физической величины A , то результаты измерений будут меняться случайным образом от опыта к опыту, оставаясь в рамках спектра данной величины.

В связи с этим особое значение приобретают эксперименты по многократному измерению физических величин для частиц, находящихся в *одинаковых состояниях*. Итогом таких экспериментов является совокупность результатов N отдельных измерений $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$. Если квантовая механика верна, то при измерении физической величины A каждый из элементов множества $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ должен совпадать с каким-либо элементом множества $\{a_n\}$ собственных значений оператора A этой величины. Это положение подтверждено в многочисленных опытах.

В подобных опытах можно определить (и тем точнее, чем больше

число измерений N) *среднее значение*

$$\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N}{N} \quad (6.19)$$

измеряемой физической величины для частиц в заданном состоянии $\Psi_n(x)$ и меру отклонения результатов измерения от этого среднего.

Для сопоставления результатов эксперимента и теоретического расчёта удобно перегруппировать множество $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$, выделяя в нём K групп, в каждой из которых результаты измерений совпадают: s_1 результатов со значением a_1 ; s_2 результатов со значением a_2 ; ...; s_K результатов со значением a_K . Тогда экспериментально получаемое среднее значение

$$\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}} = \frac{s_1 a_1 + s_2 a_2 + \dots + s_K a_K}{N}. \quad (6.20)$$

В теории вероятностей отношение s_i/N называют вероятностью ω_i получения значения a_i при большом числе измерений N . После деления на N в правой части формулы (6.20) её можно записать в виде:

$$\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}} = \frac{s_1 a_1 + s_2 a_2 + \dots + s_K a_K}{N} = \sum_n^{n_{\text{max}}=K} \omega_n a_n. \quad (6.21)$$

Поэтому при оценке результатов экспериментов $\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}}$ подлежит сравнению со средним значением, ожидаемым в соответствии с теоретическими вычислениями:

$$\langle a \rangle = \sum_n^{n_{\text{max}}} \omega_n a_n = \sum_n^{n_{\text{max}}} |C_n|^2 a_n, \quad (6.22)$$

где учтено равенство (6.17), а коэффициенты C_n определяются по формуле (6.18). Легко показать, что вычисление $\langle a \rangle$ можно свести к взятию интеграла

$$\langle a \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx. \quad (6.23)$$

Для доказательства совпадения результатов вычисления $\langle a \rangle$ по формулам (6.22) и (6.23) достаточно подставить в (6.22) $\Psi(x)$ в виде суперпозиции $\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n(x)$ и учесть соотношения (5.1) и (5.2).

Характеристикой множества $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$, следующей по значимости после $\langle a \rangle$, является мера отклонений результатов

измерений от их среднего значения. Такой мерой принято считать *среднее квадратичное отклонение (разброс, стандартное отклонение)*, определяемое как корень квадратный из дисперсии случайной величины:

$$\Delta a_{\text{эксп}} = \sqrt{\langle a^2 \rangle_{\text{эксп}} - \langle a \rangle_{\text{эксп}}^2}. \quad (6.24)$$

В частности, если произведено N измерений величины a , то *среднее квадратичное отклонение* результата отдельного измерения вычисляется по формуле¹

$$\Delta a_{\text{эксп}_i} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)^2},$$

где α_i – измеренное в эксперименте значение случайной величины;
 $\langle \alpha_i \rangle$ – среднее значение, определённое после N -кратного измерения величины a в неизменных экспериментальных условиях.

Среднее квадратичное значение есть мера рассеяния распределения величины a относительно её среднего значения $\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}}$.

В квантовой механике отклонению от среднего значения ставится в соответствие оператор

$$\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle \alpha \rangle,$$

где \hat{A} – оператор величины, среднее значение которой $\langle \alpha \rangle$.

Для определения среднего квадратичного отклонения используют оператор

$$(\Delta \hat{A})^2 = (\hat{A} - \langle \alpha \rangle)^2.$$

Далее, применяя общее определение среднего значения в квантовой механике², следует найти

¹ При этом *среднеквадратическая ошибка* результатов N измерений определяется по формуле $\Delta \langle \alpha \rangle_{\text{эксп}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \cdot \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)^2}$.

² В квантовой механике среднее значение физической величины, представляемой оператором \hat{F} , определяется через волновую функцию Ψ по правилу $\langle a \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dV$, где интегрирование производится по области усреднения.

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \int \Psi^*(x) (\Delta \hat{A})^2 \Psi(x) dx.$$

Несложно доказать, что

$$(\Delta \hat{A})^2 = (\hat{A} - \langle \alpha \rangle)^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \alpha \rangle^2.$$

Поэтому среднее квадратичное отклонение величины теоретически выражается через разность среднего значения её квадрата и квадрата среднего значения величины:

$$\Delta a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}, \quad (6.25)$$

$$\text{где } \langle a^2 \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{A}^2 \Psi(x) dx;$$

$$\langle a \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx.$$

При сравнении результатов эксперимента с результатами теоретического расчёта следует сопоставить значения средних квадратичных отклонений, вычисленных по формулам (6.24) и (6.25).

Покажем на примере оператора $\hat{A} = \hat{x}$, что (как и должно быть) при вычислении среднего значения координаты x по правилу (6.22) получается тот же результат, что и при вычислении $\langle x \rangle$ на основе вероятностной интерпретации волновой функции (первое из основных положений квантовой механики, сформулированных в теме 5). Действительно, в соответствии с этой интерпретацией вероятность того, что частица в момент наблюдения будет находиться в пространственном интервале, заключённом между x и $x + dx$, равна $dW = |\Psi(x)|^2 dx$ и, следовательно, $\langle x \rangle = \int x dW = \int x |\Psi(x)|^2 dx$. Но этот же результат получается и из (6.23) при $\hat{A} = \hat{x}$, если учесть, что действие оператора координаты x на волновую функцию есть умножение её на эту координату:

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{x} \Psi(x) dx = \int x \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \int x |\Psi(x)|^2 dx.$$

Как известно, важнейшее значение в физике имеют законы сохранения, прежде всего фундаментальные законы сохранения энергии, импульса и момента импульса, выполняющиеся в любой замкнутой (изолированной) системе. В классической физике выполнение закона сохранения означает, что численное значение соответствующей физической величины не изменяется с течением времени в любых процессах или в определённом классе процессов.

Не меньшее значение фундаментальные законы сохранения имеют в квантовой физике. Если физическая величина F является сохраняющейся, то для неё в квантовой механике верными являются следующие утверждения:

– если величина F в некоторый момент времени имеет определённое значение, то и в последующие моменты времени она будет иметь это же значение;

– если в некоторый момент времени состояние частицы описывается суперпозицией собственных функций оператора \hat{F} , то вероятность обнаружения каждого из собственных значений оператора \hat{F} на опыте не будет изменяться с течением времени; как следствие, будет оставаться постоянным и среднее значение этой величины.

Условием сохранения во времени физической величины F в квантовой механике является выполнение равенства

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] = 0, \quad (6.26)$$

где $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}$ – частная производная по времени от оператора физической величины F ;

\hat{H} – оператор Гамильтона;

а выражение $\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H})$ называют *квантовыми скобками Пуассона*.

Если оператор явно не зависит от времени $\left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0 \right)$, то в соответствии с (6.26) физическая величина F сохраняется при выполнении условия, $\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H} = 0$, то есть в случае, когда оператор \hat{F} коммутирует с гамильтонианом.

Остановимся теперь на важнейших законах сохранения и некоторых частных ситуациях, в которых они выполняются.

Закон сохранения энергии. Оператор Гамильтона может зависеть от времени или не зависеть от него. Если потенциальная энергия не является функцией времени, то $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$. Кроме того, очевидно, что $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$. Следовательно, если потенциальная энергия от времени не зависит, то полная энергия системы сохраняется.

Если волновая функция системы (в частном случае – микрочастицы), находящейся в силовом поле, не зависящем от времени, является собственной функцией оператора Гамильтона, то система находится в стационарном состоянии, а её энергия имеет определённое сохраняющееся значение.

Не зависит от времени также гамильтониан свободной частицы и замкнутой системы взаимодействующих частиц, и, следовательно, сохраняется энергия свободной частицы и энергия замкнутой системы микрочастиц.

Закон сохранения импульса. Для свободной частицы оператор импульса и оператор Гамильтона не зависят от времени (смотри (6.1) и (6.3)) и $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$. Следовательно, импульс свободной микрочастицы сохраняется.

Если частица находится в силовом поле, то операторы \hat{p} и \hat{H} в общем случае не коммутируют. В силовом поле импульс не сохраняется. Однако если потенциальная энергия не зависит от одной из декартовых координат, сохраняется соответствующая проекция импульса. Например, при $U = U(x, z)$ сохраняется проекция p_y .

Для замкнутой системы частиц $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$, и полный импульс замкнутой системы частиц сохраняется.

Закон сохранения момента импульса. Несложно убедиться, что оператор $\hat{L} = -i\hbar[\vec{r}, \vec{\nabla}]$ явно не зависит от времени и для свободной частицы $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$. Следовательно, момент импульса свободной частицы сохраняется наряду с энергией и импульсом.

В общем случае в силовом поле момент импульса не сохраняется, однако в квантовой механике, как и в классической, имеются важные частные ситуации. Например, сохраняется момент импульса частицы, находящейся в сферически симметричном силовом поле, вычисленный относительно центра симметрии этого поля (например, относительно точки, в которой находится точечный источник поля). Для замкнутой системы $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$, поэтому полный момент импульса замкнутой системы сохраняется.

Раздел 2. Теоретические основы квантовомеханического описания атомных систем

Тема 5. Основные положения квантовой механики.

Уравнение Шрёдингера

[..\Презентации\Тема 5.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

- 1 Характеристика состояния квантовомеханической системы на основе волновой функции.
- 2 Операторы физических величин. Принцип суперпозиции.
- 3 Нестационарное и стационарное уравнения Шрёдингера.
- 4 Требования, которым должны удовлетворять решения уравнения Шрёдингера.

В классической механике полное описание состояния физической системы осуществляется заданием в данный момент времени всех её координат и скоростей (или импульсов). При заданных начальных координатах и импульсах динамические уравнения Ньютона полностью определяют поведение системы во все будущие моменты времени. При этом основная черта классического способа описания явлений состоит в допущении полной независимости физических процессов от условий наблюдения. В классической физике предполагается, что всегда можно «подсмотреть» явление, не вмешиваясь в него и не влияя на него. Кроме того, в классической физике допускается возможность неограниченно уточнять наблюдения. Другими словами, в рамках классической физики допускается возможность исчерпывающего описания движения системы, достижимого в результате полной детализации наблюдений.

В квантовой механике такое описание принципиально невозможно, так как точное измерение одновременно допускается не для всех физических величин, а только для тех, которые не связаны соотношениями неопределённостей (смотри тему 4).

Физическому содержанию квантовой механики соответствует математический формализм, основанный на использовании операторов, действующих на функции состояния (волновые функции). Приведём перечень определений, лежащих в основе такого формализма.

- 1 Оператором называют правило, посредством которого каждой функции из некоторого множества сопоставляется функция из того же

или другого множества.

2 Оператор \hat{A} называют *линейным*, если для любых двух функций u и v из рассматриваемого класса функций и для любых постоянных чисел α_1 и α_2 выполняется равенство

$$\hat{A}(\alpha_1 u + \alpha_2 v) = \alpha_1 \hat{A}u + \alpha_2 \hat{A}v.$$

3 Оператор \hat{A} называют *эрмитовым (самосопряжённым)*, если для любых двух функций u и v

$$\int v^* \hat{A}u dV = \int u (\hat{A}v)^* dV, \quad (5.1)$$

где интегрирование производится по всей области изменения независимых переменных; символом $*$ обозначено комплексное сопряжение.

4 Функции Ψ_n , являющиеся решением уравнения

$$\hat{A}\Psi_n = a_n \Psi_n, \quad (5.2)$$

называют *собственными функциями* оператора \hat{A} , а соответствующие им коэффициенты a_n – его *собственными значениями*.

Учитывая условие (5.1), можно показать, что собственные значения любого эрмитова оператора вещественны, а его собственные функции, соответствующие разным собственным значениям, ортогональны друг другу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \Psi_m d^3\vec{r} = 0, \quad m \neq n. \quad (5.3)$$

В квантовой механике установлены способы описания и законы движения микрочастиц (элементарных частиц, атомов, молекул, атомных ядер) и их систем (например, кристаллов), а также взаимосвязь величин, характеризующих частицы и системы, с физическими величинами, непосредственно измеряемыми на опыте [42].

Наиболее простым в квантовой теории является описание состояний одной частицы в заданных условиях. Поэтому в настоящем учебном пособии рассмотрим сначала основные положения квантовой механики применительно к описанию одной частицы в разных условиях, а затем продемонстрируем возможности квантовой механики при описании состояний сложных систем.

Квантовая механика частицы базируется на следующих основных положениях:

1 Состояние движения частицы в данный момент времени

описывается функцией $\Psi(\vec{r})$. С течением времени состояние частицы может изменяться. Чтобы учесть эволюцию¹ состояния, для его описания применяют функцию $\Psi(\vec{r}, t)$. Величина $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ – плотность вероятности нахождения частицы в момент времени t в точке, положение которой определяется радиус-вектором \vec{r} (см. формулу (4.13)).

2 Каждой физической величине ставится в соответствие *линейный эрмитов оператор*.

3 Состояния, в которых частица характеризуется определёнными значениями физических величин, представляют особый интерес в квантовой механике. Каждое из таких состояний описывается одной из собственных функций Ψ_n оператора физической величины. Значение данной физической величины в этом состоянии равно соответствующему этой функции собственному значению a_n .

4 Совокупность наблюдаемых значений физической величины совпадает с множеством собственных значений соответствующего этой величине оператора (со *спектром* оператора). Иначе говоря, при измерении физической величины *в любом состоянии* должно с некоторой *вероятностью* получаться одно из собственных значений оператора этой величины.

5 Соотношения, имеющие место для *физических величин* в классической механике, в квантовой механике по форме совпадают с соотношениями для *операторов* и *средних значений* этих физических величин.

6 Принцип суперпозиции состояний в квантовой механике: если функции $\Psi_1(\vec{r}, t)$, $\Psi_2(\vec{r}, t)$, ..., $\Psi_n(\vec{r}, t)$, ... описывают возможные состояния движения частицы в заданных условиях, то любая линейная комбинация этих функций

$$\Psi(\vec{r}, t) = C_1\Psi_1(\vec{r}, t) + C_2\Psi_2(\vec{r}, t) + \dots + C_n\Psi_n(\vec{r}, t) + \dots = \sum_n C_n\Psi_n(\vec{r}, t)$$

также описывает возможное состояние движения этой частицы в тех же условиях.

7 Вероятность того, что при измерении некоторой физической величины A , произведённом в момент времени t_1 , будет получено некоторое значение a_n из её спектра, определяется числом $|C_n|^2$, где C_n – коэффициент в разложении волновой функции $\Psi(\vec{r}, t_1)$, описывающей состояние частицы в момент времени t_1 , по собственным

¹ Эволюция (от лат. evolution – развёртывание) – процесс изменения, развития.

функциям Ψ_n оператора физической величины A :

$$\Psi(\vec{r}, t_1) = \sum_n C_n \Psi_n(\vec{r}, t_1). \quad (5.4)$$

8 Если два оператора \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то они имеют общие собственные функции². Справедливо и обратное утверждение: если операторы \hat{A} и \hat{B} имеют общую полную систему³ собственных функций, то они коммутируют. Следствием этого положения является утверждение: если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то одновременно могут быть определены точные значения этих физических величин.

9 Физическая величина сохраняется с течением времени, если соответствующий ей оператор не зависит явно от времени и коммутирует с оператором полной энергии – оператором Гамильтона.

Основная задача квантовой механики состоит в отыскании функций состояния микрочастиц, обладающих корпускулярными и волновыми свойствами, в различных физических условиях. Для решения этой задачи необходимо *основное уравнение квантовой механики*, по своему значению аналогичное уравнениям Ньютона в классической механике.

Такое уравнение должно удовлетворять следующим требованиям:

– оно должно быть универсальным в том отношении, что состояние частицы в любых физических условиях должно описываться функцией $\Psi(\vec{r}, t)$, являющейся решением этого уравнения;

– в общем случае это уравнение должно быть дифференциальным уравнением в частных производных по координатам и времени, так как оно должно описывать эволюцию состояния частиц во времени и в пространстве;

– в уравнении должна быть учтена связь полной энергии E и импульса p , характерная для классической механики, что обусловлено необходимостью выполнения *принципа соответствия* (тема 3). В нерелятивистском приближении такая связь имеет вид:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U;$$

– уравнение должно быть линейно по $\Psi(\vec{r}, t)$. Это требование

² Операторы \hat{A} и \hat{B} называют коммутирующими, если для любой функции Ψ выполняется условие: $\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi$, или $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

³ Ортогональную систему функций называют полной, если к ней нельзя добавить ни одной функции, не равной тождественно нулю и ортогональной ко всем функциям системы.

вытекает из квантовомеханического принципа суперпозиции (смотри положение б).

Уравнение, удовлетворяющее перечисленным требованиям, было найдено в 1926 году австрийским физиком Э. Шрёдингером. Оно имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + \hat{U}(\vec{r}, t) \Psi, \quad (5.5)$$

где $\Delta = \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа;

$\hat{U}(\vec{r}, t)$ – оператор потенциальной энергии.

Уравнение (5.5) называют *временным уравнением Шрёдингера*. Оно является базовым для решения основной задачи квантовой механики. Действительно, интегрируя уравнение (5.5), можно найти волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$, описывающую состояние микрочастицы в любой момент времени t , если известно её начальное состояние $\Psi(\vec{r}, 0)$ и физические условия, в которых частица находится. Таким образом, во временном уравнении Шрёдингера выражен в математической форме *принцип причинности* применительно к квантовой механике.

Отметим, что уравнение Шрёдингера *постулируется*, а его правильность устанавливается как следствие экспериментальной проверки результатов, полученных на его основе.

В отсутствие силовых полей (то есть для свободной частицы) уравнение Шрёдингера (5.5) принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi. \quad (5.6)$$

Особое значение в квантовой механике имеют состояния, в которых Ψ -функция представима в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}. \quad (5.7)$$

Такие состояния называют *стационарными*. Название обусловлено тем, что в соответствии с (5.7) квадрат модуля функции состояния, и, следовательно, плотность вероятности нахождения частицы в пространстве в каждом таком состоянии не зависит от времени.

Легко убедиться, что функция $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ может быть решением временного уравнения Шрёдингера (5.5) только при условии, что потенциальная энергия не зависит от времени. Подставляя функцию (5.7), в уравнение (5.5), где $\hat{U} = U(\vec{r})$, получим уравнение для функции

$\psi(\vec{r})$, называемое *стационарным уравнением Шрёдингера*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (5.8)$$

Так как уравнение (5.8) является уравнением для собственных значений оператора полной энергии $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r})$, величина E есть не что иное, как полная энергия частицы (подробное изложение содержится в теме 6). Следовательно, в любом стационарном состоянии полная энергия частицы имеет определённое значение.

В частности для свободно движущейся частицы $U(\vec{r}) = 0$ и $E = \hbar\omega$, что совпадает с формулой де Бройля.

Таким образом, на основе уравнения Шрёдингера (5.8) решается проблема нахождения множества стационарных состояний и определения спектра энергии для частицы, находящейся в любом не зависящем от времени силовом поле. Учитывая физический смысл $|\psi(\vec{r})|^2$, необходимо на решения этого уравнения наложить некоторые условия, называемые *естественными*, или *стандартными*:

- функция $\psi(\vec{r})$ должна быть конечной, непрерывной и однозначной функцией координат во всей области определения;
- первые производные функции $\psi(\vec{r})$ по координатам также должны быть непрерывны.

Уравнение Шрёдингера имеет решения, удовлетворяющие указанным требованиям, только при некоторых значениях энергии. Совокупность этих значений составляет *спектр энергии* микрочастицы. Спектр собственных значений может быть дискретным, непрерывным или содержать участки того и другого вида.

Уравнение Шрёдингера является математическим выражением фундаментального свойства микрочастиц – *корпускулярно-волнового дуализма*.

Уравнение Шрёдингера удовлетворяет *принципу соответствия*. Результаты, получаемые на основе этого уравнения, близки к результатам классической теории в предельном случае – когда длины волн де Бройля значительно меньше размеров, существенных в рассматриваемой задаче.

Переход от уравнения Шрёдингера к уравнениям классической механики, описывающей движения частиц по траекториям, подобен переходу от волновой оптики к геометрической при условии $\lambda \rightarrow 0$. Аналогия между классической механикой и геометрической оптикой (*оптико-механическая аналогия*) имела большое значение

в установлении уравнения Шрёдингера.

Совокупность независимых физических величин, полностью определяющих состояние системы, называют *полным набором*. В классической механике для одной частицы полным набором может служить совокупность трёх координат и трёх проекций импульса, а для системы из N частиц – совокупность $3N$ координат и $3N$ проекций импульса.

В квантовой механике это не так – уже потому, что в соответствии с принципом неопределённости при точно определённых координатах значения проекций импульса микрочастицы будут совершенно неопределёнными.

Чтобы полностью определить состояние *микрочастицы* в квантовой механике достаточно набора из *трёх* величин. Действительно, для определения волновой функции, полностью описывающей состояние микрочастицы в некоторый момент времени, вполне достаточно задать значения трёх её координат.

Для *системы из N частиц* число величин, образующих полный набор, равно $3N$, то есть оно тоже в два раза меньше, чем в классической механике.

Как и следовало ожидать, число величин, образующих полный набор в квантовой механике, равно числу независимых одновременно точно измеримых величин, операторы которых коммутируют между собой.

Выбирая в качестве полного набора совокупность одних величин (например, координат), мы делаем невозможным включение в этот набор других величин (в нашем примере – импульсов), операторы которых не коммутируют с операторами исходного набора. Однако эти величины могут составить другой полный набор, который тоже можно использовать для описания системы. *Различные подходы в описании микроявлений* не исключают, а дополняют друг друга. В этом состоит сущность *принципа дополнительности*, который был сформулирован в 1927 году Н. Бором для объяснения корпускулярно-волнового дуализма и является основополагающим в современной физике.

В формировании и развитии концепции дополнительности Бора основное значение имела *идея соответствия*. По этой концепции, для полноты описания явления в микромире необходимо использовать классические понятия, которые, будучи взаимоисключающими, взаимно дополняют друг друга. Только используя в совокупности понятия частицы и волны, можно получить исчерпывающую информацию о квантовых явлениях.

Дополнительность двух концептуальных подходов означает следующее:

– во-первых, они являются взаимоисключающими при классическом

описании, но в совокупности создают единую наглядную картину;

– во-вторых, взятые вместе, оба подхода содержат исчерпывающую информацию о квантовом объекте, при этом какого-либо одного из них самого по себе для полного описания микрообъекта недостаточно;

– в-третьих, оба подхода эквивалентны и ни один из них не может быть единственно истинным.

Идея дополнительности состоит в том, чтобы не отдавать предпочтение какому-либо отдельному наблюдению, аспекту, стороне, свойству изучаемого объекта, а считать, что все различные наблюдения, аспекты, взгляды необходимы как взаимодополняющие друг друга элементы, представляющие описание объекта исследования, максимально полное в данной познавательной ситуации.

Тема 7. Простейшие одномерные задачи квантовой механики: частица в потенциальной яме

[..\Презентации\Тема 7.pdf](#)

[..\Практич пособие 2 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

1 Частица в бесконечно глубокой потенциальной яме: постановка задачи.

2 Алгоритм решения уравнения Шрёдингера для частицы, движущейся в бесконечно глубокой потенциальной яме.

3 Анализ решения уравнения Шрёдингера.

4 Собственная функция и собственные значения энергии для гармонического осциллятора.

Рассмотрим некоторые модельные задачи, в которых представляется возможным без особых математических трудностей найти строгое решение уравнения Шрёдингера для стационарных состояний. Такими моделями можно пользоваться при описании реальных систем в первом приближении. Исследуя простые модельные системы можно глубже понять методы квантовой механики и проанализировать логику решения квантовомеханической задачи. Кроме того, результаты, полученные при решении этих задач, сами по себе вызывают интерес.

Точные аналитические решения уравнения Шрёдингера применительно к стационарным состояниям могут быть найдены только для некоторого ограниченного круга задач, в которых зависимость потенциальной энергии от координат имеет вполне определённый вид. Среди них наиболее простыми являются задачи, в которых потенциальная энергия постоянна во всем пространстве (свободное движение) или имеет разные постоянные значения в отдельных областях пространства, переходя скачком от одного значения к другому на поверхностях, разделяющих такие области. На поверхностях разрыва потенциала волновая функция должна быть непрерывной, чтобы плотность вероятности была непрерывна. Если энергия частицы ограничена и скачок потенциальной энергии на поверхности конечный, то на поверхности разрыва должна быть непрерывной и производная волновой функции.

Рассмотрим решение стационарного уравнения Шрёдингера для частицы, находящейся в бесконечно глубокой одномерной

потенциальной яме.

Потенциальная яма – ограниченная область пространства, которая определяется физической природой взаимодействия частиц и в которой потенциальная энергия частицы меньше, чем за её пределами. Термин «потенциальная яма» происходит от вида графика, изображающего зависимость потенциальной энергии U частицы в силовом поле от её положения в пространстве (в случае одномерного движения – от координаты x). Такая форма зависимости характерна для поля сил притяжения. Основное свойство потенциальной ямы – способность удерживать частицу, полная энергия E которой меньше глубины потенциальной ямы U_0 ; такая частица внутри потенциальной ямы будет находиться в связанном состоянии.

Пусть одномерная бесконечно глубокая потенциальная яма (рисунок 7.1) имеет ширину a и заключена в интервале $(0, a)$. Поле потенциальных сил таково, что

$$U(x) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq a \text{ (область II),}$$

$$U(x) \rightarrow \infty \quad \text{при } x < 0 \text{ (область I) и при } x > a \text{ (область III).}$$

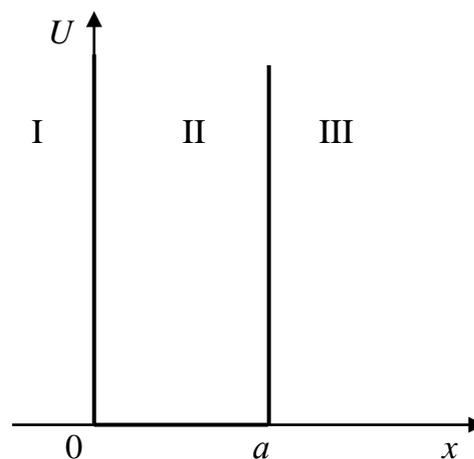


Рисунок 7.1 – Одномерная прямоугольная потенциальная яма

Найдём волновые функции $\Psi(x) \equiv \Psi$ и значения энергии, соответствующие возможным состояниям частицы в рассматриваемом потенциальном поле. Для этого следует решить одномерное стационарное уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (7.1)$$

в каждой из трёх указанных областей пространства.

Анализируя уравнение (7.1) в областях одномерного пространства I и III, где потенциальная энергия бесконечно велика, перепишем его в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} = U - E$$

и убедимся, что при $U(x) \rightarrow \infty$ (то есть в указанных областях пространства) функции $\Psi_I(x) \equiv 0$, $\Psi_{III}(x) \equiv 0$. Следовательно, частица не может выйти за пределы области пространства II и вероятность нахождения частицы вне ямы равна нулю.

Запишем уравнение (7.1) для области пространства II, обозначая функцию состояния в этой области $\Psi_{II} = \Psi$:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0,$$

или

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \kappa^2 \Psi = 0, \quad (7.2)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (7.3)$$

Общим решением уравнения (7.2) является функция

$$\Psi(x) = A \sin(\kappa x) + B \cos(\kappa x). \quad (7.4)$$

Вследствие того, что волновая функция непрерывна, на границах области II выполняются равенства

$$\Psi(0) = 0 \quad \text{и} \quad \Psi(a) = 0. \quad (7.5)$$

Уравнениями (7.5) заданы *граничные условия*.

Проанализируем (7.4), воспользовавшись граничными условиями (7.5). Из условия $\Psi(0) = 0$ следует, что $B = 0$; из условия $\Psi(a) = 0$ вытекает, что

$$A \sin(\kappa a) = 0. \quad (7.6)$$

При $A \neq 0$ из (7.6) получаем, что $\kappa a = n\pi$, и следовательно,

$$\kappa_n = \frac{n\pi}{a}. \quad (7.7)$$

Так как $\kappa \neq 0$ и $a \neq 0$, то и $n \neq 0$: $n = 1, 2, 3 \dots$

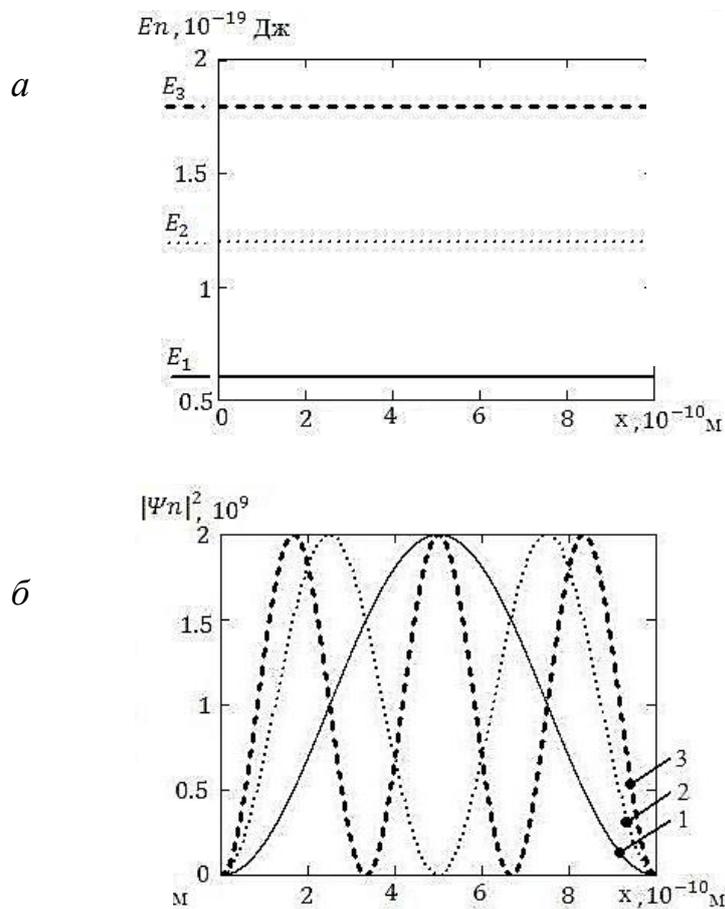
Таким образом, решение уравнения Шрёдингера в области II имеет вид:

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right). \quad (7.8)$$

Сопоставляя выражения (7.3) и (7.7), найдём возможные значения энергии частицы:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2; \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (7.9)$$

Выражение (7.9) является условием квантования энергии частицы. На рисунке 7.2а горизонтальными линиями показано положение энергетических уровней.



a – схема энергетических уровней;
б – распределение плотности вероятности
 — — $n = 1$; \cdots — $n = 2$; $-----$ — $n = 3$

Рисунок 7.2 – Решения уравнения Шрёдингера для электрона, локализованного в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме шириной 1 нм

В соответствии с формулой (7.9) интервал энергий, заключённый между двумя соседними энергетическими уровнями, увеличивается при

увеличении номера стационарного состояния n по правилу

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot (2n + 1).$$

Из формулы (7.9) следует, что существует некоторая минимальная энергия, не равная нулю:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}; \quad (7.10)$$

она соответствует *основному состоянию* движения частиц. Как следует из (7.8), волновая функция, сопоставляемая микрочастице в этом состоянии,

$$\Psi_1 = A \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (7.11)$$

ни в какой точке внутри ямы в нуль не обращается; она может быть равной нулю только на границах ямы.

Анализируя формулу (7.10) видим, что при уменьшении ширины ямы a минимальная энергия E_1 возрастает. Следовательно, уменьшение размеров области локализации частицы неизбежно сопровождается увеличением её энергии. Это одно из проявлений принципа неопределённости.

Так как частица может находиться только внутри ямы, условие нормировки волновой функции $\Psi(x)$ имеет вид:

$$\int_0^a \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1,$$

или, с учётом (7.8),

$$\int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{A^2 a}{2} = 1.$$

Из этого условия найдём нормирующий множитель: $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$.

Таким образом, волновая функция имеет вид:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right). \quad (7.12)$$

Выражение (7.12) представляет полную систему собственных функций, соответствующих возможным состояниям частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме. Эти функции обращаются

в нуль ($\Psi_n(x) = 0$) как на границах потенциальной ямы, так и в *узловых точках* внутри неё; соответствующие им значения координаты x определяются из условия $\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0$. Распределение плотности вероятности обнаружения частицы в разных точках в состояниях, которым соответствуют $n = 1, 2, 3$, схематично представлено на рисунке 7.2б.

Рассмотрим теперь состояния частицы, находящейся в потенциальной яме, представленной на рисунке 7.3.

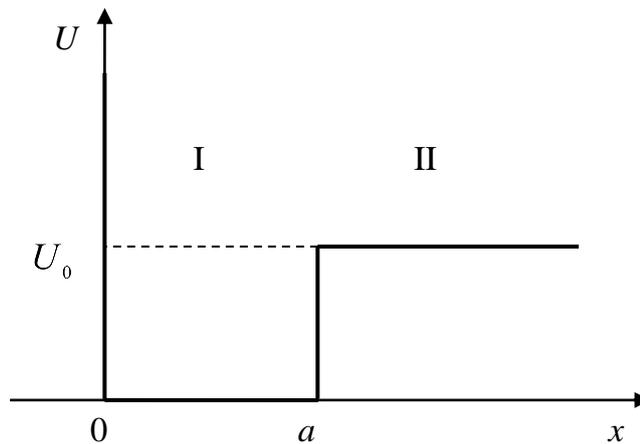


Рисунок 7.3 – Потенциальная яма конечной глубины

Силовое поле взаимодействия таково, что частица имеет в нём следующие значения потенциальной энергии:

$$\begin{aligned} U(x) &\rightarrow \infty, & x \leq 0; \\ U(x) &= 0, & 0 < x < a; \\ U(x) &= U_0, & x \geq a. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Первое из условий (7.13) означает, что $\Psi(x \leq 0) = 0$, и следовательно, частица не может проникнуть в область $x \leq 0$. Поэтому достаточно найти волновую функцию при $x > 0$ в областях пространства I и II.

В области I уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\frac{d^2\Psi_I}{dx^2} + \kappa_1\Psi_I = 0, \quad (7.14)$$

где

$$\kappa_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}; \quad (7.15)$$

в области II

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\Psi_{II} = 0. \quad (7.16)$$

В зависимости от соотношения между энергией частицы E и потенциальной энергией U_0 множитель перед волновой функцией во втором слагаемом уравнения (7.16) может оказаться положительным ($E - U_0 > 0$) или отрицательным ($E - U_0 < 0$). Рассмотрим каждый из этих вариантов отдельно.

1. $E > U_0$. Тогда уравнению (7.16) можно придать форму

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} + \kappa_2^2\Psi_{II} = 0, \quad (7.17)$$

где $\kappa_2^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} > 0$, а в области I по-прежнему применимо уравнение (7.14).

В общем виде решения уравнений (7.14) и (7.17) можно представить соответственно следующими выражениями:

$$\Psi_I(x) = A_1 \sin(\kappa_1 x) + B_1 \cos(\kappa_1 x), \quad (7.18)$$

$$\Psi_{II}(x) = A_2 \sin[\kappa_2(x - a)] + B_2 \cos[\kappa_2(x - a)]. \quad (7.19)$$

Вследствие непрерывности функции $\Psi(x)$ её значение $\Psi(0) = 0$, следовательно, в решении (7.18) коэффициент $B_1 = 0$.

Так как на границах потенциальной ямы должна быть непрерывна волновая функция $\Psi(x)$ и её производная $\Psi'(x)$, то при $x = a$ должны выполняться равенства:

$$\Psi_I(a) = \Psi_{II}(a); \quad (7.20)$$

$$\Psi'_I(a) = \Psi'_{II}(a). \quad (7.21)$$

Запишем уравнения (7.20) и (7.21) с учётом (7.18), (7.19) и значения коэффициента $B_1 = 0$, а затем выразим коэффициенты A_2 и B_2 через коэффициент A_1 :

$$A_2 = \frac{\kappa_1 A_1}{\kappa_2} \cos(\kappa_1 a); \quad (7.22)$$

$$B_2 = A_1 \sin(\kappa_1 a).$$

Эти условия могут быть соблюдены при любом значении κ_1 . Это означает, что при условии $E > U_0$ спектр энергии непрерывен и частица в своём движении не локализована в конечной области пространства (её движение инфинитно).

2. Допустим теперь, что $E < U_0$. В этом случае уравнение Шрёдингера для области II может быть представлено в форме

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} - k^2\Psi_{II} = 0, \quad (7.23)$$

где

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E) > 0. \quad (7.24)$$

В области I, как и ранее, уравнение Шрёдингера имеет вид (7.14).

Решения уравнений (7.14) и (7.23) могут быть представлены соответственно выражениями:

$$\Psi_I = A_1 \sin(\kappa_1 x); \quad (7.25)$$

$$\Psi_{II} = C_2 e^{-kx} + D_2 e^{kx}. \quad (7.26)$$

Так как функция e^{kx} при $k > 0$ и $x \rightarrow \infty$ неограниченно растёт, а функция состояния $\Psi(x)$ должна быть везде конечной, необходимо в (7.26) принять $D_2 = 0$.

Воспользовавшись граничными условиями (7.20) и (7.21), запишем

$$A_1 \sin(\kappa_1 a) = C_2 \exp(-ka), \quad (7.27)$$

$$A_1 \kappa_1 \cos(\kappa_1 a) = -kC_2 \exp(-ka). \quad (7.28)$$

Разделим (7.28) на (7.27) и получим

$$\kappa_1 \operatorname{ctg}(\kappa_1 a) = -k. \quad (7.29)$$

Обозначая $\kappa_1 a = y$, это соотношение с учётом (7.15) и (7.24) можно свести к уравнению

$$\sin y = \pm y\hbar / \sqrt{2ma^2U_0}. \quad (7.30)$$

Корни трансцендентного уравнения (7.30) можно найти графическим методом. Для этого нужно построить в координатных осях (z, y) прямые $z_1 = y\hbar / \sqrt{2ma^2U_0}$, $z_2 = -y\hbar / \sqrt{2ma^2U_0}$ и синусоиду $z = \sin y$

(рисунок 7.4), а затем найти точки пересечения синусоиды с прямыми z_1 и z_2 .

Чтобы полученные графически решения удовлетворяли уравнению (7.29), необходимо выбирать только те из них, которые «падают» в область аргумента y , где $\text{ctg}(y) < 0$. На рисунке 7.4 эти области аргумента выделены. Очевидно, что число корней окажется конечным и зависящим от глубины ямы U_0 , определяющей тангенсы углов наклона прямых z_1 и z_2 .

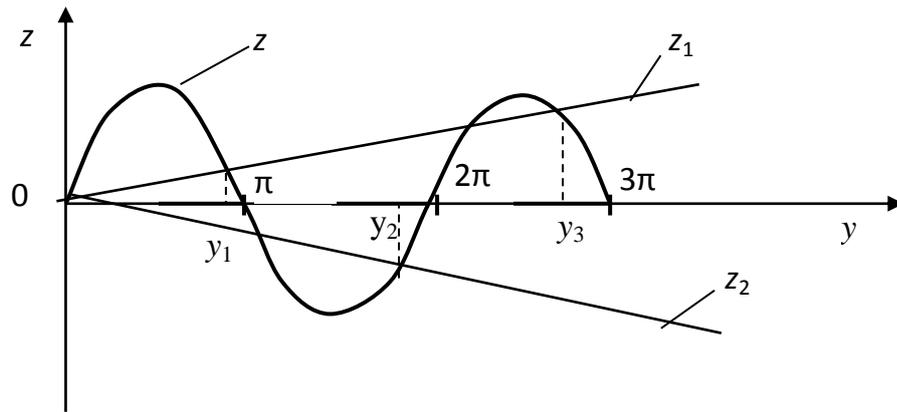


Рисунок 7.4 – К определению корней уравнения (7.30)

После нахождения корней уравнения (7.30), учитывая (7.15) и использованное обозначение $\kappa_1 a = y$, получим уровни энергии

$$E_n = \frac{\hbar^2 (\kappa_n a)^2}{2ma^2}. \quad (7.31)$$

Здесь $n = 1, 2, 3, \dots, n_{\max}$, при этом n_{\max} соответствует наибольшему номеру точки пересечения синусоиды ($z = \sin y$) с прямыми z_1 и z_2 , в которой $\text{ctg}(y) < 0$.

Таким образом, для частицы, движущейся в потенциальной яме конечной глубины, возможно конечное число собственных значений энергии. При этом уровни энергии частицы дискретны. Однако такая дискретность уровней становится заметной только для систем, имеющих микроскопические размеры и массы. По порядку величины расстояние ΔE между уровнями для частицы массы m в «глубокой» яме ширины a определяется величиной $\Delta E \sim \hbar^2 / ma^2$. Основной уровень, которому соответствует минимальное возможное значение энергии, лежит выше дна потенциальной ямы.

Если глубина ямы U_0 слишком мала, может оказаться, что внутри ямы нет ни одного собственного значения энергии – нет стационарных

состояний частицы в конечной области.

В классической теории частица с энергией $E < U_0$ не может перейти из области I в область II. В квантовой механике такой переход допускается. При $x = a$ функция (7.26) отлична от нуля; это означает, что вероятность проникновения частицы с энергией $E < U_0$ в область $x > a$ отлична от нуля. Анализируя (7.26) с учётом $D_2 = 0$, убеждаемся, что плотность вероятности обнаружения частицы в области II (при $x > a$) быстро убывает при увеличении x .

Более близкой к реальности модельной задачей является задача о гармоническом осцилляторе.

В классической механике гармоническим осциллятором называют частицу, на которую действует сила, прямо пропорциональная величине отклонения частицы от положения равновесия и направленная к нему. Для такого физического объекта возможно решение задачи на основе второго закона Ньютона (динамическое описание). В квантовой механике понятие силы не используется, и информацию о состояниях гармонического осциллятора получают в результате решения уравнения Шрёдингера, в котором оператор потенциальной энергии имеет вид, соответствующий поставленной задаче.

Пусть осциллятор одномерен и положению его равновесия соответствует точка $x = 0$. Тогда потенциальная энергия гармонического осциллятора (и явный вид оператора потенциальной энергии) определяется функцией

$$U = \frac{kx^2}{2}, \quad (7.32)$$

где k – коэффициент упругости.

В положении равновесия потенциальная энергия минимальна ($U(x = 0) = 0$).

Следовательно, в квантовой механике задачу о гармоническом осцилляторе можно свести к проблеме частицы, движущейся в параболической потенциальной яме (рисунок 7.5).

В таком подходе уравнение Шрёдингера для стационарных состояний одномерного осциллятора имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \Psi = E\Psi. \quad (7.33)$$

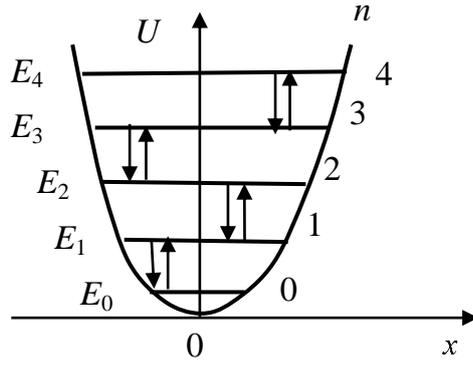


Рисунок 7.5 – К задаче об одномерном гармоническом осцилляторе

Введём новые переменные

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}; \quad \xi = x\sqrt{\frac{k}{\hbar\omega}} \quad (7.34)$$

и преобразуем (7.33):

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\Psi = 0. \quad (7.35)$$

При условии $\xi^2 \gg \lambda$ асимптотическим решением уравнения (7.35) является функция

$$\Psi_{\text{ac}} = e^{\pm\xi^2/2}. \quad (7.36)$$

Решение со знаком плюс следует исключить как противоречащее требованию конечности волновой функции. Функцию Ψ будем искать в виде

$$\Psi = \Psi_{\text{ac}} \cdot \upsilon(x) = e^{-\xi^2/2} \cdot \upsilon(x), \quad (7.37)$$

а функцию $\upsilon(x)$ представим в виде ряда

$$\upsilon(x) = a_0 + a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2 + \dots + a_k \cdot \xi^k + \dots \quad (7.38)$$

С использованием выражений (7.37) и (7.38) уравнение (7.35) приведём к виду:

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k \xi^{k-2} - 2\xi \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \xi^{k-1} + (\lambda - 1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = 0. \quad (7.39)$$

Приравнявая нулю сумму коэффициентов при одинаковых степенях

ξ в последнем уравнении, получаем следующее рекуррентное соотношение:

$$a_{k+2} = a_k(2k - \lambda + 1) / [(k + 2)(k + 1)]. \quad (7.40)$$

При $k \rightarrow \infty$ получим

$$a_{k+2} / a_k \approx 2 / k.$$

Это означает, что функция (7.38), представляемая бесконечным рядом, возрастает как e^{ξ^2} . Поэтому функция (7.37) при $\xi \rightarrow \infty (x \rightarrow \infty)$ стремится к бесконечности. Чтобы волновая функция оставалась во всём пространстве конечной, необходимо оборвать ряд (7.38) на n -м члене, то есть потребовать, чтобы при $a_n \neq 0$ выполнялось условие $a_{n+2} = 0$. Тогда из (7.40), приравняв нулю его правую часть, получим

$$\lambda_n = 2n + 1. \quad (7.41)$$

Комбинируя выражения для λ_n (7.41) и (7.34) можно получить выражение для собственных значений энергии:

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (7.42)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота колебаний;

ν – частота излучения осциллятора;

$n = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число.

Из (7.42) следует, что спектр энергий гармонического осциллятора дискретен (то есть энергия квантована) и энергетические уровни эквидистантны (рисунок 7.5). Кроме того, из выражения для энергии следует, что при $n = 0$ осциллятор имеет отличную от нуля минимальную (так называемую «нулевую») энергию: $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \neq 0$; то есть осциллятор не может находиться на дне потенциальной ямы. Можно показать, что величина E_0 – наименьшее значение энергии, совместимое с соотношением неопределённостей.

В результате сравнения диаграмм энергетических уровней для частицы, находящейся в бесконечно глубокой потенциальной яме; потенциальной яме конечной глубины и для гармонического осциллятора видим, что спектр возможных энергий микрообъекта зависит от формы потенциальной кривой $U(x)$.

Волновая функция Ψ_n , соответствующая собственному значению энергии E_n , для гармонического осциллятора выражается формулой:

$$\Psi = C_n \cdot P_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad (7.43)$$

где C_n – нормировочные коэффициенты [40];

$P_n(\xi)$ – полином Эрмита n -й степени.

На рисунке 7.6 сплошными кривыми изображены распределения плотности вероятности обнаружения микрочастицы в состояниях, описываемых функциями $\Psi_n(x)$ при $n = 0, 1, 2$.

Вертикальные линии проведены через точки, соответствующие амплитудным значениям координат классического осциллятора с энергиями E_0, E_1, E_2 (соответственно фрагменты *a, б, в* на рисунке 7.6). Штриховыми линиями показано классическое распределение плотности вероятности $P_{\text{кл}}(x) = dW_{\text{кл}} / dx$, где $dW_{\text{кл}}$ – вероятность нахождения материальной точки на участке от x до $x + dx$, рассчитанная в соответствии с её определением в классической механике. В качестве этой вероятности взято отношение $dW_{\text{кл}} = dt/T$, где dt – время пребывания частицы на участке dx , T – период колебаний.

Примером частиц, совершающих малые колебания, могут быть атомы и молекулы в твёрдом теле. Доказать наличие нулевой энергии и нулевых колебаний атомов экспериментально удалось в результате анализа рассеяния света кристаллами.

Рассеяние света обусловлено колебаниями атомов. По мере уменьшения температуры амплитуда колебаний – в соответствии с классической теорией – должна неограниченно уменьшаться, а вместе с тем должно исчезать и рассеяние света. Однако экспериментально установлено, что интенсивность рассеянного света по мере уменьшения температуры стремится к некоторому предельному значению, отличному от нуля. Это означает, что и при температуре абсолютного нуля колебания атома не прекращаются. Тем самым подтверждается наличие нулевых колебаний атомных систем.

Казалось бы, что в соответствии с правилом частот Бора при квантовомеханическом описании вследствие эквидистантности энергетических уровней возможно испускание излучения, характеризующегося кратными частотами $N\nu$ (N – целое число). В действительности этого не происходит. Возможность кратных частот исключается *правилами отбора по колебательному квантовому числу*

$$\Delta n = \pm 1. \quad (7.44)$$

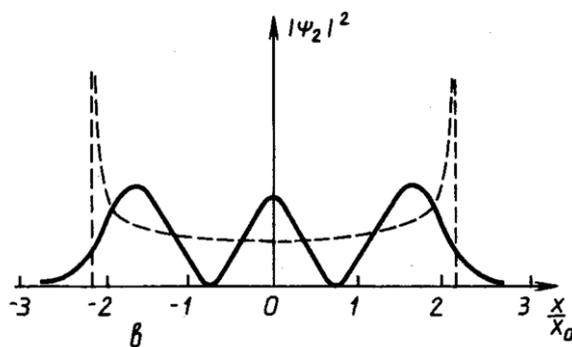
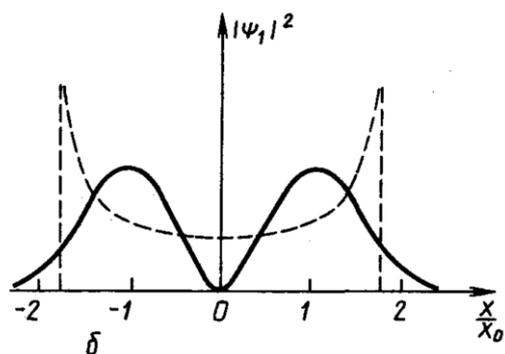
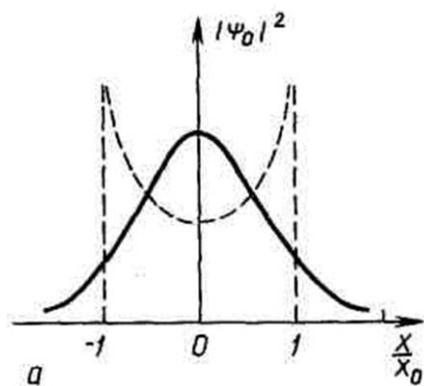


Рисунок 7.6 – Распределение плотности вероятности для гармонического осциллятора в состояниях с энергиями E_0 , E_1 , E_2

В квантовой механике это правило выводится при расчёте вероятностей переходов между стационарными состояниями осциллятора. На рисунке 7.5 возможные для гармонического осциллятора переходы показаны стрелками.

Тема 8. Простейшие одномерные задачи квантовой механики: частица в области прямоугольного потенциального барьера

[..\Презентации\Тема 8.pdf](#)

[..\Практич пособие 2 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

- 1 Прохождение частицы через одномерный потенциальный барьер: постановка задачи.
- 2 Определение коэффициентов отражения и прозрачности потенциального барьера при $E > U_0$ и при $E < U_0$.
- 3 Прозрачность прямоугольного барьера конечной ширины.
- 4 Прозрачность барьера произвольной формы.
- 5 Туннельный эффект в реальных физических системах.

Рассмотрим решение квантовомеханической задачи о состояниях микрочастицы, проходящей через одномерный потенциальный барьер. *Потенциальный барьер* – ограниченная в пространстве область, в которой потенциальная энергия частицы, движущейся в силовом поле, больше, чем по обе стороны от неё. Потенциальный барьер соответствует силам отталкивания.

При описании движения частицы в рамках классической механики преодоление ею потенциального барьера возможно только в том случае, если полная энергия E частицы не меньше высоты U_0 потенциального барьера. Если же полная энергия частицы меньше высоты потенциального барьера, то она не только не пройдет сквозь барьер, но даже не проникнет в область барьера. Таким образом, потенциальный барьер для частиц с энергией E , меньшей его высоты U_0 , в классическом представлении подобен непроницаемой стенке.

Иначе обстоит дело в квантовой механике. Преодоление микрочастицей потенциального барьера в случае, когда её полная энергия меньше высоты барьера, называют *туннельным эффектом*, или *туннелированием*. Аналогом этого эффекта в оптике является прохождение световой волны сквозь слой вещества, показатель преломления которого меньше, чем у граничащих с ним сред, в условиях, когда по законам геометрической оптики это невозможно (так называемое нарушенное полное внутреннее отражение [42, с. 446]).

Рассмотрим простейший случай одномерного движения частицы массой m в области пространства с потенциальным барьером прямоугольной формы (рисунок 8.1).

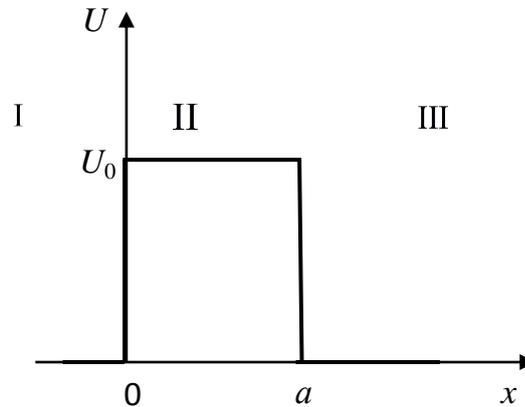


Рисунок 8.1 – Потенциальный барьер конечной ширины

В областях I и III потенциальная энергия равна нулю:

$$U(-\infty < x \leq 0) = U(a \leq x < \infty) = 0.$$

В области II ($0 < x < a$) потенциальная энергия $U = U_0 > 0$. Именно эта область является потенциальным барьером.

Вероятность того, что частица, движущаяся к потенциальному барьеру слева, останется в области пространства I, характеризуется *коэффициентом отражения* R ; вероятность того, что частица перейдет в область III, – *коэффициентом прохождения* D .

Рассмотрим задачу об определении коэффициентов отражения R и прохождения D для частицы, энергия которой $E < U_0$. Для этого необходимо решить одномерное стационарное уравнение Шрёдингера и найти функции состояния Ψ_I , Ψ_{II} и Ψ_{III} в каждой из областей пространства I, II и III.

Уравнения Шрёдингера для функций состояния частицы, движущейся в областях I, II, III, соответственно имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi_I}{dx^2} + \kappa_1^2\Psi_I &= 0; & \kappa_1 &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \equiv \kappa; \\ \frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} - \kappa_2^2\Psi_{II} &= 0; & \kappa_2 &= \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}; \\ \frac{d^2\Psi_{III}}{dx^2} + \kappa_3^2\Psi_{III} &= 0; & \kappa_3 &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \equiv \kappa. \end{aligned} \quad (8.1)$$

Решение уравнения в области I имеет вид суперпозиции падающей волны де Бройля с амплитудой A_1 и отражённой волны с амплитудой B_1 :

$$\Psi_I = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}. \quad (8.2)$$

Действительно, первое слагаемое в (8.2) соответствует координатной части волны де Бройля (4.1), распространяющейся вдоль направления оси Ox , а второе – координатной части волны де Бройля, распространяющейся в противоположном направлении.

В области III, в соответствии с постановкой задачи (то есть в отсутствие частиц, падающих на потенциальный барьер справа), решение содержит только прошедшую волну, распространяющуюся в положительном направлении оси x :

$$\Psi_{III} = A_3 e^{ik(x-a)}. \quad (8.3)$$

В области II общее решение уравнения Шрёдингера имеет вид

$$\Psi_{II} = A_2 e^{-\kappa_2 x} + B_2 e^{\kappa_2 x}. \quad (8.4)$$

Из условий непрерывности волновой функции и её производной по координате x в точках $x=0$ и $x=a$ найдём следующие соотношения между коэффициентами, содержащимися в выражениях (8.2)–(8.4):

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2; \quad (8.5)$$

$$A_2 e^{-\kappa_2 a} + B_2 e^{\kappa_2 a} = A_3; \quad (8.6)$$

$$ik(A_1 - B_1) = \kappa_2(B_2 - A_2); \quad (8.7)$$

$$\kappa_2(B_2 e^{\kappa_2 a} - A_2 e^{-\kappa_2 a}) = ikA_3. \quad (8.8)$$

Из (8.6) и (8.8) следует, что

$$A_2 = \frac{1-in}{2} e^{\kappa_2 a} A_3; \quad (8.9)$$

$$B_2 = \frac{1+in}{2} e^{-\kappa_2 a} A_3. \quad (8.10)$$

В выражениях (8.9) и (8.10) использовано обозначение

$$n = \frac{\kappa}{\kappa_2} = \left(\frac{E}{U_0 - E} \right)^{1/2}.$$

Решение системы уравнений (8.5)–(8.8) упрощается, если числовое значение параметра $\kappa_2 a = \frac{a\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$ не менее нескольких единиц.

Тогда $e^{\kappa_2 a} \gg 1$, а $e^{-\kappa_2 a} \ll 1$, и с учётом соотношения $|1 - in| = |1 + in|$ из (8.9)–(8.10) следует неравенство $|A_2| \gg |B_2|$ (см. сноску¹), и в дальнейших выкладках можно считать $B_2 = 0$.

Решая систему уравнений (8.5)–(8.8) при $B_2 = 0$, найдём

$$A_1 = \frac{(1 - in)(i + n)}{2n} e^{\kappa_2 a} A_3; \quad (8.11)$$

$$B_1 = \frac{(1 - in)(n - i)}{2n} e^{\kappa_2 a} A_3. \quad (8.12)$$

Таким образом, коэффициенты A_1 и B_1 выражены через неизвестный коэффициент A_3 . Однако это не является препятствием для нахождения коэффициентов R и D , так как они определяются через амплитудные коэффициенты:

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}, \quad (8.13)$$

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}. \quad (8.14)$$

Учитывая (8.11) в (8.14), получим:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{16n^2}{(1 + n^2)^2} \exp(-2\kappa_2 a) = \frac{16n^2}{(1 + n^2)^2} \exp\left\{-\frac{a\sqrt{8m(U_0 - E)}}{\hbar}\right\}. \quad (8.15)$$

Отметим, что в соответствии с допущениями, сделанными при выводе выражения (8.15), оно является приближённым и применимо только при выполнении условия $\exp\left\{-\frac{a\sqrt{8m(U_0 - E)}}{\hbar}\right\} \ll 1$.

Множитель $\frac{16n^2}{(1 + n^2)^2}$, содержащийся в выражении (8.15), в широком интервале значений n – величина порядка единицы. Поэтому можно считать, что величина D приближённо определяется экспоненциальной

¹ При $\kappa_2 a = 3$ имеем $e^{\kappa_2 a} \approx 20$, $e^{-\kappa_2 a} \approx 0,05$ и $A_2 / B_2 \approx 400$.

функцией:

$$D \approx \exp \left\{ -\frac{a\sqrt{8m(U_0 - E)}}{\hbar} \right\}. \quad (8.16)$$

При значении параметра $\left\{ \frac{a\sqrt{8m(U_0 - E)}}{\hbar} \right\}$ порядка нескольких единиц коэффициент прохождения имеет значение, при котором возможно наблюдение туннельного эффекта. Нетрудно убедиться, что такие значения достигаются только в области микроскопических явлений и соответственно туннельный эффект можно обнаружить только для микрочастиц.

В частности, для электрона ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) при разности энергий $U_0 - E = 1$ эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, и при $a = 0,3$ нм (толщина 2÷3 атомных слоя) параметр $\left\{ \frac{a\sqrt{8m(U_0 - E)}}{\hbar} \right\} \approx 3$, а коэффициент прохождения $D \approx 0,05$ и туннельный эффект экспериментально наблюдаем.

Таким образом, при $E < U_0$, в противоположность выводам классической механики, *микрочастицы могут проходить через потенциальный барьер.*

В то же время для весьма малых частиц, имеющих макроскопические массу, размеры и энергию, коэффициент прохождения практически равен нулю. Например, для пылинки массой $m = 10^{-8}$ г, «пытающейся» преодолеть барьер шириной 0,1 мкм (в тысячу раз меньше толщины волоса) при разности энергий $U_0 - E = 10^{-19}$ Дж (то есть энергии, необходимой для поднятия этой пылинки на высоту 0,1 мкм) коэффициент прохождения $D \approx \exp(-3 \cdot 10^{12})$.

Результаты теоретического анализа проверяют в экспериментах с потоками частиц. Плотность потока – величина, определяемая числом частиц, проходящих за единицу времени через поперечное сечение единичной площади. При этом коэффициент отражения R определяют как отношение плотности потока $j_{\text{отр}}$ частиц, отражённых от барьера, к плотности потока j_0 частиц, движущихся к барьеру:

$$R = j_{\text{отр}} / j_0. \quad (8.17)$$

Соответственно коэффициент прохождения

$$D = j_{\text{пр}} / j_0, \quad (8.18)$$

где $j_{\text{пр}}$ – плотность потока частиц, прошедших сквозь барьер.

Экспериментально доказано, что, действительно, вероятность проникновения частицы через потенциальный барьер при условии $E < U_0$ отлична от нуля.

Производя решение задачи об определении коэффициентов прохождения и отражения микрочастиц при условии $E > U_0$ (то есть «над барьером») также получают результаты, противоречащие выводам классического описания. В соответствии с классической механикой частицы, энергия которых больше U_0 , не должны отражаться от барьера: $R = 0$, $D = 1$, и для них барьер полностью прозрачен. В квантовой механике даже для «надбарьерного» прохождения, как правило, $R \neq 0$, $D < 1$, и некоторая доля частиц отражается от барьера так же, как частично отражаются световые волны на границе двух сред. Как можно показать, при больших энергиях частиц ($E \gg U_0$) выполняется принцип соответствия: результаты квантовой и классической механики совпадают.

В обеих рассмотренных ситуациях (при $E < U_0$ и при $E > U_0$) имеет место равенство $R + D = 1$, что соответствует выполнению закона сохранения числа частиц в рассматриваемых процессах.

Если потенциальный барьер имеет произвольную форму (рисунок 8.2), то его можно представить как последовательность прямоугольных потенциальных барьеров.

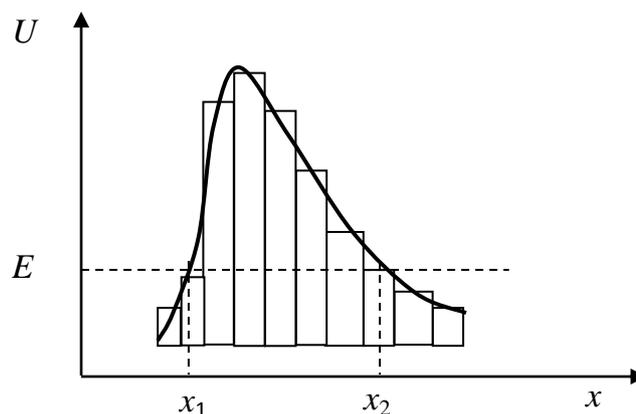


Рисунок 8.2 – Потенциальный барьер произвольной формы

Коэффициент прохождения барьера в этом случае приблизительно равен произведению коэффициентов прохождения через каждый из прямоугольных барьеров, которыми он моделируется. Тогда при использовании приближённого выражения (8.16) для коэффициента

прозрачности потенциального барьера $U(x)$ произвольной формы получим

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - E]} dx \right\}. \quad (8.19)$$

Описанные в данном разделе особенности поведения частиц связаны с их корпускулярно-волновой природой. Как было показано, туннельный эффект существен только для систем, имеющих микроскопические размеры и малую массу. Чем уже потенциальный барьер и чем меньше разность $U_0 - E$, тем больше вероятность прохождения частицы через барьер.

Сопоставляя значения коэффициентов R и D , вычисленные в рамках квантовой механики, с результатами их экспериментального определения, можно сделать вывод о правильности теоретической модели, используемой для описания движения микрочастицы при наличии потенциального барьера.

Примером проявления туннельного эффекта в атомной физике является автоионизация атома.

Автоионизацией (ионизацией полем) называют процесс ионизации атомов и молекул газа в сильных электрических полях.

Связанный электрон в атоме можно представить находящимся в сферически симметричной потенциальной яме (кривая 1 на рисунке 8.3).

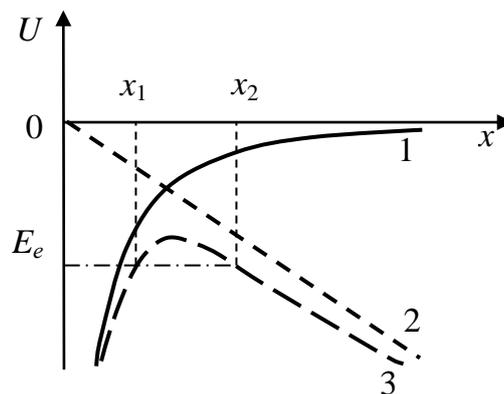


Рисунок 8.3 – К объяснению явления автоионизации

При включении электрического поля, модуль напряжённости которого ϵ , к потенциальной энергии электрона $U_0(x)$ добавляется потенциальная энергия $-e\epsilon x$, где e – абсолютная величина заряда электрона (линия 2 на рисунке 8.3). Вследствие этого потенциальная яма становится

асимметричной (рисунок 8.3, линия 3) – с одной её стороны образуется потенциальный барьер конечной ширины, сквозь который электрон может «просочиться», то есть может иметь место туннельный эффект и будет возможна ионизация атома.

В соответствии с (8.19) вероятность туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер определяется по формуле

$$W(E) = \exp \left\{ -\frac{8\pi}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m[U(x) - E]} dx \right\},$$

где $U(x) = U_0(x) - e\epsilon x$ и E – соответственно потенциальная и полная энергия электрона.

Вероятность туннелирования $W(E)$ резко увеличивается при увеличении напряжённости поля ϵ и при повышении энергии E электрона в атоме. Например, вероятность автоионизации атома водорода из основного состояния достигает величины, при которой возможно экспериментальное обнаружение этого явления, только при $\epsilon \sim 10^{10}$ В/м, а из возбуждённых состояний – уже при $\epsilon \sim 10^6$ В/м.

Особенно многочисленны проявления туннельного эффекта в физике твёрдого тела. Туннельным эффектом объясняется *холодная эмиссия* электронов из металла в условиях, когда вблизи его поверхности создано электрическое поле напряжённостью порядка 10^8 В/м. В классической физике объяснить это явление не удаётся. Электроны удерживаются внутри металла. Это означает, что потенциальная энергия электрона вне металла больше, чем внутри него, причём на границе «металл – вакуум» потенциальная энергия резко возрастает. Описанной ситуации соответствует модельная задача о частице в прямоугольной потенциальной яме глубиной U_0 (рисунок 8.4). При помещении металла во внешнее электрическое поле происходит изменение потенциальной энергии только вне металла (штриховая линия на рисунке 8.4). Чтобы покинуть металл, электроны должны преодолеть потенциальный барьер. Так как их энергия E_e меньше высоты барьера U_0 , то, в соответствии с представлениями классической физики, электроны не могут выйти за пределы поверхности. При квантовомеханическом описании в соответствии с (8.19) коэффициент прохождения электронов через барьер определяется по формуле

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - E_e]} dx \right\},$$

где $U(x) = U_0 - e\epsilon x$;

ϵ – модуль напряжённости электрического поля;

$U(x_2) = E_e$.

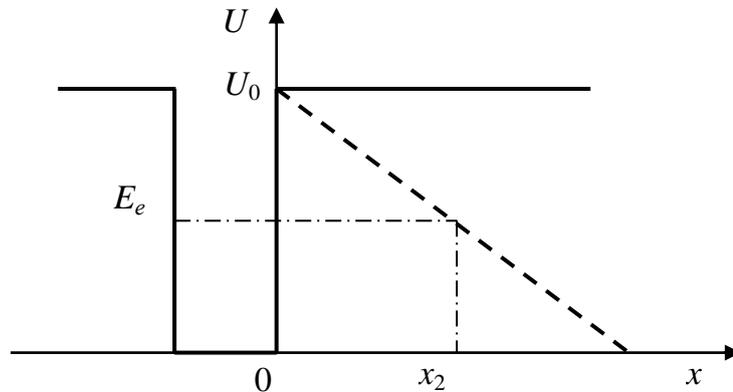


Рисунок 8.4 – К объяснению холодной эмиссии электронов

После выполнения интегрирования коэффициент прохождения барьера электронами определяется в соответствии с формулой

$$D = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3e\epsilon\hbar}(U_0 - E_e)^{3/2}\right) = \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right), \quad (8.20)$$

где $\epsilon_0 = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar}(U_0 - E_e)^{3/2} \approx 10^8 \text{ В/м}$.

Так как сила тока эмиссии прямо пропорциональна коэффициенту прохождения барьера, то в соответствии с формулами (8.19)–(8.20) зависимость плотности тока эмиссии от напряжённости электрического поля ϵ имеет вид:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right).$$

Такая зависимость хорошо подтверждается в экспериментах.

Кроме холодной, или автоэлектронной, эмиссии, на основе туннельного эффекта в физике твёрдого тела объясняют также явления в контактном слое на границе двух полупроводников, эффект Джозефсона² и другие явления.

На основе туннельного эффекта объясняются такие явления ядерной физики и физики элементарных частиц, как альфа-распад радиоактивных ядер, протекание термоядерных реакций, а также ряд эффектов в других разделах физики.

² Эффект Джозефсона состоит в протекании сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника, и возникновении при этом электромагнитных колебаний определенной частоты. Эффект предсказан английским физиком Б. Джозефсоном на основе теории сверхпроводимости в 1962 году и обнаружен экспериментально в 1963 году. В 1973 году Б. Джозефсону присуждена Нобелевская премия.

Раздел 3. Квантовомеханическое описание состояний водородоподобных систем

Тема 9. Уравнение Шрёдингера для радиальной функции водородоподобной атомной системы

[..\Презентации\Тема 9.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

- 1 Решение уравнения Шрёдингера для радиальной функции водородоподобной атомной системы.
- 2 Нахождение собственных значений оператора энергии.
- 3 Сравнительный анализ полученного решения.
- 4 Спектр атома водорода.

Решить стационарную квантовомеханическую задачу для системы частиц – означает найти для неё решения стационарного уравнения Шрёдингера, то есть определить собственные функции оператора Гамильтона, на основе которых получают информацию о плотности вероятности обнаружения частицы в любой точке пространства, а также определяют его собственные значения (то есть спектр энергии).

Простейшими атомными системами являются атом водорода и водородоподобные ионы, то есть такие системы, у которых в поле ядра находится один электрон. Задача о движении электрона в поле ядра интересна сама по себе; кроме того, она имеет фундаментальное значение в физике атомных систем, так как при решении общей задачи о движении электрона в многоэлектронном атоме в той или иной мере используются результаты, полученные для одноэлектронной системы.

Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для электрона, имеющего в поле ядра потенциальную энергию $U(\vec{r})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\vec{r})\Psi = E\Psi, \quad (9.1)$$

где m – масса электрона.

Поместим ядро, заряд которого $+Ze$, в начало системы координат. Тогда потенциальная энергия электрона, находящегося на расстоянии r от ядра, определяется выражением

$$U(r) = -\gamma \frac{Ze^2}{r}, \quad (9.2)$$

где $\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

Так как функция $U(\vec{r})$ сферически симметрична ($U(\vec{r}) = U(r)$), то уравнение (9.1) целесообразно решать в сферических координатах, при этом $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$. Физический смысл имеют решения, удовлетворяющие *стандартным условиям*, то есть функции, однозначные, конечные, непрерывные и гладкие во всей области изменения переменных ($0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Оператор Лапласа в сферических координатах имеет вид

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda},$$

где $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$;

Λ – оператор Лежандра (смотри формулу (6.8)).

После несложных преобразований уравнения (9.1) получим:

$$\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right) \Psi - \kappa^2 \Psi + \frac{\beta}{r} \Psi = 0. \quad (9.3)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\kappa^2 = -2mE / \hbar^2; \quad (9.4)$$

$$\beta = 2m\gamma Ze^2 / \hbar^2. \quad (9.5)$$

Собственную функцию представим в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (9.6)$$

и поставим задачу найти вид радиальной функции $R(r) = R$, предварительно выделяя в уравнении (9.3) только радиальную составляющую оператора Лапласа. При такой постановке задачи можно получить только часть решений для собственной функции, а именно: решения для состояний электрона с нулевым значением орбитального момента импульса. Интерес к поставленной задаче обусловлен тем, что при её решении определяется полный спектр собственных значений энергии, что будет показано при изложении следующей темы.

При сделанных предположениях уравнение (9.3) примет вид

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R - \kappa^2 R + \frac{\beta}{r} R = 0. \quad (9.7)$$

Для решения уравнения (9.7) сделаем замену

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}. \quad (9.8)$$

Найдем первую и вторую производные этой функции, подставим полученные выражения, а также (9.8) в уравнение (9.7) и после приведения подобных членов получим

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} - \kappa^2 \chi + \frac{\beta}{r} \chi = 0. \quad (9.9)$$

В результате простого анализа ясно, что при $r \rightarrow \infty$ уравнение (9.9) имеет вид

$$\frac{d^2 \chi_\infty}{dr^2} - \kappa^2 \chi_\infty = 0. \quad (9.10)$$

Общее решение этого уравнения хорошо известно:

$$\chi_\infty = Ce^{-\kappa r} + De^{\kappa r}. \quad (9.11)$$

При $r \rightarrow \infty$ второе слагаемое в (9.11) неограниченно растёт. Считая $D = 0$, удовлетворим условию конечности собственной функции, и получим

$$\chi_\infty = Ce^{-\kappa r}. \quad (9.12)$$

Функция (9.12) применима *только* при $r \rightarrow \infty$. Чтобы определить явный вид функции $\chi(r)$, удовлетворяющей стандартным требованиям при любых r , представим её в виде

$$\chi(r) = e^{-\kappa r} \sum_p a_p r^p. \quad (9.13)$$

Возьмём первую и вторую производные от функции (9.13), подставим их и саму функцию (9.13) в уравнение (9.9). После несложных преобразований имеем

$$\sum_p p(p-1)a_p r^{p-2} - 2\kappa \sum_p p a_p r^{p-1} + \beta \sum_p a_p r^{p-1} = 0. \quad (9.14)$$

Запишем сумму коэффициентов при r^{n-1} в уравнении (9.14):

$$(n+1)na_{n+1} - 2\kappa na_n + \beta a_n = 0. \quad (9.15)$$

Из (9.15) следует:

$$a_{n+1} = a_n \frac{2\kappa n - \beta}{n(n+1)}. \quad (9.16)$$

Выражение (9.16) – это рекуррентная формула для коэффициентов используемого ряда. Исследуем поведение ряда при бесконечно большом числе членов в нём (то есть при $n \rightarrow \infty$). При этом условии (9.16) переходит в формулу

$$a_{n+1} = a_n \frac{2\kappa}{n+1}. \quad (9.17)$$

Но выражение (9.17) представляет рекуррентную формулу ряда, в который разлагается функция $e^{2\kappa r}$. Следовательно, не ограничивая числа членов ряда, получим функцию $R(r)$, которая с точностью до постоянного множителя имеет вид

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa r} e^{2\kappa r} = \frac{1}{r} e^{\kappa r}.$$

Как следует из (9.8) и (9.13), при $r \rightarrow \infty$ эта функция неограниченно растёт.

Чтобы радиальная функция $R(r)$ оставалась конечной при любых значениях r , необходимо, чтобы ряд обрывался, то есть переходил в сумму конечного числа членов. Оборвем ряд, например, на n -м члене. Для этого потребуем, чтобы a_{n+1} и все последующие коэффициенты обращались в нуль. Это требование выполняется, как следует из (9.16), при условии

$$2\kappa n - \beta = 0. \quad (9.18)$$

Тогда имеющая физический смысл радиальная функция с точностью до постоянного множителя представима в виде

$$R_n(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa_n r} \sum_{p=1}^n a_p r^p, \quad (9.19)$$

где κ_n определяется из уравнения (9.18):

$$\kappa_n = \frac{\beta}{2n}. \quad (9.20)$$

Принимая во внимание (9.4) и (9.5), приходим к выводу, что из (9.20) можно определить возможные значения энергии

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.21)$$

при которых радиальная функция имеет вид (9.19). В формуле (9.21) $n = 1, 2, 3, \dots$.

Выражение (9.21) соответствует дискретному спектру энергии для электрона в водородоподобном атоме, то есть оно представляет правило квантования энергии. При заданном значении числа n , называемого *главным квантовым числом*, энергия электрона принимает конкретное значение, чему соответствует определённый энергетический уровень.

Видим, что выражение (9.21) полностью совпадает с формулой (3.11), полученной в теории Бора для водородоподобных систем для полной энергии электрона на n -й орбите. При обсуждении спектральных закономерностей для рассматриваемых атомных систем удобно воспользоваться схемой энергетических уровней (рисунок 3.1), изображая на ней в соответствии с правилом частот Бора *разрешённые* переходы, то есть переходы, вероятность которых отлична от нуля. Правила, в которых указаны изменения квантовых чисел, соответствующие разрешённым переходам, называют *правилами отбора*. Для их установления в квантовой механике достаточно знать волновые функции исходного и конечного состояний атома и оператор перехода (оператор электромагнитного взаимодействия).

При переходах электрона из одного состояния в другое для квантового числа n должно выполняться следующее правило отбора:

$$\Delta n - \text{любое целое число.}$$

В соответствии с этим правилом в спектрах излучения водородоподобных атомов на уровень, определяемый при $n=1$, разрешены переходы с любого уровня, для которого $n > 1$ (серия Лаймана), на уровень с $n=2$ – с любого уровня, для которого $n > 2$ (серия Бальмера), и т. д. (раздел 1).

Отметим следующее обстоятельство: если в теории Бора для получения формулы квантования энергии потребовалось предварительно *постулировать* правило квантования круговых орбит, то решая уравнение Шрёдингера, получаем такой же подтверждённый в эксперименте результат без каких-либо дополнительных условий.

Тема 10. Уравнение Шрёдингера для водородоподобной атомной системы в общем случае

[..\Презентации\Тема 10.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 4 Операторы физических величин и их свойства.pdf](#)

1 Решение уравнения Шрёдингера для водородоподобной атомной системы в общем случае.

2 Радиальное и угловое распределение электрона в атомной системе.

3 Квантование момента импульса и проекции момента импульса

электрона; пространственное квантование.

4 Квантовые числа как параметры функции состояния.

Рассмотрим решение уравнения Шрёдингера для водородоподобной системы

$$\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right) \Psi - k^2 \Psi + \frac{\beta}{r} \Psi = 0 \quad (10.1)$$

в общем случае.

Уравнение (10.1) решим методом разделения переменных, для чего собственную функцию представим в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (10.2)$$

После разделения переменных уравнение (10.1) распадается на два – для радиальной $R(r)$ и угловой $Y(\theta, \varphi)$ функций соответственно:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left(\frac{\beta}{r} - k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = 0; \quad (10.3)$$

$$\hat{\Lambda} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (10.4)$$

где λ – постоянная разделения.

Явный вид оператора $\hat{\Lambda}$ представлен формулой (6.8).

Сначала решим уравнение (10.4) и проанализируем его решения. Заметим, что (10.4) не содержит потенциальной энергии $U(r)$, следовательно, *результаты его решения имеют универсальный*

характер, и могут быть использованы для описания поведения частицы в любом сферически симметричном поле.

Уравнение (10.4) решим методом разделения переменных. Полагая

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (10.5)$$

и считая постоянную разделения переменных равной m_l^2 , для функций $\Phi(\varphi)$ и $\Theta(\theta)$ получим следующие уравнения:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2\Phi = 0, \quad (10.6)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0. \quad (10.7)$$

Общее решение уравнения (10.6) имеет вид

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im_l\varphi} + Be^{-im_l\varphi}.$$

Удовлетворяя требованию однозначности и производя нормировку, получим $\Phi(\varphi)$ в следующем виде:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10.8)$$

Отметим, что решение (10.8) полностью совпадает с собственной функцией оператора L_z (смотри формулу (6.11)).

Для решения уравнения (10.7) введём новую переменную $\xi = \cos\theta$, после чего вместо (10.7) получим уравнение

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right] + \left[\lambda - \frac{m_l^2}{1-\xi^2} \right] \Theta = 0. \quad (10.9)$$

В математической физике показано, что функция $\Theta(\cos\theta)$ непрерывна и конечна только при условии [40]:

$$\lambda = l(l+1), \quad (10.10)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$

Решения уравнения (10.9) представляют, с точностью до нормирующего множителя, присоединённые полиномы Лежандра

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos\theta). \quad (10.11)$$

При заданном значении l число m_l может принимать $2l+1$ разных значений:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (10.12)$$

С учётом (10.8) и (10.11) угловая функция $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ после нормировки имеет вид

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\varphi}. \quad (10.13)$$

Как видно в (10.13), угловая функция определяется квантовыми числами $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ как параметрами.

Перейдём к анализу и решению уравнения (10.3). С учётом (9.4), (9.5) и (10.10) оно принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0, \quad (10.14)$$

или

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0. \quad (10.15)$$

Величина $U_l(r) = -\gamma \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ имеет смысл эффективной потенциальной энергии электрона. Здесь первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие электрона и ядра. Принимая во внимание формулу (6.15), отметим, что добавка $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{|\vec{L}|^2}{2mr^2}$ обусловлена наличием момента импульса \vec{L} у движущегося относительно ядра электрона.

Зависимость функции $U_l(r)$ и каждого её слагаемого проанализируем, пользуясь их графическим изображением (рисунок 10.1).

На рисунке 10.1 видно, что при больших расстояниях r в функции $U_l(r)$ преобладает энергия кулоновского притяжения, при малых r – энергия, обусловленная центробежными силами. При энергии электрона $E < 0$ его движение происходит в области пространства, ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами (финитное движение). При $E > 0$ барьер справа (при $r \rightarrow \infty$) отсутствует, то есть электрон ничем не удерживается вблизи ядра, и его движение становится свободным (инфинитным).

Уравнение для радиальной составляющей собственной функции (10.15) будем решать по той же логической схеме, что

и в рассмотренном выше частном случае (смотри тему 9). Решение будем искать в виде

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \sum_p a_p r^p. \quad (10.16)$$

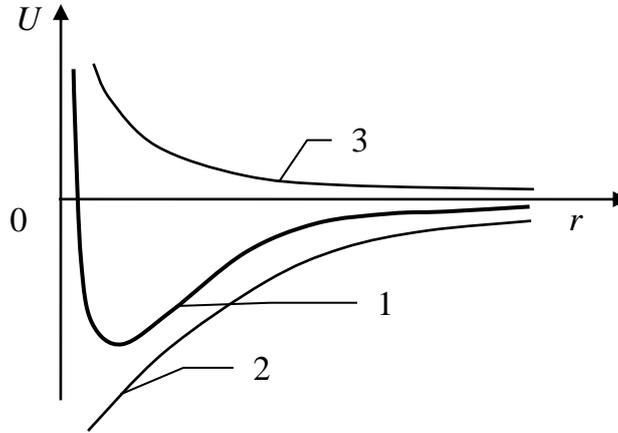


Рисунок 10.1 – Зависимость эффективной потенциальной энергии $U_l(r)$ (1), её кулоновской (2) и центробежной (3) составляющих от расстояния между электроном и ядром

Подставляя выражение (10.16) в уравнение (10.15) и выполняя несложные преобразования, с учетом обозначений (9.4) и (9.5), получим

$$\sum_p p(p-1)a_p r^{p-2} - 2\kappa \sum_p p a_p r^{p-1} + \beta \sum_p a_p r^{p-1} - l(l+1) \sum_p a_p r^{p-2} = 0. \quad (10.17)$$

Определим пределы суммирования ряда (10.17), удовлетворяющие физическому смыслу функции $R(r)$. Обозначим $p_{\min} = \eta$ и запишем сумму коэффициентов при минимальной степени r в многочлене (10.17), то есть при $r^{\eta-2}$. Получим

$$\eta(\eta-1) - l(l+1) = 0.$$

Это уравнение имеет два решения:

$$\eta_1 = -l; \quad \eta_2 = l+1.$$

Проанализируем функцию (10.16) при каждом из них.

Выбирая $p_{\min} = \eta_1 = -l$, получим

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \left[a_{-l} r^{-l} + a_{-l+1} r^{-l+1} + \dots \right].$$

Так как $l \geq 0$, то при $r \rightarrow 0$ первый член ряда неограниченно

растёт, и функция $R(r) \rightarrow \infty$. Следовательно, решение $\eta_1 = -l$ не удовлетворяет физическому смыслу волновой функции и должно быть отброшено. Остаётся

$$p_{\min} = \eta_2 = l + 1. \quad (10.18)$$

Вернёмся к уравнению (10.17) и запишем сумму коэффициентов при r^{n-1} :

$$(n+1)na_{n+1} - 2\kappa na_n + \beta a_n - l(l+1)a_{n+1} = 0. \quad (10.19)$$

Из (10.19) следует:

$$a_{n+1} = a_n \frac{2\kappa n - \beta}{n(n+1) - l(l+1)}. \quad (10.20)$$

Выражение (10.20) – это рекуррентная формула для коэффициентов используемого ряда. Исследуя поведение ряда при $n \rightarrow \infty$, видим: как и в рассмотренном выше частном случае, сумму ряда необходимо обрывать на некотором n -м члене, чтобы удовлетворить требованию конечности собственной функции во всей области изменения координаты r . При условии, что $a_{n+1} = 0$, получаем выражение

$$\kappa_n = \frac{\beta}{2n}, \quad (10.21)$$

совпадающее с формулой (9.20), полученной в частном случае состояний с равным нулю моментом импульса электрона.

С учётом принятых условий радиальную функцию (10.16) запишем в виде

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa_n r} \sum_{p=l+1}^n a_p r^p, \quad (10.22)$$

где κ_n определяется в соответствии с (10.21).

Принимая во внимание (9.4) и (9.5), приходим к выводу, что в соответствии с (10.21) определяются возможные значения энергии

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (10.23)$$

при которых радиальная функция имеет вид (10.22).

Выражение (10.23) определяет дискретный спектр энергии для электрона в водородоподобном атоме и полностью совпадает с формулой квантования энергии, полученной в частном случае.

Как следует из выражения (10.22), число n , называемое *главным квантовым числом*, определяет максимальное значение числа p :

$$p_{\max} = n = l_{\max} + 1.$$

Тогда имеем

$$l_{\max} = n - 1,$$

то есть при заданном значении главного квантового числа n *орбитальное квантовое число* l может принимать следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (10.24)$$

Собственная функция электрона, входящего в состав водородоподобного атома, как следует из (10.2), (10.13) и (10.22), определяется выражением

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

и зависит от квантовых чисел n , l и m_l как от параметров.

Например, при $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1$ функцию состояния представим формулой $\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi) = R_{2,1}(r)Y_1^{-1}(\theta, \varphi)$; при этом энергия электрона

в водородоподобной системе $E_2 = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{2^2}$; модуль его

орбитального момента импульса $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{1(1+1)} = \hbar\sqrt{2}$;

проекция орбитального момента импульса электрона на физически выделенное в пространстве направление $(\vec{L})_z = \hbar m_l = -1 \cdot \hbar = -\hbar$.

При заданном значении n (то есть при заданном уровне энергии E_n) квантовые числа l и m_l могут принимать разные значения (формулы (10.12) и (10.24)), чему соответствуют разные Ψ -функции. Явление соответствия одному энергетическому уровню нескольких разных состояний называют *вырождением*. Число g разных Ψ -функций, соответствующих данному энергетическому уровню, называют *степенью (или кратностью) вырождения (а также статистическим весом) уровня*.

Определим степень вырождения n -го энергетического уровня. При заданном значении орбитального квантового числа l имеем $2l + 1$ разных значений магнитного квантового числа m_l (смотри формулу (10.12)). Тогда количество различных Ψ -функций, соответствующих разным значениям l и m_l при заданном n (то есть степень вырождения n -го уровня) определяется следующим образом:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 .$$

Если учесть возможность двух разных значений проекции спинового момента электрона ($s_z = \pm(1/2)\hbar$), то степень вырождения n -го уровня увеличится вдвое:

$$g = 2n^2 .$$

Вероятность dW обнаружения в малом объёме dV электрона, находящегося в состоянии с заданными энергией (n), орбитальными механическим и магнитным моментами (l) и их проекциями на выделенное направление (m_l), определяется квадратом модуля волновой функции $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$:

$$dW_{nlm_l} = |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 dV .$$

С учётом (10.2) и (10.5) плотность этой вероятности имеет вид

$$w_{nlm_l} = \frac{dW_{nlm_l}}{dV} = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2 . \quad (10.25)$$

Проиллюстрируем полученные результаты графически. Сначала рассмотрим угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона в атоме:

$$w_{lm_l} = |Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2 . \quad (10.26)$$

Так как $|\Phi(\varphi)|^2 = \text{const}$, то это распределение плотности вероятности является аксиально симметричным. Графически его можно изобразить на плоскости (z, x), откладывая w_{lm_l} вдоль радиус-вектора в направлении угла θ . На рисунке 10.2 представлено угловое распределение плотности вероятности w_{lm_l} при $l = 0, 1, 2$.

Элементарная вероятность обнаружения электрона в тонком шаровом слое в пределах от r до $r + dr$ определится в результате интегрирования (10.25) по всей области изменения переменных θ и φ с учётом нормировки сферических функций $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ на единицу:

$$dW_{nl}(r) = 4\pi R_{nl}^2(r) r^2 dr .$$

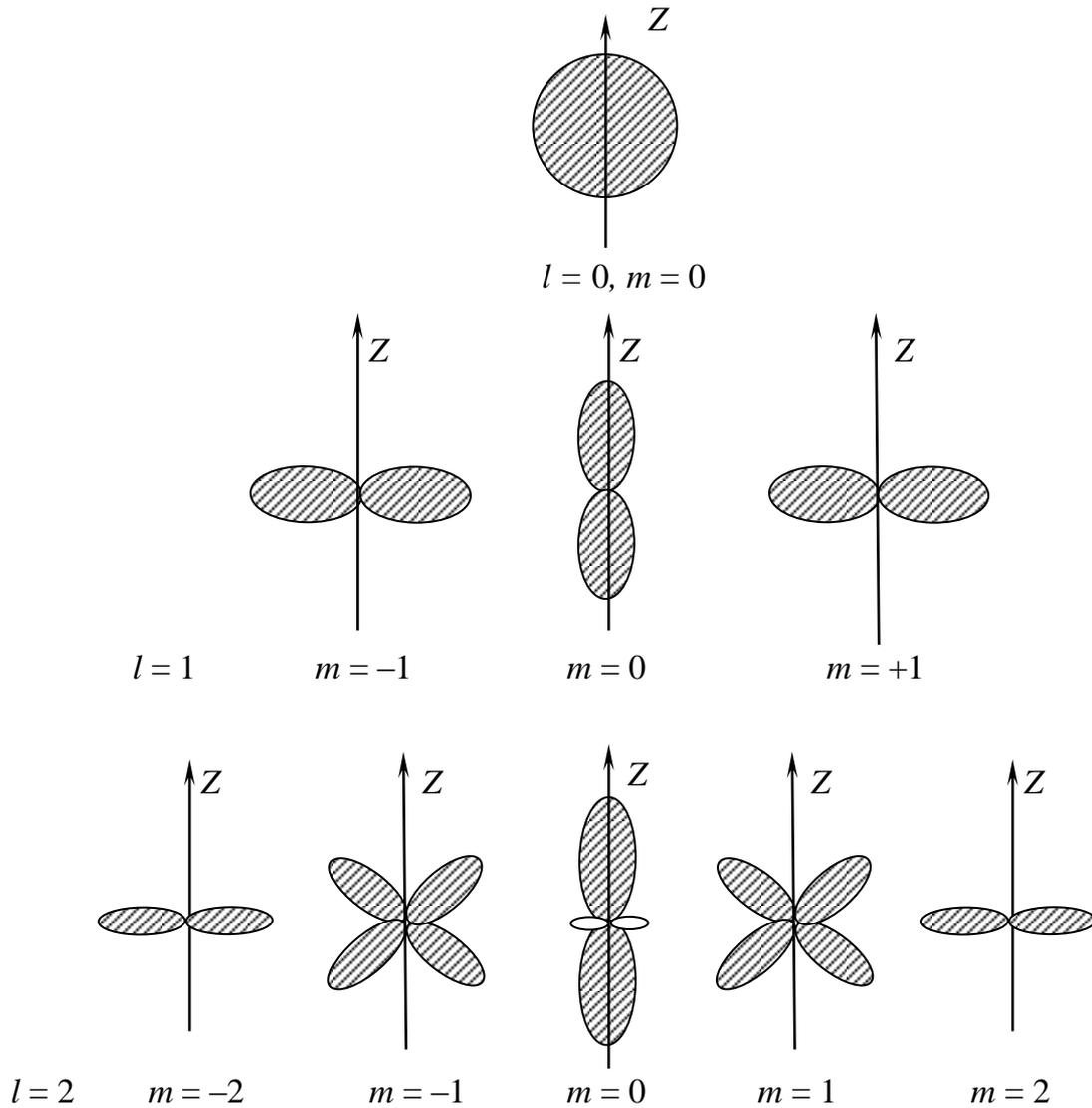


Рисунок 10.2 – Угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона в атоме

Соответственно, плотность этой вероятности

$$w_{nl}(r) = \frac{dW_n(r)}{dr} = 4\pi R_{nl}^2(r)r^2. \quad (10.27)$$

На рисунке 10.3 функция (10.27) представлена графически при $n = 1$ и $n = 2$.

В поведении кривых (10.27) наблюдаются следующие особенности:

1) площади под всеми кривыми, в соответствии с условием нормировки Ψ -функции, одинаковы и равны 1;

2) функции состояния и, следовательно, плотности вероятности при малых r изменяются как степенные (то есть $w_{nl} \sim (r/r_0)^{2(l+1)}$); при больших r – убывают экспоненциально ($w_{nl} \sim \exp[-2r/(nr_0)]$);

3) число узлов (точек, в которых $R_{nl}(r) = 0$) определяется радиальным квантовым числом $n_r = n - (l + 1)$. Обязательный узел в начале координат не учитывается;

4) расстояния r , при которых в состояниях с наибольшим возможным $l = n - 1$ функции (10.27) имеют максимум, совпадают с радиусами круговых орбит $r_n = n^2 r_0$, вычисляемых в теории Бора.

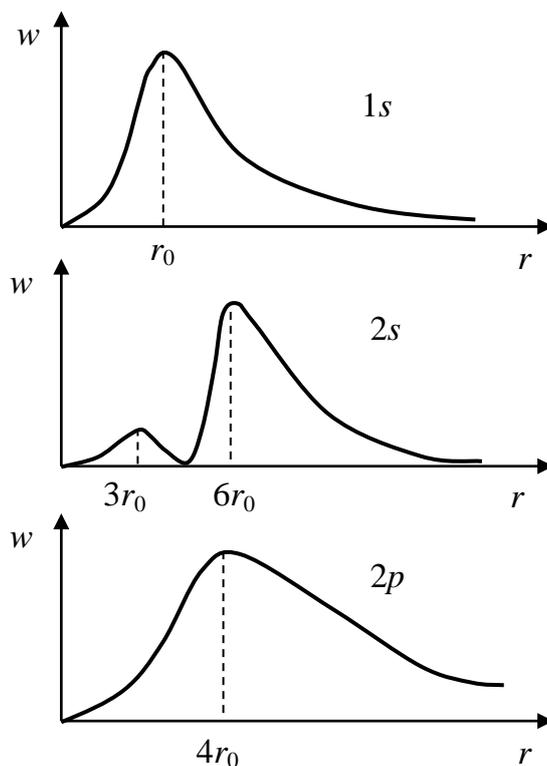


Рисунок 10.3 – Радиальное распределение плотности вероятности обнаружения электрона на расстоянии r от ядра

Таким образом, при квантовомеханическом описании движения электрона в водородоподобной атомной системе на основе знания Ψ -функции и постулатов квантовой механики можно определить динамические переменные электрона и вероятность его обнаружения в каждом из возможных состояний.

Сравнивая результаты, полученные при квантовомеханическом описании атома водорода, с информацией о состоянии электрона, доступной в теории Бора, заметим следующее:

- при любых значениях орбитального квантового числа l , возможных при заданном n , значения энергии, полученные при квантовомеханическом описании, совпадают с теми, которые определяются в соответствии с теорией Бора;

- только при $l = l_{\max} = n - 1$ среднее значение расстояния электрона

от ядра, определённое по законам квантовой механики, совпадает с радиусом орбиты электрона, соответствующим состоянию с заданным значением квантового числа n в теории Бора;

– в целом результаты, касающиеся характеристик возможных состояний электрона в рамках квантовомеханического описания, существенно отличаются от результатов, предсказанных на основе теории Бора.

Тема 11. Магнитные свойства атомов

[..\Презентации\Тема 11.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 7 Магнитный момент атома; атом в магнитном поле.pdf](#)

- 1 Опыты Штерна и Герлаха.
- 2 Спиновый момент электрона.
- 3 Спин-орбитальное взаимодействие и тонкая структура спектральных линий водородоподобных атомных систем.
- 4 Понятие о сверхтонкой структуре.

Теория магнитных явлений (известных ещё в древнем мире) была развита в рамках классической электродинамики в XIX веке. Однако глубокое понимание магнетизма было достигнуто только в XX веке в результате прогресса физики микроявлений и развития квантовой теории. Стало понятно, что магнетизм обусловлен наличием магнитных моментов у электронов и у атомного ядра. При этом магнитный момент ядра, как правило, значительно меньше магнитного момента электронов атома. Поэтому рассмотрим, прежде всего, магнитные свойства электронов.

Так как электроны обладают не только массой, но и зарядом, их движение в атоме характеризуется не только моментом импульса, но и магнитным моментом. При этом, как можно показать в классической теории, модуль дипольного магнитного момента $|\vec{\mu}|$, обусловленного движением заряженной частицы, прямо пропорционален модулю её момента импульса $|\vec{L}|$. Отношение модуля дипольного магнитного момента элементарной частицы (или системы элементарных частиц) к модулю её момента импульса равно по величине гиромагнитному отношению Γ (магнитомеханическому отношению)¹.

В рамках классической теории в нерелятивистском приближении для магнитного момента точечного заряда q , движущегося со скоростью \vec{v} , выполняется соотношение:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2} [\vec{r}\vec{v}] = \frac{q}{2m} [\vec{r}\vec{p}] = \Gamma \vec{L}, \quad (11.1)$$

¹ В СИ единицей измерения гиромагнитного отношения является $\text{с А кг}^{-1} = \text{с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$.

где m – масса частицы;
 q – её электрический заряд;
 \vec{p} – импульс;
 \vec{r} – радиус-вектор;
 \vec{L} – момент импульса.

Для электрона $q = -e$, $\vec{L} \equiv \vec{l}$ и

$$\Gamma = -\frac{e}{2m}, \quad (11.2)$$

следовательно, направления векторов $\vec{\mu}$ и \vec{l} противоположны друг другу.

Величину $\vec{\mu} = \Gamma \vec{l}$, характеризующую электрон, движущийся относительно ядра, называют *орбитальным магнитным моментом*.

Переход к квантовому описанию состояний электрона можно осуществить, вводя оператор магнитного момента $\hat{\mu}$ посредством соотношения, аналогичного (11.1):

$$\hat{\mu} = \Gamma \hat{l}, \quad (11.3)$$

где \hat{l} – оператор орбитального момента импульса электрона, а величина Γ определена в (11.2).

Так как операторы $\hat{\mu}$ и \hat{l} отличаются только постоянным множителем, магнитный момент и момент импульса квантуются по формально одинаковым правилам. В стационарном состоянии определённые значения одновременно могут иметь квадрат магнитного момента и одна из его проекций на координатные оси. Из формул (11.2), (11.3) для орбитального движения электрона с учётом правила квантования орбитального момента импульса $|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ и его проекции $l_z = m_l \hbar$ (формулы (6.15) и (6.12)) непосредственно вытекает:

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{e}{2m} |\vec{l}| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (11.4)$$

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} l_z = -\mu_B \cdot m_l. \quad (11.5)$$

Величину

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (11.6)$$

имеющую смысл *кванта магнитного момента*, называют *магнетоном Бора*.

Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано в 1921 году немецкими физиками О. Штерном и В. Герлахом в опытах, схема которых приведена на рисунке 11.1.

В сосуде с высоким вакуумом от источника *K* двигались атомы серебра, из которых посредством диафрагмы выделялся узкий пучок атомов, направленный вдоль оси *x* (рисунок 11.1). Атомы серебра проходили через сильно неоднородное магнитное поле, создаваемое между полюсами постоянного магнита *NS*, и попадали на стеклянную пластинку *P*. Участки поверхности пластинки, на которых осаждались атомы пучка, оказывались посеребрёнными и выявлялись оптическими методами.

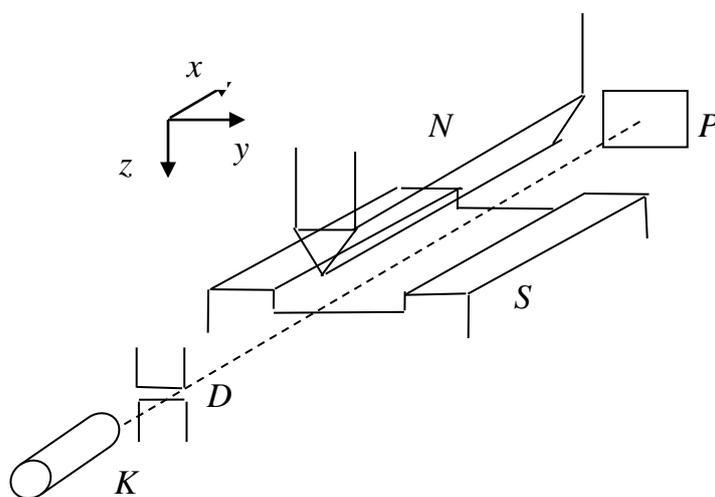


Рисунок 11.1 – Схема экспериментальной установки для опыта Штерна и Герлаха

Конфигурация магнитного поля была такова, что усреднённая по времени сила, с которой поле действовало на атомы, была направлена вдоль оси *z* и её модуль определялся следующим образом:

$$f_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (11.7)$$

где $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ – градиент индукции внешнего магнитного поля вдоль направления *z*.

В аналогичных опытах, произведённых с использованием пучка атомов водорода, результат воздействия магнитного поля на атомы регистрировали посредством фотопластинки. В отсутствие внешнего магнитного поля на пластинке-мишени наблюдался одиночный след атомного пучка. При включении магнитного поля на пластинке возникали

две полосы, что свидетельствовало о расщеплении атомного пучка.

При количественном анализе результатов опыта Штерна и Герлаха было установлено, что модуль *проекции магнитного момента* электрона на направление индукции магнитного поля *равен магнетону Бора*.

Дискретность картины расщепления не может быть объяснена на основе классической теории и является следствием квантования величины μ_z (формула (11.5)).

Рассмотрим для определённости результаты эксперимента с пучком атомов водорода. Анализ произведём на основе квантовых представлений о магнитных свойствах атомов.

Так как магнитный момент ядра атома пренебрежимо мал по сравнению с магнитным моментом электрона, магнитный момент атома водорода практически полностью обусловлен магнитным моментом его единственного электрона. Проекция орбитального магнитного момента электрона в заданном квантовом состоянии принимает столько различных значений, сколько и магнитное квантовое число m_l , а именно $(2l+1)$ значение, где l – орбитальное квантовое число электрона. Следовательно, число компонентов расщепления атомного пучка должно быть всегда *нечётным*. У атома водорода в основном состоянии $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$, поэтому его орбитальный магнитный момент и проекция этого момента равны нулю – следовательно, атомы водорода не должны отклоняться в магнитном поле, и пучок их – расщепляться.

Эти утверждения противоречат экспериментальным результатам: в неоднородном магнитном поле пучок атомов водорода расщеплялся на два компонента. Противоречили классическим представлениям и результаты опытов американского, немецкого и голландского физиков С. Барнета (1909), А. Эйнштейна и В. де Гааза (1915) соответственно, в которых при изучении магнитных свойств железа для гиромангнитного отношения было получено значение

$$\Gamma' = -\frac{e}{m}, \quad (11.8)$$

которое в два раза отличалось от ожидаемого значения (11.2).

В 1925 году при исследовании дублетной структуры спектральных линий щелочных металлов американские физики Дж. Ю. Уленбек и С. А. Гаудсмит выдвинули следующую гипотезу: *у электрона существует не только момент импульса (механический момент) и магнитный момент, связанные с его движением относительно ядра и названные орбитальными; электрон имеет также собственный*

момент импульса (собственный механический момент) \vec{s} , называемый спином, и спиновый магнитный момент $\vec{\mu}_s$.

В математический аппарат нерелятивистской квантовой механики спин был введен швейцарским физиком В. Паули. При этом описание спина носило феноменологический характер, и подчеркивалась невозможность наглядного истолкования этой величины.

В 1928 году английский физик П. Дирак показал, что спин электрона и его спиновые свойства (в том числе и гиромагнитное отношение для спина $\Gamma' = -e/m$) без дополнительных гипотез – «автоматически» – учитываются в его теории, основанной на релятивистском волновом уравнении². Таким образом, *спин электрона является квантово-релятивистским эффектом*, не требующим классического истолкования.

В опытах Штерна и Герлаха атомы водорода находились в s -состоянии ($l = 0$), то есть не обладали орбитальным магнитным моментом. Следовательно, сила, с которой на атомы действует внешнее магнитное поле, также была равна нулю, и пучок не должен был расщепляться. Однако в эксперименте наблюдалось расщепление пучка атомов на два компонента. Поэтому естественно предположить, что расщепление пучка обусловлено наличием у электрона спинового магнитного момента, который в указанных условиях и является полным магнитным моментом атома. Максимальное значение квантового числа, характеризующего проекцию спинового момента импульса, равно квантовому числу s , определяющему модуль спинового момента. Поэтому число возможных проекций спинового момента, и, следовательно, число компонентов расщепления пучка атомов равно $(2s+1)$, то есть можно записать: $2s+1=2$. Из этого следует, что *спиновое квантовое число s равно $1/2$* .

Правила квантования спинового момента и его проекции на выделенное направление по форме совпадают с правилами квантования орбитального момента импульса и его проекции (тема 6):

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2, \quad (11.9)$$

$$s_z = \hbar \cdot m_s, \quad m_s = \pm 1/2. \quad (11.10)$$

Оказалось, что гиромагнитное отношение для электрона в анализируемых опытах близко к удвоенному значению величины

² Уравнение Дирака – релятивистское дифференциальное уравнение для волновой функции частицы со спином $1/2$. Дифференциальное уравнение взаимодействующих частиц содержит дополнительные слагаемые, в которых учитывается их взаимодействие [42].

$\Gamma = -\frac{e}{2m}$, и – как следствие этого – что проекции магнитного момента μ_{sz} для атомов водорода

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B. \quad (11.11)$$

Следовательно, результаты опытов Штерна – Герлаха, Барнета и Эйнштейна – де Гааза соответствуют теории Дирака, если принять, что в этих опытах магнитные моменты были обусловлены спином электронов.

В общем случае одноэлектронный атом имеет орбитальный \vec{l} и спиновый \vec{s} механические моменты, которыми определяется полный механический момент

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}, \quad (11.12)$$

а также орбитальный $\vec{\mu}_l$, спиновый $\vec{\mu}_s$ и полный

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m}(\vec{l} + 2\vec{s}) \quad (11.13)$$

магнитные моменты (рисунок 11.2).

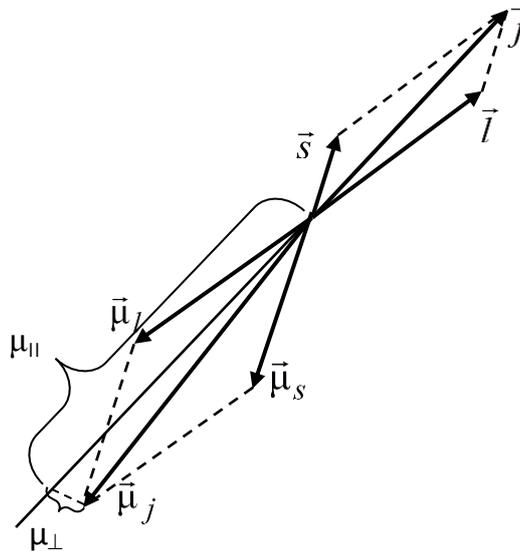


Рисунок 11.2 – Векторная модель одноэлектронного атома

Модуль полного механического момента квантован по правилу

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (11.14)$$

где j – внутреннее квантовое число, возможные значения которого

$$j = |l \pm s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|. \quad (11.15)$$

Так как значения гироманнитного отношения для орбитального и спинового движения электрона различны, то вектор $\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$ не лежит на одной прямой с вектором \vec{j} .

При описании состояний атома в качестве полного магнитного момента $\vec{\mu}_j$ принимают не вектор $\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$, а его составляющую, направленную противоположно вектору \vec{j} , так как в результате прецессии вектора $\vec{\mu}_j$ вокруг направления вектора \vec{j} именно составляющая $\vec{\mu}_{||}$ равна усреднённому по времени суммарному магнитному моменту (рисунок 11.2).

Учитывая спин электрона, можно объяснить экспериментально установленную *тонкую структуру* спектральных линий атомарного водорода, то есть наличие нескольких расположенных близко друг к другу спектральных линий вместо одной линии, соответствующей описанию водородоподобной системы – и в рамках теории Бора, и в рамках нерелятивистской квантовой механики. Принято говорить, что спектральная линия «расщеплена» на несколько компонентов.

Так как каждая спектральная линия – следствие перехода атомов между определенными уровнями энергии, расщепление спектральных линий обусловлено расщеплением *уровней энергии*. Причиной этого является какое-то взаимодействие, которое не было учтено ранее.

В уравнении Шрёдингера для водородоподобного атома (9.1) учитывалась потенциальная энергия $U(r) = -\gamma \frac{Ze^2}{r}$ электростатического взаимодействия электрона с ядром. В этом приближении полная энергия водородоподобного атома в стационарных состояниях зависит только от главного квантового числа n :

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (11.16)$$

Учёт других взаимодействий в атоме неизбежно обусловит изменение потенциальной энергии, и, как следствие, в выражении для

полной энергии появятся дополнительные слагаемые.

В теории Дирака были вычислены поправки к энергии, обусловленные:

– зависимостью энергии от взаимной ориентации спинового и орбитального моментов импульса (поправка на так называемое *спин-орбитальное взаимодействие*);

– релятивистским характером связи энергии и импульса.

Полученная в этой теории *формула тонкой структуры* (*формула Дирака*) имеет вид

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{nj} = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} - \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4}{2\hbar^2 n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (11.17)$$

где E_n – энергия, полученная в рамках нерелятивистской теории (формула (11.16));

ΔE_{nj} – дополнительная энергия, обусловленная указанными выше причинами.

Величину $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ называют *постоянной тонкой структуры*³.

Систему уровней, образующуюся при расщеплении уровней энергии (термов) атома, обусловленном главным образом спин-орбитальным взаимодействием, называют *тонкой структурой* (мультиплетным расщеплением) уровней энергии⁴.

Для лёгких атомов величина тонкого расщепления уровней энергии не превышает 10^{-5} эВ, а соответствующее расщепление спектральных линий – нескольких см^{-1} (в шкале волновых чисел). Расщепление уровней энергии сильно увеличивается при возрастании заряда ядра, и для тяжёлых атомов оно может достигать десятых долей электрон-вольта.

Из формулы (11.17) следует, что в рассматриваемой модели энергия атома, кроме главного квантового числа n , определяется и квантовым числом j , то есть в результате учёта спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов снимается вырождение уровней по квантовому числу j .

Для электрона, в соответствии с формулой (11.15), возможны значения $j = l + s$ и $j = |l - s|$, где $s = 1/2$ – спиновое квантовое число

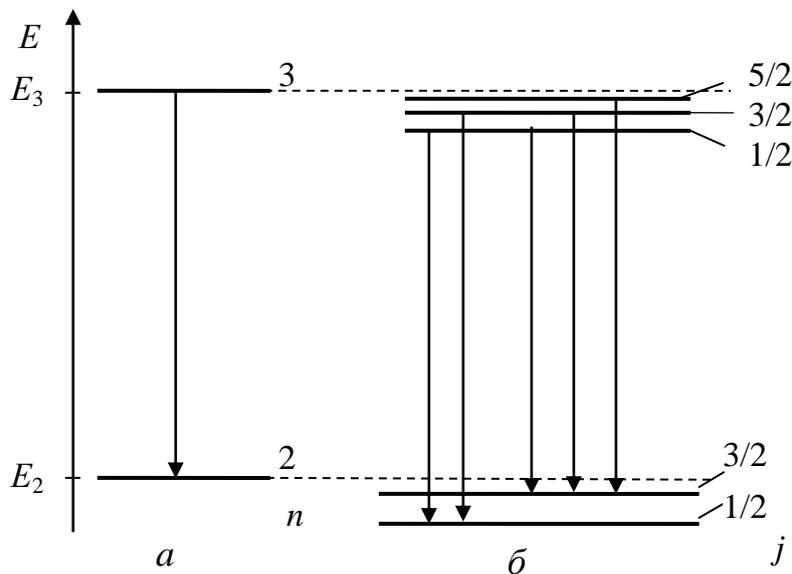
³ Постоянная тонкой структуры – безразмерная величина, характеризующая электромагнитное взаимодействие элементарных частиц. В квантовой электродинамике она является естественным параметром, характеризующим «силу» электромагнитного взаимодействия.

⁴ Тонкая структура уровней энергии характерна также для молекул и кристаллов.

электрона. При этом, как и в нерелятивистском приближении, значения орбитального квантового числа определяются следующим образом: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Снятие вырождения проявляется как расщепление энергетических уровней на подуровни, вследствие которого спектральные линии расщепляются на компоненты – формируется их тонкая структура.

Так как энергия водородоподобной системы, определяемая по формуле (11.17), явно не зависит от орбитального квантового числа l , пары уровней, имеющие одинаковые n и j , при $l = j \pm 1/2$ остаются вырожденными. Таким образом, тонкая структура уровня энергии водородоподобной системы представляет совокупность уровней, соответствующих разным значениям ΔE_{nj} при одинаковом значении E_n .

В качестве примера рассмотрим тонкую структуру головной линии серии Бальмера ($n = 3 \Rightarrow n = 2$). Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием и релятивистскими эффектами, то данному переходу в спектре соответствует одна спектральная линия с частотой $\nu = (E_3 - E_2) / h$ (рисунок 11.3а).



a – в отсутствие спин-орбитального взаимодействия;
 b – при наличии спин-орбитального взаимодействия

Рисунок 11.3 – Схема формирования тонкой структуры головной линии серии Бальмера

Для уровня E_2 возможны значения $l = 0, 1$, поэтому при учёте спин-орбитального взаимодействия он расщепляется на подуровни, которым

соответствуют значения j , равные $1/2, 3/2$.

Спин-орбитальное взаимодействие обуславливает расщепление уровня E_3 ($l=0, 1, 2$) на три компонента с $j=1/2, 3/2, 5/2$ (рисунок 11.3б). Уровню E_n соответствует n компонентов тонкой структуры. Разрешены *дипольные переходы* между теми уровнями тонкой структуры, для которых выполнены правила отбора по j :

$$\Delta j = 0, \pm 1.$$

На рисунке 11.3б переходы, удовлетворяющие этим правилам, показаны стрелками.

Таким образом, в результате спин-орбитального взаимодействия головная линия серии Бальмера расщепляется на пять компонентов, то есть в спектре атома проявляется тонкая структура линий.

Из формулы (11.17) следует, что при данном n «полная ширина тонкой структуры уровней», то есть разность энергий между уровнями $j_1 = n - 1/2$ и $j_2 = 1/2$

$$D = \Delta E_{nj_1} - \Delta E_{nj_2} = \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4 (n-1)}{2\hbar^2 n^4}.$$

В выражении энергетического интервала между отдельными компонентами тонкой структуры содержится множитель $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$, поэтому относительное расщепление $\Delta E_{n,j} / E_{n,j}$ составляет величину порядка $5 \cdot 10^{-4}$. При $n=2$ разность энергий атома водорода в состояниях $2p_{3/2}$ и $2s_{1/2}$ равна $\alpha^2 / 32$ ($\approx 0,365 \text{ см}^{-1}$). Абсолютная величина энергетического интервала между компонентами тонкой структуры уровней при увеличении главного квантового числа быстро уменьшается. Поэтому расщепление спектральных линий, соответствующих переходам между состояниями с разными значениями n , обусловлено в основном расщеплением уровней, которым соответствует меньшее значение n .

В многочисленных экспериментальных исследованиях, произведённых с применением оптических методов, подтверждены выводы теории Дирака о тонкой структуре энергетических уровней атома водорода. В некоторых экспериментах наблюдалось небольшое расщепление уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, но это расщепление было сравнимым по величине с погрешностью измерений ($\sim 10^{-6}$ по отношению к энергии перехода). С применением радиочастотной техники точность измерения малых энергетических интервалов удалось повысить на 3–4 порядка. В связи с этим в 1947 году американским физикам Э. Лэмбу и Р. Ризерфорду

удалось с достоверностью установить, что уровень $2s_{1/2}$ расположен выше уровня $2p_{1/2}$ на $\approx 10\%$ от величины D тонкого расщепления p -уровня. Объяснение относительного смещения уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, названного *лэмбовским смещением* (или *лэмбовским сдвигом*), было дано в квантовой электродинамике. Оказалось, что это расщепление в основном обусловлено взаимодействием магнитного момента атома с магнитным полем электромагнитного излучения, испускаемого атомом. Небольшие дополнительные поправки обусловлены конечными размерами и внутренней структурой ядра. При учёте всех этих эффектов достигается более точное теоретическое описание экспериментальных результатов.

Ядро атома также обладает магнитным моментом. Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра обуславливает расщепление энергетических уровней атома, вырожденных по проекции полного момента атома. Так как ядерный магнитный момент приблизительно в тысячу раз меньше орбитального магнитного момента электрона, то расщепление уровней, обусловленное магнитным моментом ядра, приблизительно в 10^3 раз меньше расщепления, вызываемого спин-орбитальным взаимодействием (тонкая структура). В связи с этим расщепление уровней энергии, обусловленное магнитным моментом ядра, называют *сверхтонким расщеплением*. На экспериментальных исследованиях *сверхтонкой структуры спектров* основаны методы измерения спиновых и магнитных моментов ядер.

Заметим в заключение, что квантовомеханическое описание водородоподобных атомов стало базовым при изучении атомных систем, в состав которых входит более одного электрона.

Раздел 4. Строение и спектры многоэлектронных атомов

Тема 12. Классификация состояний электронов в сложном атоме в одноэлектронном приближении

[..\Презентации\Тема 12.pdf](#)

[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 5 Электронное строение сложных атомов.pdf](#)

- 1 Характеристика состояний электрона в атоме посредством квантовых чисел.
- 2 Электронные оболочки, электронные слои атома.
- 3 Принцип Паули и заполнение электронных оболочек и слоёв.
- 4 Периодическая система элементов.
- 5 Нормальные и возбуждённые электронные конфигурации атома.

В теме 10 для стационарных состояний электрона в одноэлектронном атоме были найдены волновые функции $\Psi = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, параметрически зависящие от трёх квантовых чисел n, l, m_l . При описании состояния электрона в атоме с учётом спиновых свойств к этим квантовым числам необходимо добавить число m_s , характеризующее проекцию спинового момента импульса, а к аргументам волновой функции – спиновую переменную σ .

Таким образом, в квантовой механике состояние движения электрона в поле ядра характеризуется четырьмя квантовыми числами: *главным* ($n = 1, 2, 3, \dots$), *орбитальным* ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$), *магнитным* ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) и *магнитным спиновым* ($m_s = \pm 1/2$), а функция, полностью описывающая стационарные состояния электрона в атоме, имеет вид $\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$. Такую волновую функцию называют *атомной спин-орбиталью* (а функцию $\Psi = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ – *атомной орбиталью*).

Совокупность атомных спин-орбиталей (квантовых состояний), соответствующих определённому значению главного квантового числа n , образует так называемый *электронный слой*, который обозначают

прописной буквой латинского алфавита (начиная с *K*) или цифрой (таблица 12.1).

Таблица 12.1 – Обозначение электронных слоёв атома

Главное квантовое число, n	1	2	3	4	5	...
Обозначение слоя	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	...

Совокупность атомных спин-орбиталей, соответствующих определённым значениям главного n и орбитального l квантовых чисел, называют *электронной оболочкой*. Обозначения оболочек приведены в таблице 12.2.

Таблица 12.2 – Обозначения электронных оболочек атома

Орбитальное квантовое число, l	0	1	2	3	4	...
Обозначение оболочки	<i>ns</i>	<i>np</i>	<i>nd</i>	<i>nf</i>	<i>ng</i>	...

Обозначения *s*-, *p*-, *d*- и *f*-оболочек сложились исторически и соответствуют первым литерам в словах sharp – резкая, principal – главная, diffuse – диффузная, fundamental – фундаментальная, обозначающих названия серий в оптических спектрах атомов щелочных металлов, которые будут рассмотрены в теме 14. Обозначения последующих оболочек (*g*, *h*, *i*, *k*,...) соответствуют латинскому алфавиту, при этом буква *j* не используется.

Определим количество возможных состояний при заданных значениях квантовых чисел n и l .

Количество разных значений числа m_l при заданном значении l составляет $2l + 1$ (l положительных, l отрицательных и одно равное нулю). Так как при каждом значении m_l возможны два значения m_s , то число квантовых состояний удваивается. Следовательно, число N_l состояний, формирующих электронную оболочку с заданными значениями n и l , можно определить по формуле

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (12.1)$$

Рассуждая аналогично, можно определить количество квантовых состояний N_n , формирующих электронный слой:

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2. \quad (12.2)$$

В теме 9 на примере водородоподобного атома показано, что

в отсутствие внешних электрического и магнитного полей в нерелятивистском приближении энергия электрона в одноэлектронном атоме зависит только от главного квантового числа n . Это означает, что при заданном значении числа n атому соответствует определённое значение энергии (n -й энергетический уровень), одинаковое в каждом из $g_n = 2n^2$ квантовых состояний (атомных спин-орбиталей). Такой энергетический уровень называют *вырожденным*, а g_n – *кратностью вырождения n -го уровня*.

При рассмотрении многоэлектронного атома воспользуемся одноэлектронным приближением¹, в соответствии с которым каждый электрон движется в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. В общем случае эффективное поле можно представить в виде:

$$U_{\text{эфф}} = U_{\text{сф}} + U'_{\text{эл}} + U_{\text{маг}}, \quad (12.3)$$

где $U_{\text{сф}}$ – сферически симметричная составляющая потенциальной энергии электростатического взаимодействия электрона с ядром и остальными электронами;

$U'_{\text{эл}}$ – нецентральная часть потенциальной энергии электростатического взаимодействия электронов между собой;

$U_{\text{маг}}$ – потенциальная энергия магнитного взаимодействия в атоме, в котором учитывают спин-орбитальное взаимодействие электрона, а также взаимодействие моментов данного электрона с моментами других электронов и ядра.

В основу систематики одночастичных состояний электронов в атоме положено приближение центрального поля, поэтому составляющими $U'_{\text{эл}}$ и $U_{\text{маг}}$ в (12.3) следует пренебречь. В этом приближении остаётся правомочным описание состояний каждого электрона в атоме с использованием квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

На основе спектральных исследований был сделан вывод о том, что в многоэлектронных атомах энергия каждого из электронов зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , то есть происходит снятие вырождения по l . Этот

¹ Одноэлектронное приближение – приближённый метод нахождения волновых функций и спектра энергий квантовой системы со многими электронами. В основе одноэлектронного приближения лежит предположение, что квантовую систему можно описать как систему отдельных электронов, движущихся в усреднённом потенциальном поле, учитывая взаимодействие их как с ядрами атомов, так и с другими электронами.

факт объясняется тем, что распределения плотности вероятности электронов («электронные облака») при различных значениях l отличаются по форме и проникают к ядру в разной степени. На энергии электрона в кулоновском поле это не сказывается, что является специфическим свойством такого поля. Однако при наличии других электронов (то есть в многоэлектронном атоме) каждый электрон движется в поле, которое не является кулоновским, но приближённо его можно считать сферически симметричным. В таком поле вырождение по l снимается, так как разным по форме электронным облакам при одинаковом значении n соответствует разная энергия.

Таким образом, *снятие вырождения по квантовому числу l в многоэлектронных атомах является следствием взаимодействия между электронами.*

При рассмотрении электронной структуры сложного (многоэлектронного) атома важнейшим является вопрос о порядке следования значений энергии электрона при увеличении чисел n и l . В расположении уровней энергии проявляются следующие закономерности:

– при заданном значении l энергия увеличивается с ростом n (как у водорода);

– при заданном значении n энергия увеличивается с ростом l (в отличие от водорода);

– влияние l на энергию электрона, как правило, слабее влияния n ;

– влияние l значительно слабее влияния n для высоковозбужденных состояний и для электронов, находящихся близко к ядру в атомах с бóльшим Z ;

– влияние l на энергию электрона сравнимо с влиянием n для основного и близких к нему возбуждённых состояний внешних электронов любого (кроме водорода) атома.

Электроны, содержащиеся в каждом атоме, распределены по спин-орбиталям (одноэлектронным квантовым состояниям) в соответствии с **принципом Паули**: *в каждом квантовом состоянии (на спин-орбитали) не может быть более одного электрона.*

Согласно указанному принципу в электронной оболочке с заданными значениями n и l может находиться не более $2(2l+1)$ электронов, а в слое с заданным n – не более $2n^2$ электронов.

Порядок следования одноэлектронных энергий в *данном* атоме необходимо отличать от порядка присоединения электронов при

переходе от атома с атомным номером² Z к атому, атомный номер которого $Z + 1$. Именно этот порядок непосредственно связан с периодичностью физико-химических свойств элементов, отражённой в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, которую можно обосновать, рассматривая электронное строение атомов.

Атомы химических элементов, включённых в одну группу, имеют схожее строение внешних электронных оболочек. В каждом периоде атомы располагаются в порядке возрастания атомного номера Z . Свойства атомов при переходе от элемента к элементу в пределах периода систематически изменяются (смотри периодическую таблицу элементов).

Значение энергии атомной системы, получаемой при дополнении электронной оболочки каждым последующим электроном, должно быть минимальным среди значений энергии, которые соответствуют всем возможным для неё вариантам распределения электронов по слоям и оболочкам.

Это утверждение относится к определению *основных (нормальных) состояний* атомов, то есть состояний, в которых энергия атома минимальна.

При рассмотрении порядка заполнения оболочек электронами при последовательном увеличении атомного номера Z полезно знать эмпирическое правило, предложенное в 1936 году немецким физиком Э. Маделунгом и заново сформулированное в 1951 году советским учёным В. М. Клечковским.

В соответствии с ***правилом Маделунга – Клечковского*** при переходе от атома с атомным номером Z к атому с атомным номером $Z + 1$ заполнение внешних оболочек электронами происходит в порядке возрастания суммы $n + l$, при этом состояния с одинаковым значением этой суммы заполняются, как правило, в порядке возрастания n .

Данное правило в основном соответствует принципу минимальности энергии атомной системы и реальному порядку расположения элементов в периодической системе элементов (таблица 12.3). Однако в отдельных случаях имеют место отступления от такого порядка заполнения электронных оболочек. Например, при переходе от атома никеля ($Z = 28$) к атому меди ($Z = 29$) $3d$ -оболочка полностью заполнена

² Атомный номер Z (другие трактовки символа Z : зарядовое число атомного ядра, атомное число, порядковый номер химического элемента в периодической системе элементов) – количество протонов в атомном ядре.

электронами, а $4s$ -оболочка остается недостроенной.

В таблице 12.3 видно, что в пределах от $1s$ - до $3p$ -состояния оболочки заполняются в порядке увеличения n , а затем эта последовательность заполнения оболочек нарушается: состояние $4s$ оказывается энергетически более выгодным, чем состояние $3d$. Аналогично взаимное расположение любых ns - и $(n-1)d$ -состояний.

Таблица 12.3 – Порядок заполнения электронных оболочек при увеличении порядкового номера элемента в периодической системе элементов

nl	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$...
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	...
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	...
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	...

Каждый период в периодической системе элементов начинается с элемента, в атоме которого в недостроенной оболочке содержится один электрон, и заканчивается элементом, в атоме которого все электронные оболочки полностью заполнены.

Таким образом, заполнение электронных оболочек в атомах при последовательном переходе от элемента к элементу в периодической системе элементов происходит в соответствии с *принципом Паули* и *принципом минимальности энергии* атомной системы.

Электронная структура атома может быть компактно представлена в виде символической записи, называемой *электронной конфигурацией*. Записывая электронную конфигурацию, электронные оболочки располагают в порядке возрастания их энергии, а число электронов в них указывают в верхнем индексе справа от символа оболочки. Например, электронная конфигурация атома натрия ($Z = 11$) в нормальном состоянии имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Электроны полностью заполненных внутренних оболочек ($1s^2 2s^2 2p^6$ – для атома натрия) совместно с ядром образуют остов, в поле которого движется внешний ($3s^1$) электрон. Электроны внешних оболочек называют *валентными* или *оптическими*, так как именно их состояниями определяются и химические свойства, и структура *оптических* спектров атомов.

При поглощении энергии извне (например, энергии внешнего электромагнитного излучения) атом переходит в состояние с большей энергией (в возбужденное состояние). На структурном уровне это означает, что один или несколько оптических электронов переходят

в более высокоэнергетическое состояние. Образовавшаяся при этом электронная структура атома описывается электронной конфигурацией возбуждённого состояния. Например, если в результате возбуждения оптический электрон в атоме натрия перешёл из $3s$ - в $4p$ -состояние, то электронная конфигурация возбужденного состояния натрия примет вид $1s^2 2s^2 2p^6 4p^1$.

Тема 13. Характеристика состояний многоэлектронного атома как целого

[..\Презентации\Тема 13.pdf](#)

[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 5 Электронное строение сложных атомов.pdf](#)

- 1 Векторные модели сложения моментов и типы связи.
- 2 Спектроскопические обозначения состояний сложного атома.
- 3 Термы атомов, правила Хунда.

При рассмотрении широкого круга вопросов атомной физики (к ним относятся и структура атомных спектров) большое значение имеет определение состояний многоэлектронного атома как целого. В теме 12 введено понятие об электронной конфигурации атома. Зная её, можно качественно охарактеризовать структуру и свойства атома и оценить значение его энергии. Однако в результате анализа экспериментальных данных установлено, что этой электронной конфигурации соответствует, как правило, несколько разных уровней энергии. Следовательно, информации, содержащейся в электронной конфигурации, недостаточно для объяснения физических, в частности спектроскопических, свойств атома и необходим учёт других параметров, характеризующих состояние *электронов атома как единой системы*. Такими характерными величинами являются суммарные моменты импульса атома и соответствующие им квантовые числа. Приведём правила определения этих величин.

Суммарный орбитальный момент импульса атома равен векторной сумме орбитальных моментов импульса всех содержащихся в нём электронов:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i,$$

где \vec{l}_i – орбитальный момент импульса i -го электрона.

Правило квантования $|\vec{L}|^2$ имеет вид (смотри тему 6):

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1).$$

Здесь L – орбитальное квантовое число атома. Квантовые состояния

с определённым значением $|\vec{L}|^2$, характеризующиеся квантовым числом L , обозначают прописными буквами латинского алфавита (таблица 13.1).

Проекция L_z суммарного орбитального момента импульса на ось OZ определяется в соответствии с формулой

$$L_z = \hbar m_L,$$

где m_L – магнитное квантовое число атома, которое при заданном орбитальном квантовом числе L может иметь следующие значения:

$$m_L = L, L-1, L-2, \dots, -L+1, -L \quad (13.1)$$

(всего $2L+1$ значений).

Таблица 13.1 – Обозначение состояний атома в зависимости от значения орбитального квантового числа L

Значение орбитального квантового числа L	0	1	2	3	4	...
Обозначение состояния	S	P	D	F	G	...

Суммарный спиновый момент импульса атома и квадрат его модуля определяются соответственно по формулам:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

$$|\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1).$$

Спиновое квантовое число атома S принимает или целые (для атомов с чётным числом электронов), или полуцелые (в случае нечётного числа электронов в атоме) значения.

Проекция S_z спинового момента импульса атома

$$S_z = \hbar m_S$$

выражается через спиновое магнитное квантовое число атома m_S , которое принимает значения

$$m_S = S, S-1, S-2, \dots, -S. \quad (13.2)$$

(всего $2S+1$ значений).

Полный электронный момент импульса атома \vec{J} равен векторной сумме орбитального и спинового моментов импульса:

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

а квадрат его модуля квантован по правилу

$$|\vec{J}|^2 = \hbar^2 J(J+1).$$

При этом возможные значения квантового числа J определяются следующим образом:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|.$$

Проекция J_z полного момента атома на выделенное направление определяется в соответствии с формулой

$$J_z = \hbar m_J,$$

где квантовое число m_J принимает $2J + 1$ значений:

$$m_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J + 1, -J.$$

Наряду с характеристиками атома в целом могут использоваться и характеристики отдельного электрона. В частности, для i -го электрона полный момент импульса

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i,$$

а квадрат его модуля $|\vec{j}_i|^2 = \hbar^2 j_i(j_i + 1)$; при этом внутреннее квантовое число j_i может принимать значения $j_i = |l_i \pm s_i| = |l_i \pm 1/2|$.

Важным для понимания строения атома является то, что, кроме электронной конфигурации, энергия многоэлектронного атома в стационарном состоянии определяется также значением полного момента атома $|\vec{J}|$ и значениями других моментов, получаемых из \vec{l}_i и \vec{s}_i посредством их геометрического сложения. Чтобы векторная модель атома была близка к реальной, при сложении векторов \vec{l}_i и \vec{s}_i необходимо учитывать взаимодействие электронов более детально, чем в приближении сферически симметричного поля, в рамках которого каждой конфигурации соответствует только один уровень.

Как было показано при изложении темы 11, орбитальное и спиновое движение электрона, характеризующееся соответственно магнитным орбитальным и магнитным спиновым моментами, обуславливает возникновение магнитных полей. В сложном атоме необходимо учитывать магнитное взаимодействие, влияющее на значения полного магнитного момента, а также энергии атома. Не менее важно учитывать

то обстоятельство, что взаимная ориентация спиновых и орбитальных моментов оказывает влияние также на пространственную локализацию электронов, а поэтому и на энергию их электростатического взаимодействия. Мы разъясним это на примере атома гелия при изложении темы 16. Так как момент импульса и соответствующий ему магнитный момент связаны между собой (смотри тему 11), представляется возможным производить учёт указанных взаимодействий при суммировании моментов импульса электронов.

В дополнение к взаимодействию, учтённому в одноэлектронном приближении, в сложных атомах учитывают два вида взаимодействия (см. формулу (12.3)):

- электростатическое взаимодействие электронов, которому соответствует потенциальная энергия $U'_{\text{эл}}$;
- спин-орбитальное взаимодействие, которому соответствует потенциальная энергия $U_{\text{маг}}$.

При учёте влияния указанных взаимодействий на расположение уровней энергии атома необходимо в первую очередь принять во внимание более существенное из них, а затем – менее существенное. В зависимости от того, какое из двух указанных взаимодействий является превалирующим, выделяют две алгоритмические схемы нахождения полного момента импульса атома, иначе говоря, – два типа связи электронов в атоме, так называемые $\vec{L} - \vec{S}$ - и $\vec{j} - \vec{j}$ -связи.

Связь $\vec{L} - \vec{S}$ (или нормальная, или связь Рассела – Саундерса) имеет место, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно слабее электростатического взаимодействия, то есть при $U'_{\text{эл}} \gg U_{\text{маг}}$. Такая ситуация имеет место для атомов начала и середины периодической системы элементов. Если полностью пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то модули суммарного орбитального момента импульса атома \vec{L} , суммарного спинового момента импульса атома \vec{S} и проекции L_z и S_z этих векторов на физически выделенное направление – инвариантные величины, и состояние атома (при заданной электронной конфигурации) характеризуется четырьмя квантовыми числами: L, S, m_L, m_S .

Совокупность состояний атома, соответствующих определенной электронной конфигурации и заданным значениям L и S , называют *атомным термом*.

Учитывая (13.1) и (13.2), видим, что данному терму соответствует $(2L+1)(2S+1)$ квантовых состояний. Если спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало, терму сопоставляется один

$(2L+1)(2S+1)$ -кратно вырожденный энергетический уровень.

При $\vec{L}-\vec{S}$ -связи во вторую очередь учитывается спин-орбитальное взаимодействие, обуславливающее частичное снятие этого вырождения. Вследствие этого одному терму соответствует (в общем случае) несколько уровней энергии. Добавки к энергии, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, зависят от взаимной ориентации векторов \vec{L} и \vec{S} и, следовательно, от квантового числа J .

Таким образом, при $\vec{L}-\vec{S}$ -связи для характеристики энергетического уровня атома (в отсутствие внешних полей) достаточно указать электронную конфигурацию и значения трёх квантовых чисел: L, S, J .

В спектроскопии была развита и в атомной физике стала общепринятой схема обозначения состояний атома в виде прописной буквы, характеризующей квантовое число L , которая дополняется:

- слева верхним индексом $2S+1$ (это число называют *мультиплетностью*);
- справа нижним индексом – квантовым числом J .

Например, обозначение 2D относится к терму (называемому также *мультиплетом*) с $L=2, S=1/2$, а символ ${}^2D_{3/2}$ – к одному из компонентов этого терма, для которого $L=2, S=1/2, J=3/2$.

Общий алгоритм определения состояний атома при $\vec{L}-\vec{S}$ -связи представляется следующими тремя соотношениями:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (13.3)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad (13.4)$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (13.5)$$

Реализовать данный алгоритм существенно проще, если учесть, что суммарный орбитальный, а также суммарный спиновый моменты импульса полностью заполненной оболочки атома равны нулю, и такой оболочке соответствуют одинаковые, равные нулю, квантовые числа: $L=S=J=0$. Поэтому оболочки $ns^2, np^6, nd^{10}, \dots$ не вносят вклада в моменты импульса атома: ни в орбитальный, ни в спиновый, ни в полный. Данное утверждение вытекает из правил квантования моментов импульса и принципа Паули. Чтобы убедиться в этом, проследим за заполнением нескольких ns - и np -оболочек (таблица 13.2).

Таким образом, имеющимся, например, в $2p$ -оболочке шести

состояниям соответствуют $m_l = 0, \pm 1$, $m_s = 1/2$ и $m_l = 0, \pm 1$, $m_s = -1/2$. Легко вычислить, что $m_L = \sum_{i=1}^6 m_{li} = 0$ и $m_S = \sum_{i=1}^6 m_{si} = 0$.

Поэтому для полностью заполненной p -оболочки $L = 0$, $S = 0$ и $J = 0$. Аналогичным образом можно убедиться в том, что равны нулю орбитальный, спиновый и полный момент импульса системы электронов, полностью заполняющих любую другую оболочку.

Таблица 13.2 – Квантовые числа атомных спин-орбиталей, формирующих s - и p -оболочки

Обозначение оболочки nl	Значения квантовых чисел			
	n	l	m_l	m_s
1s	1	0	0	1/2
			0	-1/2
2s	2	0	0	1/2
			0	-1/2
2p	2	1	0, ± 1	1/2
			0, ± 1	-1/2
3s	3	0	0	1/2
			0	-1/2
3p	3	1	0, ± 1	1/2
			0, ± 1	-1/2

Используя изложенные выше общие положения, рассмотрим процедуру определения термов на примере атома углерода ($Z = 6$), электронная конфигурация которого в основном состоянии имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^2$. Для решения данной задачи необходимо определить возможные для этой конфигурации значения квантовых чисел L , S и J .

Учтём, что суммарные моменты полностью заполненных оболочек равны нулю. Тогда в качестве электронов, определяющих термы атома углерода, достаточно рассматривать два $2p$ -электрона, для которых $l_1 = l_2 = 1$; $m_{l_1} = 1, 0, -1$; $m_{l_2} = 1, 0, -1$; $m_{s_1} = \pm 1/2$; $m_{s_2} = \pm 1/2$.

Для оболочки, содержащей два электрона, в соответствии с (13.3), (13.4)

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2; \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2.$$

При этом возможные значения квантового числа L лежат в пределах от $L_{\min} = |l_1 - l_2|$ до $L_{\max} = l_1 + l_2$, и соседние значения в этом

ряду отличаются на единицу:

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \dots, \quad |l_1 - l_2|. \quad (13.6)$$

Аналогично составляется ряд значений спинового квантового числа S :

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \quad s_1 + s_2 - 2, \dots, \quad |s_1 - s_2|. \quad (13.7)$$

Из соотношений (13.6) и (13.7) получаем возможные значения орбитального и спинового квантовых чисел атома: $L = 2, 1, 0$; $S = 1, 0$. При этом необходимо исключить из рассмотрения те комбинации квантовых чисел L и S , которые запрещены принципом Паули. Для выяснения того, какие именно комбинации L и S разрешены, а какие запрещены, проанализируем таблицу 13.3, содержащую информацию о квантовых числах $m_L = \sum_{i=1}^N m_{li}$ и $m_S = \sum_{i=1}^N m_{si}$, указанных соответственно

в левом нижнем и правом верхнем углах ячеек и характеризующих возможные значения проекций орбитального момента L_z и спинового момента S_z электронов, частично заполняющих рассматриваемую оболочку.

Таблица 13.3 – Схема для определения возможных состояний основной конфигурации атома углерода

$(m_l)_1$	$(m_s)_1$	$(m_l)_2$	1	1	0	0	-1	-1
		$(m_s)_2$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	a	///// /////					
1	-1/2	б	0 ///// 2 ///// 0					
0	1/2	в	1 ///// 1 ///// 1	0 ///// 1 ///// 1				
0	-1/2	г	0 ///// 1 ///// 1	-1 ///// 1 ///// 1	0 ///// 0 ///// 0			
-1	1/2	д	1 ///// 0 ///// 0	0 ///// 0 ///// 0	1 ///// -1 ///// -1	0 ///// -1 ///// -1		
-1	-1/2		0 ///// 0 ///// 0	-1 ///// 0 ///// 0	0 ///// -1 ///// -1	-1 ///// -1 ///// -2	0 ///// 0 ///// 0	///// /////
			д	г	в	б	а	

Заштрихованные ячейки в таблице соответствуют состояниям, в которых все четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s у обоих

$2p$ -электронов совпадают: $n_1 = n_2 = 2$, $l_1 = l_2 = 1$, $(m_l)_1 = (m_l)_2$, $(m_s)_1 = (m_s)_2$. Эти состояния запрещены принципом Паули. Ячейки, расположенные ниже заштрихованной диагонали, соответствуют набору всех разрешённых состояний конфигурации np^2 .

Теперь выберем сначала те разрешённые состояния, которые соответствуют наибольшему значению L из имеющихся в таблице 13.3. Ясно, что оно совпадает с $|m_L|_{\max}$. В рассматриваемом примере $|m_L|_{\max} = 2$; поэтому наибольшее значение $L = 2$. Существенно, что в ячейках с $|m_L|_{\max} = 2$ встречается только одно значение проекции спина: $m_S = 0$. Следовательно, имеется терм, характеризуемый квантовыми числами $L = 2$, $S = 0$. Выпишем все $2L + 1 = 5$ сочетаний квантовых чисел m_L и m_S , которые сопоставляют состояниям, соответствующим этому терму:

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 2, 1, 0, -1, -2; \\ m_S = 0. \end{array}$$

В таблице 13.3 они расположены на диагонали aa . Так как $\kappa = 2S + 1 = 1$, полученный терм является *синглетным* и обозначается символом 1D .

Теперь из ячеек, сопоставляемых состояниям, не принадлежащим терму 1D , выберем те, которые соответствуют наибольшему значению L (из оставшихся состояний). Для них $|m_L|_{\max} = 1$. Это значение $|m_L|_{\max}$ встречается в сочетании с $|m_S|_{\max} = 1$. Следовательно, конфигурации np^2 соответствует и терм с $L = 1$, $S = 1$ (триплетный терм 3P), которому сопоставляются $(2L + 1)(2S + 1) = 9$ состояний (ячейки, расположенные в таблице 13.3 на диагоналях bb , vv , gg):

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 1, 1, 1; 0, 0, 0; -1, -1, -1; \\ m_S = 1, 0, -1; 1, 0, -1; 1, 0, -1. \end{array}$$

Осталось ещё одно состояние – соответствующее ячейке dd в таблице 13.3. Для него

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 0; \\ m_S = 0. \end{array}$$

Соответствующий ему синглетный ($\kappa = 1$) терм обозначают 1S .

Итак, конфигурации np^2 принадлежат три терма: 1S , 1D , 3P .

Для тех термов, мультиплетность которых отлична от единицы, возмущающее спин-орбитальное взаимодействие обуславливает снятие вырождения по J . Определим возможные значения J (и следовательно, – число уровней в отсутствие внешних полей) для триплетного терма 3P . Так как в соответствии с общим правилом возможны состояния с $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, то в рассматриваемом случае $J = 2, 1, 0$.

Таким образом, триплетный терм вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на три компонента, которым соответствуют спектроскопические обозначения ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ и различные значения энергии (разные уровни).

Для синглетных термов ($S = 0$) значение J совпадает со значением числа L ; поэтому каждому такому терму в отсутствие внешних полей соответствует один уровень энергии. Спектроскопические обозначения этих уровней имеют вид ${}^1D_2, {}^1S_0$.

Чтобы построить схему энергетических уровней атома, необходимо возможные состояния расположить в порядке возрастания энергии. При этом основное состояние можно найти в соответствии с эмпирическими *правилами Хунда*: энергия уровня E_{LSJ} будет наименьшей (среди уровней, принадлежащих данной электронной конфигурации), если:

- 1) квантовое число S максимально;
- 2) при этом S значение квантового числа L – максимальное возможное;
- 3) для терма с этими значениями S и L квантовое число $J = |L - S|$ – при заполнении электронами не более половины оболочки; $J = L + S$ – в остальных случаях.

Отметим, что в правилах Хунда отражён типичный характер зависимости энергии атома от квантовых чисел L, S и J как для основной, так и во многих (однако далеко не всех) случаях – для возбуждённых его конфигураций.

Опираясь на правила Хунда, построим схему энергетических уровней атома углерода, соответствующую его электронной конфигурации в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$ (рисунок 13.1).

В атомах возможны и другие типы связи. Какая из них осуществляется фактически, зависит от характера взаимодействия между электронами.

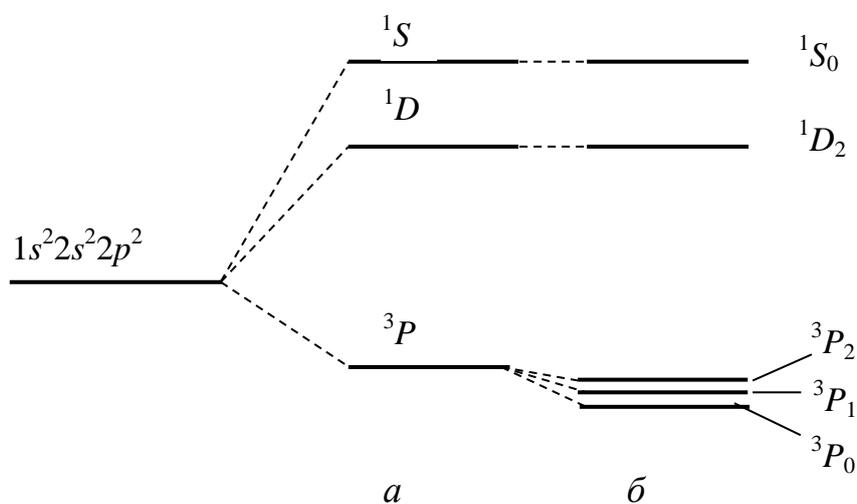
Если энергия электростатического взаимодействия значительно меньше энергии спин-орбитального взаимодействия ($U'_{эл} \ll U_{маг}$), то осуществляется $\vec{j} - \vec{j}$ -связь. Полный момент импульса атома при этом

типе связи определяется в соответствии со следующим алгоритмом:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i;$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i .$$

В этом случае энергия атома уже не определяется значениями квантовых чисел L и S , так как соответствующие им моменты импульса не являются интегралами движения. Вместо них для описания состояния используют квантовое число J атома и квантовые числа j_i отдельных электронов.



a – без учёта спин-орбитального взаимодействия;
 b – с учётом спин-орбитального взаимодействия

Рисунок 13.1 – Схема энергетических уровней, соответствующих основной конфигурации атома углерода

При одинаковой электронной конфигурации внешней оболочки лёгких и тяжёлых атомов логическая схема определения полного момента для них различна. Различается и взаимное расположение их энергетических уровней. В качестве иллюстрации на рисунке 13.2 приведена схема энергетических уровней атома свинца ($Z = 82$; электронная конфигурация в основном состоянии – $\dots 6s^2 6p^2$), в котором реализуется $\vec{j} - \vec{j}$ -связь.

Рассмотренные $\vec{L} - \vec{S}$ - и $\vec{j} - \vec{j}$ -связи являются предельными вариантами типов связи электронов в атоме. Известны и другие типы связей. Для каждого конкретного атома тип связи устанавливается с учётом соотношения энергий спин-орбитального, спин-спинового и

других видов взаимодействий, свойственных различным группам электронов.

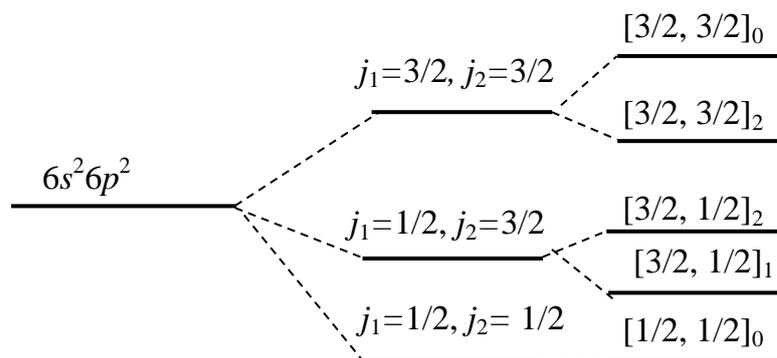


Рисунок 13.2 – Схема энергетических уровней атома свинца в основном состоянии

Подчеркнём, что все взаимодействия, учитываемые при определении состояния атома, имеют электромагнитную природу.

Тема 14. Уровни энергии и спектры атомов щелочных металлов

[..\Презентации\Тема 14.pdf](#)

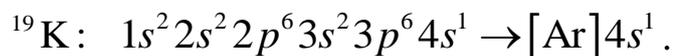
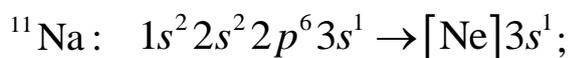
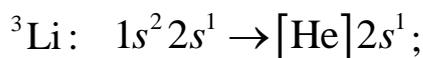
[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 6 Электронное строение и спектры ЩМ.pdf](#)

- 1 Модель валентного электрона.
- 2 Квантовый дефект и снятие вырождения по орбитальному квантовому числу.
- 3 Спектральные серии атомов щелочных металлов.
- 4 Дублетная структура спектральных линий как следствие спин-орбитального взаимодействия.

Квантовомеханический расчёт сложных атомов, в состав которых входит несколько электронов, движущихся в поле ядра, является сложной математической задачей. Однако для атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), которые относят к первой группе периодической системы элементов, задача может быть упрощена, а их спектральные свойства могут быть легко объяснены на основе расчёта, аналогичного произведённому при решении задачи о водородоподобной системе. Возможность отмеченного упрощения может быть обоснована следующим образом.

Электронные конфигурации в основном состоянии первых трёх атомов из группы щелочных металлов таковы:



Общей закономерностью электронного строения атомов щелочных металлов является то, что совокупность $(Z - 1)$ электронов полностью заполняет внутренние оболочки атома (это соответствует электронной конфигурации атома инертного газа из предыдущего периода системы элементов), а один электрон (валентный) расположен во внешней ns -оболочке. Известно, что атомы инертных газов характеризуются высокой устойчивостью, тогда как атомы щелочных металлов легко ионизируются. Таким образом, электроны внутренних оболочек

с общим отрицательным зарядом $[-(Z-1)e]$ вместе с ядром, положительный заряд которого $(+Ze)$, образуют устойчивый «остов» атома с суммарным зарядом $(+e)$. В поле остова, называемого также *эффективным ядром*, движется валентный (оптический) электрон.

Следовательно, электронное строение атома щелочного металла имеет аналогию со строением водородоподобной системы, что и является основанием для использования при их описании методики решения квантовомеханической задачи об атоме водорода (смотри тему 10). Однако при этом следует обратить внимание на следующее существенное отличие атома щелочного металла от атома водорода. В атоме водорода единственный электрон, состояние которого полностью определяет состояние атома, движется в поле, создаваемом ядром. Так как линейные размеры ядра ($\sim 10^{-15}$ м) во много раз меньше среднего расстояния между электроном и ядром ($\sim 10^{-10}$ м), то заряд ядра можно считать точечным, а создаваемое им поле – кулоновским (потенциальная энергия электрона $U = -\gamma Ze^2 / r$). В атоме щелочного металла поле, в котором движется валентный электрон, создано остовом, линейные размеры которого сравнимы со средним расстоянием от валентного электрона до ядра. В результате этого данное поле, приближённо оставаясь сферически-симметричным, зависит от r по закону, отличающемуся от функции $U = -\text{const}/r$.

Рассматривая остов как сложную объёмную систему с суммарным зарядом $(+e)$, обладающую сферической симметрией, потенциальную энергию $U(r)$ валентного электрона в поле эффективного ядра можно представить в виде разложения $U(r)$ в ряд по степеням $1/r$:

$$U(r) = -\gamma \frac{e^2}{r} - C_1 \gamma \frac{e^2}{r^2} - C_2 \gamma \frac{e^2}{r^3} - \dots, \quad (14.1)$$

в котором первое слагаемое соответствует энергии взаимодействия валентного электрона с полем, создаваемым точечным зарядом $q = +e$, а остальные слагаемые являются поправками, обусловленными распределением заряда электронов остова по его объёму.

Ограничиваясь двумя первыми членами разложения (14.1), что соответствует *дипольному приближению*, и преобразуя уравнение Шрёдингера аналогично тому, как это было сделано для водородоподобной системы, получим для угловой функции $Y(\theta, \varphi)$ уравнение, полностью совпадающее с (10.4), а для радиальной функции $R(r)$ – уравнение

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \gamma \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[l(l+1) - C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2} \right] \right\} R = 0. \quad (14.2)$$

Сравнивая (14.2) с радиальным уравнением (10.15) для водородоподобной системы

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0,$$

видим, что эти уравнения отличаются друг от друга только наличием в выражении (14.2) в квадратных скобках дополнительного слагаемого $-C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2}$, которое обусловлено учётом в выражении (14.1) для потенциальной энергии $U(r)$ второго члена разложения, равного $-C_1 \gamma \frac{e^2}{r^2}$. Уравнения (10.15) и (14.2) формально тождественны, если положить в (14.2)

$$l(l+1) - C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2} = l^*(l^* + 1). \quad (14.3)$$

С учётом этого, придерживаясь схемы вычислений, которая применялась при описании водородоподобной системы, легко доказать, что выражение (10.23)

$$E_n = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (14.4)$$

после выполнения в нём замены $n \rightarrow (n - \Delta)$ можно использовать для определения уровней энергии атома щелочного металла. В результате вместо (14.4) получим:

$$E_{n,l} = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 (n - \Delta)^2}, \quad (14.5)$$

где $\Delta = l - l^*$.

Величину Δ называют *квантовым дефектом*.

Решим уравнение (14.3) относительно l^* , а затем определим

$$\Delta = l - l^* = C_1 \gamma \frac{me^2}{\hbar^2 (l + 1/2)}. \quad (14.6)$$

Результаты, полученные в рамках рассмотренной модели, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

На основе этой модели объясняется в частности тот факт, что энергия валентного электрона для атомов щелочных металлов (в отличие от атома водорода) зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , то есть снимается вырождение энергетических уровней электрона по орбитальному квантовому числу l (таблица 14.1).

Таблица 14.1 – Значения квантовых дефектов для атомов некоторых щелочных металлов при разных значениях квантового числа l

Элемент	Δ_s	Δ_p	Δ_d	Δ_f
Li	0,412	0,041	0,002	0,000
Na	1,373	0,883	0,100	0,001
K	2,230	1,776	0,146	0,007

Более того, в экспериментах подтверждается, что для атомов щелочных металлов значения квантовых дефектов – в соответствии с формулой (14.6) – с высокой точностью можно считать зависящими только от квантового числа l и не зависящими от главного квантового числа n (таблица 14.2).

Таблица 14.2 – Значения квантовых дефектов для S -термов атомов лития и натрия при разных значениях квантового числа n

Элемент	Главное квантовое число n					
	2	3	4	5	6	7
	Квантовый дефект Δ_{ns}					
Li	0,411	0,404	0,402	0,401	0,401	0,401
Na	–	1,373	1,357	1,352	1,349	1,348

Отметим, что при этом наименьшее из значений $n - \Delta$ всегда больше единицы (например, для Na $(n - \Delta)_{\min} = 1,627$, для Rb $(n - \Delta)_{\min} = 1,770$), а потенциалы ионизации и резонансные потенциалы щелочных металлов значительно меньше, чем у водорода.

В качестве примера рассмотрим схему энергетических уровней атома лития.

Так как $1s$ -оболочка в атоме лития заполнена полностью, состояния его валентного электрона определяют состояния атома в целом. Воспользуемся результатами предыдущей темы и определим спектроскопические обозначения возможных состояний этого атома.

Атом лития находится в основном состоянии, когда его валентный

Наличием электронов в K -слое обусловлено смещение энергетических уровней атома лития (по отношению к уровням водорода с тем же n) в сторону меньших энергий; величина этого смещения, как следует из (14.6), уменьшается с ростом l . Физическая причина этого заключается в следующем. На больших расстояниях от ядра атома эффективное поле совпадает с кулоновским полем заряда e , так как электроны замкнутых оболочек экранируют поле ядра. На малых расстояниях экранирование является неполным, а вблизи ядра практически отсутствует. Таким образом, при $r \rightarrow \infty$ $U(r) \rightarrow -\gamma \frac{e^2}{r}$, а при $r \rightarrow 0$ $U(r) \rightarrow -\gamma \frac{Ze^2}{r}$. При всех значениях r график зависимости функции $U(r)$ лежит ниже графика зависимости кулоновского потенциала $-\gamma \frac{e^2}{r}$. Следовательно, уровень энергии E_{nl} атома лития лежит ниже соответствующего уровня $E_n = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$ атома водорода.

Чем дальше от заполненных оболочек находится валентный электрон, тем меньше потенциальное поле остова атома щелочного металла отличается от поля ядра водородоподобной системы, поэтому при больших n, l система энергетических уровней атома щелочного металла близка к схеме уровней атома водорода (смотри рисунок 14.1, на котором схема энергетических уровней изображена без соблюдения масштаба).

В результате экспериментальных исследований спектров щелочных металлов ещё в конце XIX века, то есть до создания квантовой механики, установлен ряд эмпирических закономерностей. Наблюдаемая в спектрах испускания атомов щелочных металлов совокупность спектральных линий была разделена на ряд спектральных серий, внешне напоминающих серии водородоподобных атомов: каждая спектральная серия представляла совокупность линий, в пределах которой с ростом частоты излучения линии сгущались, а их интенсивность уменьшалась. Закономерность в расположении спектральных линий, то есть их волновых чисел можно описать, используя комбинационный принцип Ритца (тема 3)

$$\tilde{\nu}_{nk} = \frac{1}{\lambda_{nk}} = \frac{\nu_{nk}}{c} = T_n - T_k, \quad (14.7)$$

где для атомов щелочных металлов

$$T_n = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}; \quad T_k = \frac{R}{(k - \Delta_{l'})^2}; \quad (14.8)$$

R – постоянная Ридберга;

$n, l; k, l'$ – главные и орбитальные квантовые числа валентного электрона в исходном и конечном состоянии соответственно;

$\Delta_l, \Delta_{l'}$ – квантовые дефекты nl - и kl' -термов.

В каждой спектральной серии терм T_n является постоянным, а терму T_k соответствует ряд $T_{n+1}, T_{n+2}, \dots, T_\infty$.

Чтобы в соответствии с (14.7) описать все наблюдаемые спектральные серии, необходимо использовать не одну (как для водорода) последовательность термов, а несколько. В каждой из них поправка Δ имеет значение, зависящее от l и практически не зависящее от n , что видно в таблицах 14.1 и 14.2.

Последовательное объяснение спектральных закономерностей, наблюдаемых для атомов щелочных металлов, дано на основе квантовомеханического подхода. В частности, разработаны методы расчёта спектра энергий атомов (гораздо более точные, чем изложенные выше) и объяснено расположение энергетических уровней. Кроме того, установлены закономерности в распределении интенсивности для излучательных переходов и получены правила отбора. Для дипольного излучения они имеют вид:

$$\Delta n - \text{любое целое число, } \Delta L = \Delta l = \pm 1.$$

Тем самым получено объяснение эмпирически открытых ранее фактов, таких как наличие определённых совокупностей переходов при испускании электромагнитного излучения атомом лития и соответствующих им спектральных серий:

$2s \leftarrow np$ ($n = 2, 3, \dots$) – главная серия;

$2p \leftarrow ns$ ($n = 3, 4, \dots$) – резкая (вторая побочная) серия;

$2p \leftarrow nd$ ($n = 3, 4, \dots$) – диффузная (первая побочная) серия;

$3d \leftarrow nf$ ($n = 4, 5, \dots$) – серия Бергмана (фундаментальная).

Указанные здесь разрешённые излучательные переходы на рисунке 14.1 изображены стрелками.

Так как $2s$ -состояние валентного электрона в атоме лития является основным, то главная серия легко наблюдается и в спектре поглощения ($2s \leftarrow np$ -переходы). Остальные серии также могут наблюдаться в спектрах поглощения. Однако для этого требуется возбуждающее излучение высокой мощности, при которой значительна вероятность поглощения квантов электронами, находящимися в возбуждённом

состоянии, время жизни которого $\sim 10^{-8}$ с.

Пользуясь схемой энергетических уровней, выражениями (14.5), (14.6) и правилом частот Бора, нетрудно выразить частоту любой спектральной линии атома щелочного металла:

$$\nu = \frac{E_{nl} - E_{kl'}}{h} = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left[\frac{1}{(k - \Delta_{l'})^2} - \frac{1}{(n - \Delta_l)^2} \right]. \quad (14.9)$$

Если перейти в выражении (14.9) от частоты ν к волновому числу $\tilde{\nu}$, получим

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(k - \Delta_{l'})^2} - \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}. \quad (14.10)$$

Сравнивая (14.10) и (14.7), (14.8), видим, что рассчитанные значения $\tilde{\nu}$ соответствуют наблюдаемым в экспериментах. Этот факт рассматривается как подтверждение правильности использованной при теоретическом расчёте квантовомеханической модели.

При описании серийных закономерностей в спектрах атомов щелочных металлов используется та же терминология, что и для водородоподобных систем. Так, наиболее длинноволновую линию в заданной спектральной серии называют *головной линией* этой серии. *Пределом (границей)* данной серии называют волновое число (длину волны, частоту), определяемое по формуле (14.7) при $k \rightarrow \infty$.

Например, частота излучения, которая соответствует головной линии главной серии в спектре атома лития (*резонансной линии*), вычисляется по формуле, вытекающей из (14.9):

$$\nu = \frac{E_{2p} - E_{2s}}{h} = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left[\frac{1}{(2 - \Delta_s)^2} - \frac{1}{(2 - \Delta_p)^2} \right],$$

где Δ_s и Δ_p – квантовые дефекты $2s$ - и $2p$ -уровней соответственно.

Изложенное описание спектральных закономерностей нетрудно обобщить для атома любого щелочного металла. При этом необходимо учесть различие электронных конфигураций их основных состояний. Так, например, в основном состоянии атома натрия его валентный электрон находится в $3s$ -оболочке. Следовательно, построение схемы энергетических уровней для него необходимо начинать с наименьшего по энергии $3s$ -состояния валентного электрона, что соответствует основному $3s \ ^2S_{1/2}$ -состоянию атома натрия; основным состоянием атома калия является $4s \ ^2S_{1/2}$ -состояние и т. д.

С учётом вышесказанного запись спектральных серий для всех

атомов щелочных металлов обобщим в таблице 14.3.

Таблица 14.3 – Запись спектральных серий для атомов щелочных металлов

Главная серия	$ns \leftarrow kp, k = n, n+1, \dots$
Резкая серия	$np \leftarrow ks, k = n+1, n+2, \dots$
Диффузная серия	$np \leftarrow kd, k = n$ (кроме Li), $n+1, n+2, \dots$, здесь $n = 2$ для Li, 3 – для Na, 4 – для K и т. д.
Фундаментальная серия	$nd \leftarrow kf, n = 3$ для Li, Na, K, $n = 4$ – для Rb, 5 – для Cs, 6 – для Fr; $k = 4, 5, \dots$ – для Li, Na, K, Rb, $k = 5, 6, \dots$ – для Fr

При переходе электрона на более высокий энергетический уровень атом также переходит в возбуждённое состояние. Количество энергии, выраженное в электрон-вольтах, которое необходимо затратить для возбуждения атома, называют *потенциалом возбуждения*. Наименьшую величину энергии, необходимую для перевода атома в *первое* возбуждённое состояние, называют «*минимальной энергией возбуждения*». Выраженной в электрон-вольтах, ей соответствует *первый потенциал возбуждения* φ_1 , или *резонансный потенциал* атома.

Для атома лития $\varphi_1 = \frac{E_{2p} - E_{2s}}{e}$, а его значение равно 1,85 В.

Энергию, израсходованную на отрыв электрона от атома, называют *работой ионизации*. Работу ионизации, выраженную в электрон-вольтах, называют *потенциалом ионизации* φ_i . Его можно выразить через работу по удалению валентного электрона из основного состояния

в бесконечность (энергию ионизации E_i): $\varphi_i = \frac{E_i}{e}$. Потенциалы

ионизации и резонансные потенциалы атомов щелочных металлов невелики (таблица 14.4).

Возбуждённое состояние атома является неустойчивым, и электрон снова возвращается в начальное состояние, а атом переходит в нормальное состояние. Энергия возбуждения при этом выделяется в окружающее пространство (в частности в виде электромагнитного излучения). При возбуждении атомов щелочных металлов в пламени газовой горелки переходы с излучением обуславливают его окрашивание (таблица 14.4). Основные спектральные серии атомов щелочных металлов расположены в видимой и инфракрасной области спектра. В видимой области спектра находятся и резонансные линии.

Таблица 14.4 – Резонансные потенциалы (без учёта дублетной структуры головной линии главной серии) и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов

Щелочной металл	Резонансный потенциал, В	Потенциал ионизации, В	Цвет пламени при наличии щелочного металла
	$^2S_{1/2} \leftrightarrow ^2P_{1/2, 3/2}$		
Литий	1,85	5,39	Карминно-красный
Натрий	2,10	5,14	Жёлтый
Калий	1,36	4,34	Фиолетовый
Рубидий	1,58	4,18	Буро-красный
Цезий	1,42	3,89	Фиолетово-красный
Франций	–	3,98	–

В результате анализа спектров щелочных металлов с применением спектральных приборов с высокой разрешающей способностью обнаружено дублетное расщепление спектральных линий и выявлены следующие эмпирические закономерности¹ (в шкале частот):

а) расщепление линий главной серии не является постоянным, а уменьшается при переходе от головной линии к границе серии (при увеличении k);

б) у линий резкой серии расщепление одинаково для всех линий;

в) расщепление всех линий диффузной серии также одинаково.

Наличие расщепления спектральных линий – свидетельство того, что для полной характеристики уровней энергии атомов щелочных металлов недостаточно главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел. Необходимо ввести еще одно квантовое число и выявить соответствующее ему взаимодействие, которое обуславливает относительно небольшое изменение энергии атома, ответственное за расщепление линий.

В результате последующих исследований было установлено, что причиной дублетного расщепления спектральных линий являются спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты, обуславливающие зависимость энергии стационарного состояния ещё и от квантового числа j (тема 11). Так как для атомов щелочных металлов, как и для водородоподобных атомных систем, возможны значения $j = |l \pm 1/2|$, то каждый энергетический уровень с заданными

¹ Анализ именно этих экспериментальных фактов натолкнул исследователей (Дж. Ю. Уленбек, С. А. Гаудсмит) на мысль о существовании у электрона в атоме дополнительной степени свободы, называемой спином.

значениями n и l (кроме s -уровней, для которых $j = 1/2$) расщепляется на два компонента, которым соответствуют $j_1 = l + 1/2$ и $j_2 = l - 1/2$. Например, энергетические уровни, соответствующие термам ${}^2P_{1/2, 3/2}$, расщепляются на два компонента ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$; уровни, соответствующие термам ${}^2D_{3/2, 5/2}$, также расщепляются на два компонента ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ и т. д. Дополнительная энергия, возникающая при учёте указанных взаимодействий, может быть определена в рамках релятивистской квантовой механики (тема 11). При этом энергия атома в стационарном состоянии

$$E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_{nlj} = -\frac{RchZ_{\text{эф}}^2}{n^2} - \frac{Rch\alpha^2 Z_{\text{эф}}^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (14.11)$$

где $Z_{\text{эф}} = Z - \sigma(n, l)$;

$\sigma(n, l)$ – постоянная экранирования, которая зависит от орбитального l и главного n квантовых чисел.

В (14.11) входит также фундаментальная безразмерная постоянная $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, значение которой в физике выходит далеко за рамки проблемы объяснения спектров щелочных металлов. По историческим причинам её называют «*постоянной тонкой структуры*».

Образовавшаяся в результате учёта спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов структура энергетических уровней, называемая *тонкой (мультиплетной) структурой*, обуславливает на-блюдаемую тонкую (мультиплетную) структуру спектральных линий.

Воспользуемся схемой энергетических уровней лития, приведённой на рисунке 14.2, а также правилами отбора по квантовому числу j ($\Delta j = 0, \pm 1$) и рассмотрим тонкую структуру линий основных спектральных серий.

Главная серия обусловлена переходами $2s \leftarrow np$ ($2s \ {}^2S_{1/2} \leftarrow np \ {}^2P_{1/2, 3/2}$). Вследствие спин-орбитального взаимодействия каждый уровень ${}^2P_{1/2, 3/2}$ расщепляется на два: ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$. Переходы с каждого из них на уровень ${}^2S_{1/2}$ разрешены. Таким образом, каждая спектральная линия главной серии расщепляется на два компонента, составляющие дублет (рисунок 14.2a).

Анализируя рисунок 14.2a, видим, что спектральное расщепление (разность частот компонентов дублета) определяется разностью энергий

уровней ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$; с учётом формулы (14.11):

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} \left(E_{n^2P_{3/2}} - E_{n^2P_{1/2}} \right) = \frac{1}{2} \frac{Rc\alpha^2 Z_{\text{эф}}^4}{n^3}.$$

и уменьшается с ростом n . Этим и объясняется отмеченный выше факт различия величины расщепления $\Delta\nu$ для разных линий главной серии.

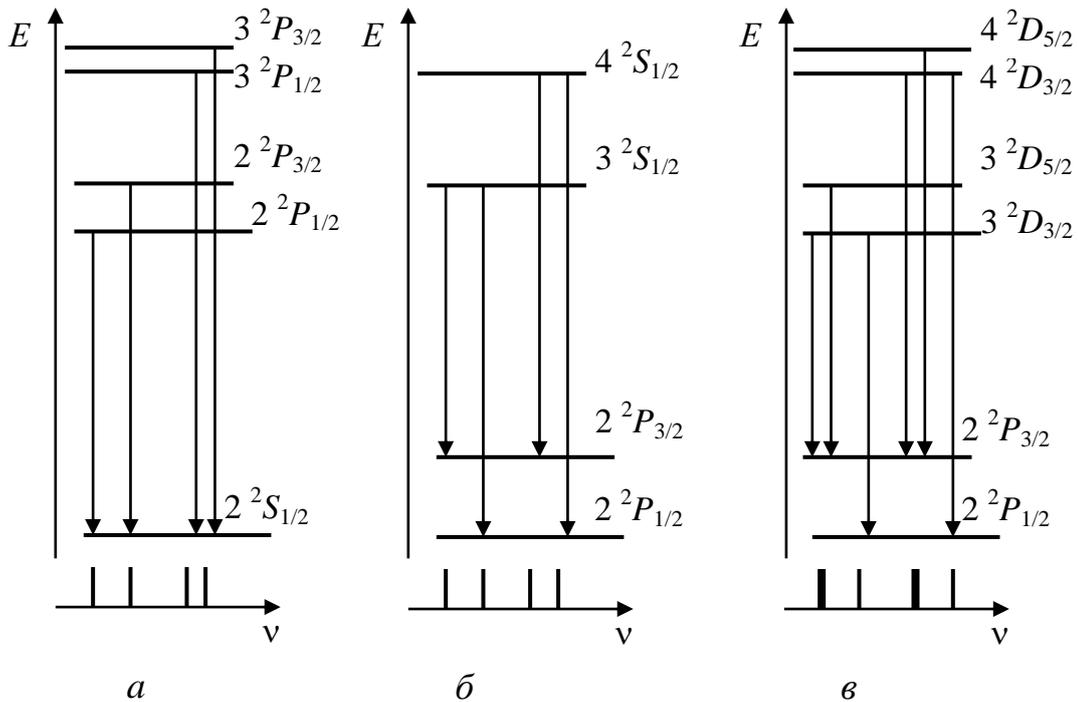


Рисунок 14.2 – Тонкая структура энергетических уровней и спектральных линий атома лития

Резкая серия обусловлена переходами $2p \leftarrow ns$ ($2p^2P_{1/2, 3/2} \leftarrow ns^2S_{1/2}$).

Величина расщепления всех спектральных линий этой серии определяется, как видно на рисунке 14.2б, разностью энергий уровней $2^2P_{3/2}$ и $2^2P_{1/2}$:

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} \left(E_{2^2P_{3/2}} - E_{2^2P_{1/2}} \right) = \frac{Rc\alpha^2 Z_{\text{эф}}^4}{16},$$

и не зависит от главного квантового числа n . Именно этим фактом объясняется подтверждаемое экспериментально постоянство (в шкале частот) величины расщепления всех спектральных линий резкой серии.

Как видно на рисунке 14.2в, расщепление спектральных линий диффузной серии обусловлено расщеплением как D -, так и P -уровней.

Правилами отбора по j разрешены переходы $2^2P_{1/2} \leftarrow n^2D_{3/2}$, $2^2P_{3/2} \leftarrow n^2D_{3/2}$ и $2^2P_{3/2} \leftarrow n^2D_{5/2}$, то есть каждая спектральная линия диффузной серии расщепляется на три компонента. Однако расщепление D -уровней, равное $E_{n^2D_{5/2}} - E_{n^2D_{3/2}}$ значительно меньше расщепления P -уровней². Поэтому спектральные линии, обусловленные переходами $2^2P_{3/2} \leftarrow n^2D_{3/2}$ и $2^2P_{3/2} \leftarrow n^2D_{5/2}$, при регистрации посредством приборов с невысокой разрешающей способностью сливаются в одну размытую (диффузную) линию, так что тонкая структура линий имеет вид дублета. Величина дублетного расщепления определяется выражением

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}) = \frac{Rc\alpha^2 Z_{\text{эф}}^4}{16},$$

то есть она одинакова для всех линий диффузной серии.

Спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты обуславливают и различие резонансных потенциалов для компонентов дублетного расщепления (таблица 14.5).

Таблица 14.5 – Резонансные потенциалы атомов щелочных металлов с учётом дублетной структуры

Щелочной металл	Резонансный потенциал, В	
	$^2S_{1/2} \leftrightarrow ^2P_{1/2}$	$^2S_{1/2} \leftrightarrow ^2P_{3/2}$
Литий	1,847 711	1,847 753
Натрий	2,102 176	2,104 308
Калий	1,106 515	1,617 018
Рубидий	1,559 502	1,588 959
Цезий	1,385 840	1,454 535

Результаты квантовомеханического расчёта по формуле (14.11) величины дублетного расщепления линий в спектрах атомов щелочных металлов³ хорошо согласуются с экспериментальными данными, что рассматривается как подтверждение правильности используемой теоретической модели.

² $E_{2^2P_{3/2}} - E_{2^2P_{1/2}} \approx 6 \cdot 10^{-5}$ эВ; $E_{3^2D_{5/2}} - E_{3^2D_{3/2}} \approx 6 \cdot 10^{-6}$ эВ; $E_{4^2D_{5/2}} - E_{4^2D_{3/2}} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ эВ.

³ $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1 \approx 0,34$ см⁻¹; $\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_3 \approx 0,10$ см⁻¹; $\tilde{\nu}_6 - \tilde{\nu}_5 = \tilde{\nu}_8 - \tilde{\nu}_7 \approx 0,34$ см⁻¹;
 $\tilde{\nu}_{10} - \tilde{\nu}_9 = \tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_{11} \approx 0,34$ см⁻¹; $\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}'' \approx 0,03$ см⁻¹.

Тема 15. Квантовомеханическое описание системы неразличимых частиц

[..\Презентации\Тема 15.pdf](#)

- 1 Системы неразличимых частиц, принцип тождественности.
- 2 Свойства симметрии функций состояния микрочастиц, бозоны и фермионы.
- 3 Обоснование принципа Паули.

В теме 12 мы рассмотрели физические величины и квантовые числа, характеризующие состояние электрона в атоме, и на этой основе в теме 13 – характеристики состояний атома в целом.

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: *главным* ($n = 1, 2, 3, \dots$), *орбитальным* ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$), *магнитным* ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) и *спиновым* ($m_s = \pm 1/2$); функции $\Psi_{nlm_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$, описывающие эти состояния, зависят от перечисленных квантовых чисел как от параметров, а аргументами функций являются сферические координаты r, θ, φ и спиновая переменная σ . Такую функцию состояния называют *атомной спин-орбиталью*. Рассмотрение состояний сложного (многоэлектронного) атома в целом производилось на основе представлений о заполнении спин-орбиталей электронами.

При квантовомеханическом описании состояний атомов щелочных металлов была использована модель эффективного ядра и решалась задача о движении единственного валентного электрона, состояние которого определяет состояние атома в целом. При рассмотрении атомов с несколькими валентными электронами названная модель уже неприменима, и необходимо решать задачу об определении состояний системы нескольких электронов. В квантовой механике производится вероятностное описание состояний, и нет возможности установить, в каком из одночастичных состояний находится конкретная частица. Описание состояний системы одинаковых частиц производится с учётом *принципа тождественности состояний*, получаемых при перестановке неразличимых частиц, суть которого заключается в том, что «в совокупности одинаковых частиц реализуются только такие состояния, которые не изменяются при обмене одинаковых частиц». Это означает, что вероятность найти при изменении какой-то механической величины A , относящейся к системе одинаковых частиц или к её части, значение, равное A' , не меняется при обмене частиц их состояниями.

Этот принцип не вытекает из ранее изложенных положений квантовой механики, но, как мы увидим, он вполне подходит к ней и обязателен, если мы хотим получить из квантовой механики выводы, согласующиеся с опытом» [4].

Рассмотрим суть этого принципа и физические следствия из него на простом примере системы, состоящей из двух одинаковых частиц.

Пусть X_1 обозначает совокупность пространственных координат x, y, z и спиновой переменной σ первой частицы: $X_1 \equiv \{x_1, y_1, z_1, \sigma_1\}$, а $X_2 \equiv \{x_2, y_2, z_2, \sigma_2\}$ – второй частицы. Какой должна быть функция состояния этой системы $\psi(X_1, X_2)$ после перестановки частиц? Если эти частицы совершенно одинаковы (неразличимы, тождественны), то состояния системы, получающиеся одно из другого в результате перестановки обеих частиц, должны быть физически эквивалентны. Это означает, что единственно возможным изменением функции $\psi(X_1, X_2)$ при перестановке её аргументов может быть умножение этой функции на постоянное число, не изменяющее её нормировки. Таким образом, должно выполняться соотношение

$$\psi(X_2, X_1) = k \psi(X_1, X_2), \quad k = \text{const}, \quad |k| = 1. \quad (15.1)$$

Если ещё раз переставить частицы, то получим

$$\psi(X_1, X_2) = k^2 \psi(X_1, X_2),$$

из чего следует, что

$$k^2 = 1, \quad k = \pm 1.$$

При $k = 1$

$$\psi(X_1, X_2) = \psi(X_2, X_1), \quad (15.2)$$

и ψ -функцию называют *симметричной*;

при $k = -1$

$$\psi(X_1, X_2) = -\psi(X_2, X_1), \quad (15.3)$$

и ψ -функцию называют *антисимметричной*.

Для систем тождественных частиц, описываемых как симметричными, так и антисимметричными функциями состояния, величина $|\psi|^2$, имеющая смысл плотности вероятности (тема 5), при перестановке частиц не изменяется.

Симметрия функции $\psi(X_1, X_2, t)$ не изменяется с течением

времени¹, то есть симметрия функций $\psi(X_1, X_2, 0)$ и $\psi(X_1, X_2, t)$ при любом значении t одинакова.

Аналогичным образом можно ввести понятия о симметричных и антисимметричных функциях состояния для систем, состоящих более чем из двух частиц. Функция состояния таких систем должна удовлетворять одному из следующих условий:

$$\psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_k, \dots, X_N) = \psi(X_1, \dots, X_k, \dots, X_i, \dots, X_N), \quad (15.4)$$

$$\psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_k, \dots, X_N) = -\psi(X_1, \dots, X_k, \dots, X_i, \dots, X_N) \quad (15.5)$$

для любых i и k .

Частицы, состояния которых описываются симметричными волновыми функциями (15.4), называют *бозонами*, а частицы, которым соответствуют антисимметричные волновые функции (15.5), называют *фермионами*. В релятивистской квантовой теории показано, что частицы с целочисленным спином являются бозонами², а частицы с полуцелым спином – фермионами³. Это утверждение полностью соответствует экспериментальным фактам.

Таким образом, если система состоит из одинаковых частиц со спином $s = 0, 1, 2, \dots$, то её ψ -функция симметрична по отношению к перестановке любой пары частиц, а если система состоит из одинаковых частиц со спином $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, то ψ -функция антисимметрична по отношению к данной операции.

Фермионами являются электроны, протоны, нейтроны и другие частицы с полуцелым спином, бозонами – фотоны, π -мезоны и ряд других частиц с целочисленным значением спина.

Продолжим рассмотрение примера с двумя тождественными частицами.

Прежде чем выяснить, какой должна быть ψ -функция системы невзаимодействующих тождественных частиц, заметим, что оператор Гамильтона такой системы

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + U(X_1) + U(X_2)$$

не содержит энергии взаимодействия частиц между собой и поэтому равен сумме одночастичных гамильтонианов:

¹ Это следует из временного уравнения Шрёдингера, соответствующего системе одинаковых частиц.

² Бозоны подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна.

³ Фермионы подчиняются статистике Ферми – Дирака.

$$\hat{H} = \hat{h}(X_1) + \hat{h}(X_2).$$

Одночастичные гамильтонианы имеют одинаковый вид:
 $\hat{h}(X) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(X)$, – и, соответственно, одинаковый набор собственных значений ε_n и собственных функций $\psi_n(X)$, являющихся решениями одночастичного уравнения:

$$\hat{h}(X)\psi_n(X) = \varepsilon_n \psi_n(X). \quad (15.6)$$

Пусть одна из тождественных частиц находится в n -м, а вторая – в m -м одночастичном состоянии, так что

$$\hat{h}(X_1)\psi_n(X_1) = \varepsilon_n \psi_n(X_1), \quad (15.7)$$

$$\hat{h}(X_2)\psi_m(X_2) = \varepsilon_m \psi_m(X_2). \quad (15.8)$$

Очевидно, что функция $\psi_n(X_1)\psi_m(X_2)$ есть одно из решений уравнения Шрёдингера для системы двух частиц:

$$\hat{H}(\psi_n(X_1)\psi_m(X_2)) = (\varepsilon_n + \varepsilon_m)\psi_n(X_1)\psi_m(X_2), \quad (15.9)$$

энергия которой $E = \varepsilon_n + \varepsilon_m$.

Но так как гамильтониан системы $\hat{H} = \hat{h}(X_1) + \hat{h}(X_2)$ симметричен относительно перестановки частиц, то функция $\psi_m(X_1)\psi_n(X_2)$ также будет удовлетворять уравнению Шрёдингера для системы частиц

$$\hat{H}(\psi_m(X_1)\psi_n(X_2)) = (\varepsilon_m + \varepsilon_n)\psi_m(X_1)\psi_n(X_2) \quad (15.10)$$

с такой же энергией $E = \varepsilon_n + \varepsilon_m$.

Отсюда следует, что любая линейная комбинация

$$\psi(X_1, X_2) = C_1\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) + C_2\psi_m(X_1)\psi_n(X_2), \quad (15.11)$$

где C_1 и C_2 – произвольные постоянные, также будет удовлетворять уравнению Шрёдингера с той же полной энергией $E = \varepsilon_n + \varepsilon_m$:

$$\hat{H}\psi(X_1, X_2) = E\psi(X_1, X_2). \quad (15.12)$$

Таким образом, если не учитывать неразличимости микрообъектов, то при $m \neq n$ энергетические уровни системы, состоящей из двух одинаковых частиц, по меньшей мере, двукратно вырождены.

Учтём теперь, что ψ -функция системы тождественных частиц может

быть или *симметричной*, или *антисимметричной* по отношению к перестановке частиц. Это означает, что возможны только два варианта суперпозиции (15.11):

$$\psi_s(X_1, X_2) = C_s [\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) + \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)]. \quad (15.13)$$

$$\psi_a(X_1, X_2) = C_a [\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) - \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)]. \quad (15.14)$$

Константу C можно определить из условия нормировки ψ -функции. Так как система волновых функций $\psi_n(X)$ является ортонормированной,

$$\int \psi_n^*(X)\psi_m(X)dV = \delta_{nm}, \quad (15.15)$$

получаем:

$$\text{при } m \neq n \quad C_s = C_a = \frac{1}{\sqrt{2}};$$

$$\text{при } m = n \quad C_s = 1 \text{ (} C_a \text{ в этом случае не имеет смысла).}$$

Таким образом, используя собственные функции гамильтониана $\hat{h}(X)$ отдельной частицы, можно построить симметричные и антисимметричные собственные функции системы двух тождественных невзаимодействующих частиц:

$$\Psi_{s,a}(X_1, X_2) = C_{s,a} [\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) \pm \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)]. \quad (15.16)$$

Видим, что вырождение, обусловленное тождественностью частиц, устраняется требованием симметрии функции состояния этой системы.

В соответствии с (15.16) волновая функция, описывающая состояние системы, состоящей из двух тождественных фермионов и имеющей энергию $E = \varepsilon_n + \varepsilon_m$, принимает вид

$$\Psi_{mn}(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(X_1)\psi_m(X_2) - \psi_m(X_1)\psi_n(X_2) \}. \quad (15.17)$$

Следовательно, если оба фермиона займут одно и то же одночастичное состояние, то волновая функция системы будет тождественно равна нулю. Действительно,

$$\Psi_{mn}(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(X_1)\psi_n(X_2) - \psi_n(X_1)\psi_n(X_2) \} = 0.$$

Также легко доказать, что обращение в нуль волновой функции при наличии двух фермионов в одном и том же одночастичном состоянии имеет место для системы из любого числа тождественных фермионов.

Таким образом, *в системе, состоящей из одинаковых фермионов, в одном и том же квантовом (одночастичном) состоянии может*

находиться не более одной частицы.

Применительно к атому это утверждение можно сформулировать так: *никакие два электрона в атоме не могут занимать одну и ту же спин-орбиталь, то есть иметь одинаковый набор всех четырёх квантовых чисел n, l, m_l, m_s .*

Это положение называют *принципом Паули*, или *принципом исключения (запрета)*. Таким образом, принцип, который первоначально, ещё до создания квантовой механики был сформулирован В. Э. Паули как обобщение экспериментальных фактов, является следствием *принципа тождественности состояний, получаемых при перестановке неразличимых частиц.*

Принцип Паули имел решающее значение в понимании закономерностей заполнения электронных оболочек атома и стал исходным пунктом для объяснения атомных и молекулярных спектров. Фундаментально значение принципа Паули в квантовой теории твёрдого тела и атомного ядра, а также в теории ядерных реакций и реакций между элементарными частицами.

Подчеркнём, что принцип Паули в приведённых выше формулировках можно применять только тогда, когда приемлемо использование представлений об одночастичных состояниях. В то же время утверждение об антисимметричности волновой функции системы электронов относительно их перестановки применимо всегда. Это утверждение в ряде источников также называют принципом Паули.

На состояния бозонов принцип симметрии собственных функций не налагает ограничений, аналогичных запрету Паули. В одном и том же состоянии может находиться любое число одинаковых бозонов.

Аналогичные утверждения применимы и к системам, состоящим из частиц, которые не являются элементарными, но в рассматриваемой задаче их можно описывать как единое целое. Если такие частицы одинаковы, то ψ -функция системы сложных (но неразличимых!) частиц должна быть или симметричной, или антисимметричной. Какой вариант при этом реализуется, зависит от результирующего спина частицы: полуцелого, если в состав такой частицы входит нечётное число фермионов, и целого – в остальных случаях. Например, атом водорода состоит из протона ($s=1/2$) и электрона ($s=1/2$), и, следовательно, система атомов водорода должна описываться симметричной ψ -функцией. Симметрична также ψ -функция системы α -частиц, так как каждая из них состоит из двух протонов и двух нейтронов, каждый из которых имеет спин $s=1/2$. Ядро трития содержит протон и два нейтрона, поэтому ψ -функция системы, состоящей из ядер трития, должна быть антисимметричной.

Тема 16. Уровни энергии и спектр атома гелия. Обменное взаимодействие

[..\Презентации\Тема 16.pdf](#)

- 1 Уравнение Шрёдингера для системы двух электронов.
- 2 Учёт взаимодействия между электронами в первом приближении.
- 3 Парагелий и ортогелий. Обменная энергия.
- 4 Уровни энергии и спектр атома гелия.

Простейшими после водородоподобных атомных систем являются атом гелия He ($Z = 2$), однократно ионизированный атом лития Li^+ ($Z = 3$), двукратно ионизированный атом бериллия Be^{++} ($Z = 4$) и другие ионы, электронные оболочки которых содержат два электрона. В спектрах этих двухэлектронных атомных систем встречаются те же спектральные серии, что и у атомов щелочных металлов, но каждая из серий представлена в виде двух наборов: две главные, две резкие, две диффузные серии и т. д. В одном наборе серий все линии простые (синглеты), в другом – триплеты. На основе этих экспериментальных результатов было сделано предположение о существовании двух видов атомов, – *парагелия* и *ортогелия*, для которых характерны, соответственно, синглетные и триплетные линии в спектре. Полное объяснение спектральных закономерностей атома гелия дано в рамках квантовой механики. При этом установлено, что под парагелием и ортогелием следует понимать не два вида атомов, а две группы состояний одного и того же атома.

Несмотря на сравнительную простоту атома гелия, попытки найти объяснение его свойств в рамках теории Бора оказались безуспешными. В дальнейшем стало ясно, что на основе теории Бора принципиально невозможно найти решение проблемы атома гелия. Это обусловлено в частности тем, что в рамках теории Бора не учитывается ни наличие *обменной энергии* (смотри ниже), ни существование спиновых степеней свободы.

Рассмотрим процедуру решения задачи об определении стационарных состояний и уровней энергии атома гелия в рамках квантовой механики. Если не учитывать спинового движения, такая задача сводится к решению стационарного уравнения Шрёдингера для системы двух электронов, волновая функция Ψ которой зависит только от пространственных координат и не зависит от спиновых переменных:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (16.1)$$

где гамильтониан системы:

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12}; \quad (16.2)$$

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2);$$

\vec{r}_1, \vec{r}_2 – радиусы-векторы, определяющие положение электронов относительно ядра;

$$\hat{U}_{12} = \gamma \frac{e^2}{r_{12}} \text{ – оператор потенциальной энергии взаимодействия}$$

электронов, находящихся на расстоянии r_{12} один от другого;

E – энергия системы в стационарном состоянии.

В (16.2) одноэлектронные гамильтонианы, в которых учтено взаимодействие электрона только с ядром, можно записать в виде

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 - \gamma \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_2^2 - \gamma \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (16.3)$$

где Z – зарядовое число ядра $r_1 = |\vec{r}_1|, r_2 = |\vec{r}_2|$.

Требования, предъявляемые к Ψ -функции, остаются теми же, что и для одноэлектронной функции (тема 5).

Трудность задачи об атоме гелия обусловлена наличием в уравнении (16.1) слагаемого $\hat{U}_{12}\Psi$. Так как оператор $\hat{U}_{12} = \gamma \frac{e^2}{r_{12}}$ зависит от

координат обоих электронов, уравнение (16.1) не имеет решений с разделяющимися переменными. Однако, вследствие относительной малости потенциальной энергии взаимодействия между электронами по сравнению с полной энергией, для решения задачи можно воспользоваться квантовомеханической теорией возмущений [4, 10].

В рамках этой теории в первую очередь следует найти волновые функции и уровни энергии системы электронов без учёта взаимодействия между ними. В таком (нулевом) приближении уравнение (16.1) примет вид

$$\hat{H}^0\Psi^0 = E^0\Psi^0, \quad (16.4)$$

где $\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$.

Так как при действии оператора \hat{H}_1 дифференцирование производится по координатам только первого электрона, а при действии оператора \hat{H}_2 – по координатам только второго электрона, уравнение

(16.4) имеет набор решений Ψ_{mn}^0 , в которых зависимости от пространственных координат первого и второго электронов разделены:

$$\Psi_{mn}^0 = \psi_m^0(\vec{r}_1) \psi_n^0(\vec{r}_2) \quad (16.5)$$

где $m, n = 1, 2, 3, \dots$

Функции $\psi_m^0(\vec{r}_1)$ и $\psi_n^0(\vec{r}_2)$ являются собственными функциями одноэлектронного гамильтониана, соответствующими собственным значениям ε_m и ε_n , то есть удовлетворяют уравнениям

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta - \gamma \cdot \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_m^0(\vec{r}_1) = \varepsilon_m^0 \psi_m^0(\vec{r}_1), \quad (16.6)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta - \gamma \cdot \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_n^0(\vec{r}_2) = \varepsilon_n^0 \psi_n^0(\vec{r}_2).$$

Легко проверить, что функция (16.5) является решением уравнения (16.4), соответствующим собственному значению

$$E_{mn}^0 = \varepsilon_m^0 + \varepsilon_n^0. \quad (16.7)$$

Отметим также, что каждое из уравнений (16.6) есть уравнение Шрёдингера для одноэлектронного атома с зарядом ядра $+Ze$ (тема 10), вследствие чего волновые функции $\psi_m^0(\vec{r}_1)$ и $\psi_n^0(\vec{r}_2)$ определяются по формуле (10.23), а величины ε_m^0 и ε_n^0 – по формуле

$$\varepsilon_n = - \frac{Z^2}{n^2} \cdot A, \quad (16.8)$$

где $A = \gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,6$ эВ.

В соответствии с (16.7), (16.8) в нулевом приближении (то есть без учёта взаимодействия электронов друг с другом) работа, которую необходимо совершить для удаления электрона из двухэлектронного атома, находящегося в основном состоянии (энергия его ионизации), составляет $Z^2 A$. Для гелия она равна 54,4 эВ. Для удаления обоих электронов должна быть совершена работа $2Z^2 A$. В действительности из-за взаимного отталкивания электронов энергия ионизации оказывается значительно меньшей. Для неё экспериментально найдено значение 24,2 эВ, так что погрешность вычисления значения энергии ионизации в нулевом приближении при его сравнении с экспериментально полученным результатом составляет около 40 %.

Применяя теорию возмущений, можно учесть взаимодействие между электронами посредством вычисления поправок первого, второго и более высоких порядков для энергии и для волновых функций. Методика таких вычислений излагается в курсах квантовой механики. Наиболее просто вычисляется поправка к энергии $\Delta_1 E$ первого порядка. Она равна среднему значению потенциальной энергии взаимодействия между электронами, вычисленной с использованием волновых функций нулевого приближения:

$$\Delta_1 E = \int \Psi^{0*} \hat{U}_{12} \Psi^0 d\tau, \quad (16.9)$$

$$\text{где } \hat{U}_{12} = \gamma \cdot \frac{e^2}{r_{12}};$$

$d\tau = d\tau_1 d\tau_2$ – элементарный объём, выраженный через пространственные координаты обоих электронов.

Для вычисления поправки к энергии основного состояния в формулу (16.9) следует подставить функцию $\Psi^0 = \psi_{1s}^0(\vec{r}_1) \psi_{1s}^0(\vec{r}_2)$ в соответствии с (16.5). Здесь $\psi_{1s}^0(\vec{r}) = R_{1s}(r)$ – волновая функция электрона в поле ядра (смотри в теме 10 формулы (10.21) и (10.22)):

$$\psi_{1s}^0(\vec{r}) = C_{1s} e^{-\beta r / 2}, \quad (16.10)$$

$$\text{где } \beta = 2m\gamma Ze^2 / \hbar^2.$$

Постоянную C_{1s} легко найти из условия нормировки функции $\psi_{1s}^0(\vec{r})$. Методика вычисления интеграла (16.9) описана, например, в книге Э. В. Шпольского [48]. Результат вычислений имеет вид:

$\Delta_1 E = \frac{5}{4} Z A$. Следовательно, в первом приближении теории возмущений энергия ионизации двухэлектронного атома составляет $E_{\text{ион}} = A \cdot (Z^2 - 5Z/4)$. В соответствии с этой формулой для атома гелия получаем $E_{\text{ион}} = 20,4$ эВ, что достаточно близко к экспериментально наблюдаемому значению 24,2 эВ (различие менее 10 %).

Таким образом, уже в первом приближении теории возмущений применительно к основному состоянию атома гелия получают правильные в качественном отношении и приемлемые количественные результаты. Точность результатов можно существенно повысить, учитывая поправки второго и более высоких приближений. Отметим, что в результате квантовомеханических расчётов, произведённых с использованием современных методов вычислений, для энергии атома

гелия в основном состоянии достигнуто практически полное совпадение с экспериментальными данными.

Рассмотрим теперь результаты, получаемые в рамках первого приближения теории возмущений для возбуждённых состояний атома гелия. Учтём, что все уровни энергии, соответствующие таким состояниям, получаются в результате возбуждения одного электрона, а не обоих сразу. Для возбуждённых состояний в соответствии с (16.5) решением уравнения Шрёдингера (16.4) являются произведения одночастичных функций вида

$$\psi_{1s0}^0(\vec{r}_1) \psi_{nlm_l}^0(\vec{r}_2), \quad (16.11)$$

где $\psi_{nlm_l}^0(\vec{r}_2) = R_{nl}(r_2)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$.

Однако выражение (16.11) не представляет правильной волновой функции в нулевом приближении, так как оно не обладает симметрией относительно перестановки одинаковых частиц и поэтому не удовлетворяет принципу тождественности одинаковых частиц.

В соответствии с этим принципом, как было показано в теме 15, волновые функции системы двух электронов должны быть антисимметричны относительно одновременной перестановки и пространственных координат электронов и их спиновых переменных:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \sigma_2, \sigma_1). \quad (16.12)$$

Так как спин-орбитальное взаимодействие в атоме гелия достаточно слабое, волновую функцию $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2)$ можно приближённо представить в виде произведения функции $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, зависящей от пространственных координат частиц, и функции $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$, зависящей от спиновых переменных σ_1, σ_2 :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (16.13)$$

Так как в гамильтониан (16.2) не входят операторы, действующие на спиновые переменные σ_i , Ψ -функция (16.13) будет удовлетворять уравнению Шрёдингера при условии, что функция $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ является его решением.

Очевидно, что функция $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2)$ симметрична, если обе функции ψ и φ одновременно симметричны или антисимметричны:

$$\Psi_s^{(1)} = \psi_s \varphi_s; \quad \Psi_s^{(2)} = \psi_a \varphi_a. \quad (16.14)$$

Если же одна из функций (например, ψ) симметрична, а другая

(в выбранном примере φ) антисимметрична, то их произведение будет функцией, антисимметричной относительно перестановки частиц. Следовательно, имеются две возможности для получения антисимметричной функции Ψ :

$$\Psi_a^{(1)} = \psi_s \varphi_a, \quad \Psi_a^{(2)} = \psi_a \varphi_s. \quad (16.15)$$

Таким образом, состояния двухэлектронного атома делятся на две группы: *парасостояния*, которым соответствует симметричная волновая функция координат $\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_s(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$, и *ортосостояния*, которым соответствует антисимметричная функция координат

$$\psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_a(\vec{r}_2, \vec{r}_1).$$

Если при этом используется одноэлектронное приближение, то, как было показано в теме 15,

$$\psi_s^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_s \left\{ \psi_n^0(\vec{r}_1) \psi_m^0(\vec{r}_2) + \psi_n^0(\vec{r}_2) \psi_m^0(\vec{r}_1) \right\}, \quad (16.16)$$

$$\psi_a^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_a \left\{ \psi_n^0(\vec{r}_1) \psi_m^0(\vec{r}_2) - \psi_n^0(\vec{r}_2) \psi_m^0(\vec{r}_1) \right\}, \quad (16.17)$$

где при $n \neq m$ $C_s = C_a = \frac{1}{\sqrt{2}}$;

при $n = m$ $C_s = 1$.

В частности, основное состояние атома гелия, характеризуемое электронной конфигурацией $1s^2$, является парасостоянием; ему соответствует симметричная волновая функция координат, в нулевом приближении равная $\psi_{1s}^0(\vec{r}_1) \psi_{1s}^0(\vec{r}_2)$, что и было использовано при расчёте энергии основного состояния.

После построения правильных волновых функций (16.16) и (16.17) нулевого приближения можно найти поправки первого порядка к энергии для любых состояний атома. Для *парасостояний*, описываемых симметричной волновой функцией (16.16), эта поправка равна

$$\Delta_1 E_s = \int \Psi_s^{0*} \hat{U}_{12} \Psi_s^0 d\tau = \int \gamma \cdot \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_s^0|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (16.18)$$

а для *ортосостояний*, которым соответствует антисимметричная волновая функция (16.17), –

$$\Delta_1 E_a = \int \Psi_a^{0*} \hat{U}_{12} \Psi_a^0 d\tau = \int \gamma \cdot \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_a^0|^2 d\tau_1 d\tau_2. \quad (16.19)$$

Подставляя выражения (16.16) и (16.17) в формулы (16.18) и (16.19) соответственно и выполняя математические операции с учётом свойств оператора потенциальной энергии, получим:

$$\Delta_1 E_s = I_\kappa + I_{об}, \quad (16.20)$$

$$\Delta_1 E_a = I_\kappa - I_{об}, \quad (16.21)$$

где введены обозначения

$$I_\kappa = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_1^0(1)|^2 |\psi_m^0(2)|^2 d\tau, \quad (16.22)$$

$$I_{об} = \int \gamma \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0(1) \psi_m^{0*}(1) \psi_m^0(2) \psi_1^{0*}(2) d\tau, \quad (16.23)$$

и учтено, что в рассматриваемой задаче $\psi_1^0(1) = \psi_{1s0}^0(\vec{r}_1)$, $\psi_1^0(2) = \psi_{1s0}^0(\vec{r}_2)$, $\psi_m^0(1) = \psi_{nlm_l}^0(\vec{r}_1)$, $\psi_m^0(2) = \psi_{nlm_l}^0(\vec{r}_2)$.

Величину (16.22) называют *кулоновским интегралом*; он определяет потенциальную энергию отталкивания зарядов $\rho_1 d\tau_1$ и $\rho_2 d\tau_2$, распределённых в пространстве с объёмными плотностями $\rho_1 = e |\psi_1^0(1)|^2$ и $\rho_2 = e |\psi_2^0(2)|^2$. По формуле (16.23) определяется так называемый *обменный интеграл*. Он обусловлен сугубо квантовыми эффектами, свойственными системам тождественных частиц; его значение равно *обменной энергии*, соответствующей *обменному взаимодействию*¹.

В результате интегрирования (16.23) с учётом явного вида функций $\psi_{1s0}^0(\vec{r})$ и $\psi_{nlm_l}^0(\vec{r})$ доказано, что обменный интеграл $I_{об} > 0$. Сравнивая выражения (16.20) и (16.21), видим, что $\Delta_1 E_s > \Delta_1 E_a$ и, следовательно, энергетические уровни парасостояния лежат выше энергетических уровней ортосостояния, соответствующих той же электронной конфигурации.

Таким образом, различие энергетических уровней парасостояния и ортосостояния объясняется обменным взаимодействием. Его влияние на энергию достаточно велико. Так, электронной конфигурации $1s2s$ соответствуют парасостояние 1S_0 и ортосостояние 3S_1 ; при этом в парасостоянии энергия атома гелия приблизительно на 0,8 эВ больше его энергии в ортосостоянии.

¹ Обменное взаимодействие проявляется не только при электростатическом взаимодействии, но и при других (например, внутриядерных) взаимодействиях.

Объясним теперь разделение спектральных термов и спектральных линий атома гелия на *синглетные* и *триплетные*. Для этого нужно рассмотреть спиновые состояния электронов более детально.

Как отмечено выше, имеются две возможности для получения антисимметричной волновой функции системы двух электронов: $\Psi_a^{(1)} = \psi_s \varphi_a$, $\Psi_a^{(2)} = \psi_a \varphi_s$. При этом в одноэлектронном приближении спиновая функция системы двух электронов $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$ строится из одноэлектронных спиновых функций $\varphi^+(\sigma)$ и $\varphi^-(\sigma)$, где $\varphi^+(\sigma)$, соответствует состоянию электрона, в котором проекция спинового момента импульса равна $+\hbar/2$, а $\varphi^-(\sigma)$ – состоянию, в котором она равна $(-\hbar/2)$. Из этих функций можно составить три двухэлектронные спиновые функции, симметричные относительно перестановки электронов:

$$\begin{aligned}\varphi_s^{(1)} &= \varphi^+(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2); \\ \varphi_s^{(2)} &= \varphi^+(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2) + \varphi^-(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2); \\ \varphi_s^{(3)} &= \varphi^-(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2)\end{aligned}\tag{16.24}$$

и одну антисимметричную

$$\varphi_a = \varphi^+(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2) - \varphi^-(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2).\tag{16.25}$$

В соответствии с определением $\varphi^+(\sigma)$ и $\varphi^-(\sigma)$, функции $\varphi_s^{(1)}$, $\varphi_s^{(2)}$, $\varphi_s^{(3)}$ описывают спиновые состояния двухэлектронной системы с проекциями S_z суммарного спина $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, равными соответственно $+\hbar$, 0 , $-\hbar$, то есть в совокупности описывают состояния со спиновым числом $S=1$ (триплетный терм). В то же время антисимметричная спиновая функция φ_a описывает состояние с единственным значением $S_z = 0$, то есть соответствует синглетному состоянию со спином $S=0$.

Учитывая, что в функции состояния Ψ_a антисимметричная спиновая функция сочетается с симметричной функцией пространственных координат и наоборот, можно сделать важный вывод: парасостояния характеризуются спиновым квантовым числом $S=0$, а ортосостояния – спиновым квантовым числом $S=1$ (таблица 16.1).

Проанализируем теперь, каким электронным конфигурациям в атоме гелия соответствуют триплетные и синглетные термы (рисунок 16.1).

Энергетически наиболее выгодной для атома гелия является электронная конфигурация $1s^2$; именно она соответствует нормальному

состоянию атома гелия. Для этой конфигурации возможен единственный синглетный терм 1S_0 ($L=0$, $S=0$, $\kappa = 1$), соответствующий парасостоянию. Атом гелия в этом состоянии не имеет магнитного момента (диамагнитен).

Таблица 16.1 – Характеристики атома гелия в пара- и ортосостояниях

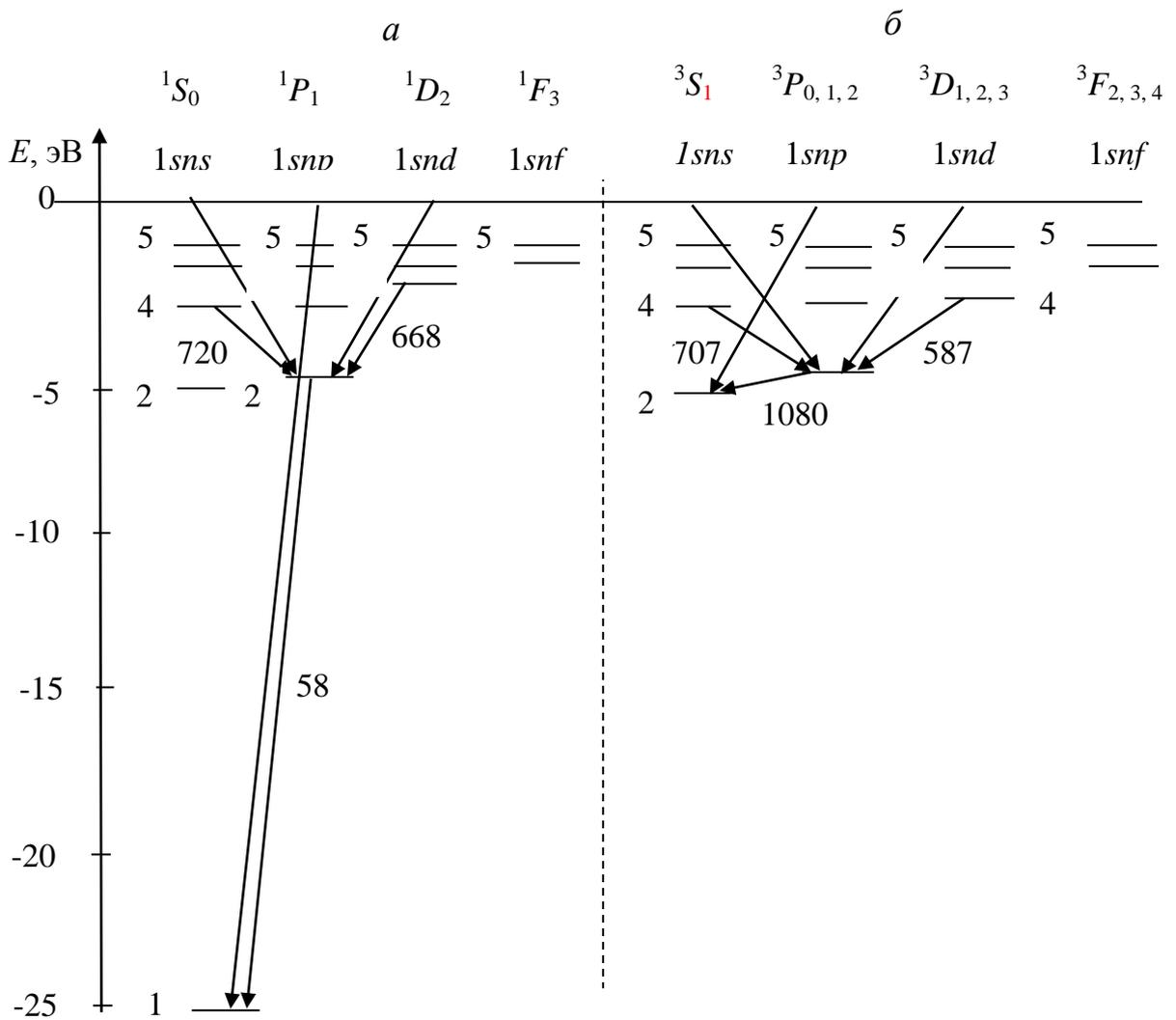
Ψ_a	m_S	S	κ	E
$\Psi_s\Phi_a$	0	0	1	$E^0 + I_\kappa + I_{об}$
$\Psi_a\Phi_s^{(1)}$	1	1	3	$E^0 + I_\kappa - I_{об}$
$\Psi_a\Phi_s^{(2)}$	0			
$\Psi_a\Phi_s^{(3)}$	-1			

Следующим по положению на шкале энергий является уровень, которому соответствует электронная конфигурация $1s2s$. Ей соответствуют два терма: 1S_0 (для парагелия) и 3S_1 (для ортогелия). Как уже отмечалось, вследствие обменного взаимодействия терм $1s2s\ ^1S_0$ лежит выше терма $1s2s\ ^3S_1$.

Терму $1s2s\ ^1S_0$ соответствует одно состояние и, следовательно, один уровень энергии, а терму $1s2s\ ^3S_1$ – три состояния, различающиеся проекциями полного момента, характеризуемого квантовым числом $J = 1$ и совпадающего в данном случае со спиновым моментом импульса. В отсутствие внешних полей этим трём состояниям соответствует один уровень энергии, который при наличии внешнего магнитного поля «расщепляется» на три компонента (тема 17).

Электронной конфигурации $1s2p$ соответствуют два терма: синглетный терм 1P_0 (для парагелия) и триплетный $^3P_{0,1,2}$ (для ортогелия). Последнему в отсутствие внешних полей соответствуют три уровня: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Различие энергий в этих состояниях обусловлено спин-орбитальным взаимодействием.

Результаты произведённого анализа проиллюстрированы на рисунке 16.1, где изображена диаграмма энергетических уровней атома гелия в орто- и парасостояниях. Используя эту диаграмму и учитывая правила отбора для разрешённых переходов, можно объяснить спектр атома гелия. Для некоторых переходов, показанных на схеме, рядом со стрелкой записаны длины волн соответствующих им спектральных линий, выраженные в нанометрах.



a – парасостояние; *b* – ортосостояние

Рисунок 16.1 – Диаграмма энергетических уровней атома гелия в синглетных и триплетных состояниях (без учёта спин-орбитального взаимодействия и без соблюдения масштаба)

Для атома гелия выполняются обычные правила отбора, имеющие место для дипольного излучения: разрешены переходы, при которых $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме переходов между состояниями, для которых $J_n = J_m = 0$). Новым (по сравнению с атомом водорода и щелочными металлами) является правило отбора, в соответствии с которым $\Delta S = 0$ и запрещены *интеркомбинационные переходы*, то есть переходы между синглетными и триплетными термами.

В соответствии с этим в спектрах гелия регистрируются два набора линий: один, соответствующий синглет – синглетным (спектр парагелия), и другой, соответствующий триплет – триплетным квантовым переходам (спектр ортогелия).

Таким образом, в природе нет двух разных химических элементов, называемых парагелием и ортогелием, каждому из которых соответствует собственный спектр излучения. Одна из наблюдаемых в эксперименте система спектральных линий соответствует переходам между парасостояниями атома гелия, а другая – переходам между его ортосостояниями.

Вследствие спин-орбитального взаимодействия происходит снятие вырождения (расщепление) энергетических уровней атомов по квантовому числу J , обуславливающее тонкую структуру спектральных линий. Однако в атоме гелия спин-орбитальному взаимодействию соответствует небольшая по величине энергия, и расщепление термов и спектральных линий атома гелия относительно невелико.

В атомных системах, содержащих в основном состоянии кроме полностью заполненных электронных оболочек два электрона в ns -оболочке, спин-орбитальное взаимодействие становится более существенным. При этом частично снимается запрет с интеркомбинационных переходов, что обуславливает появление в спектрах этих атомов соответствующих спектральных линий относительно невысокой интенсивности.

Тема 17. Атом во внешнем магнитном поле

[..\Презентации\Тема 17.pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 7 Магнитный момент атома; атом в магнитном поле.pdf](#)

- 1 Сущность эффекта Зеемана; классическая модель Лоренца.
- 2 Квантовая модель простого эффекта Зеемана.
- 3 Квантовая модель сложного эффекта Зеемана.
- 4 Эффект Пашена – Бака.

В темах 13, 14 показано, что в отсутствие внешних полей энергия атома определяется его электронной конфигурацией и значениями квантовых чисел L , S и J (при $\vec{L} - \vec{S}$ -связи).

В отсутствие внешних полей все направления в пространстве эквивалентны, и поэтому энергия атома не зависит от направления вектора полного момента \vec{J} в пространстве, или иначе – от его проекции на какое-либо направление (например, на ось OZ), то есть от магнитного квантового числа m_J , которое при заданном J , может принимать $2J + 1$ значений. Таким образом, в отсутствие внешних полей все уровни, которым соответствует $J \neq 0$, вырождены с кратностью $2J + 1$. Снять это вырождение можно, создавая условия, при которых некоторое направление в пространстве будет физически выделено, например, вследствие воздействия на атом внешнего магнитного или электрического поля. Другими словами, под действием внешних полей происходит дополнительное расщепление уровней энергии, и как следствие – расщепление спектральных линий.

Расщепление спектральных линий атомных систем, помещённых во внешнее магнитное поле, называют *эффектом Зеемана*. Расщепление спектральных линий атомных систем, помещённых во внешнее электрическое поле, называют *эффектом Штарка*.

Так как расщепление спектральных линий обусловлено расщеплением энергетических уровней атомов, то термины «эффект Зеемана» и «эффект Штарка» относят и к происходящему под действием внешних полей расщеплению энергетических уровней.

Расщепление спектральных линий под действием внешнего магнитного поля было впервые обнаружено в 1896 году П. Зееманом. Количественное объяснение этого явления в рамках классической теории дано Х. А. Лоренцем. В соответствии с теорией Лоренца при наблюдении излучения атомов перпендикулярно направлению вектора

индукции внешнего магнитного поля спектральная линия с частотой ν_0 должна расщепляться на три компонента с частотами ν_0 , $\nu_0 + \Delta\nu_n$, $\nu_0 - \Delta\nu_n$. Величину

$$\Delta\nu_n = eB / (4\pi m), \quad (17.1)$$

зависящую от модуля вектора индукции внешнего магнитного поля \vec{B} , называют *нормальным расщеплением*. Компоненты расщепления линейно поляризованы: крайние (σ -компоненты) – перпендикулярно к направлению \vec{B} , средний (π -компонент) – параллельно \vec{B} .

В одних случаях экспериментально наблюдаемая картина расщепления спектральных линий в точности соответствует теории Лоренца, в других она значительно сложнее: наблюдается число компонентов расщепления, превышающее три, и величина расщепления спектральных компонентов $\Delta\nu$ не описывается формулой (17.1). Расщепление на три компонента, описываемое на основе теории Лоренца, было названо *нормальным* или *простым эффектом Зеемана*, а расщепление с образованием большего числа компонентов – *аномальным*, или *сложным эффектом Зеемана*.

Последовательное описание эффекта Зеемана (как простого, так и сложного) было получено в рамках квантовой теории с учётом спинового магнитного момента атомов.

Рассмотрим упрощённый вариант этого описания, на основе которого, тем не менее, удаётся объяснить основные закономерности эффекта Зеемана.

Когда атом помещён в магнитное поле, его полная энергия состоит из двух частей: внутренней энергии атома и энергии его взаимодействия с внешним магнитным полем. Энергия взаимодействия определяется индукцией магнитного поля \vec{B} и магнитными моментами (как орбитального, так и спинового происхождения) электронов атома (мы не рассматриваем здесь влияния магнитного момента ядра, который значительно меньше указанных моментов).

Дополнительная энергия, приобретаемая системой, обладающей магнитным моментом $\vec{\mu}$, в результате её взаимодействия с внешним магнитным полем, в классической физике равна по величине и противоположна по знаку скалярному произведению векторов $\vec{\mu}$ и \vec{B} и определяется по формуле

$$\Delta E_B = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}). \quad (17.2)$$

Это выражение получено в линейном по полю приближении; именно

в этом приближении мы произведём дальнейший анализ.

При квантовомеханическом описании выражение (17.2) также применимо, при этом модуль магнитного момента атома $|\vec{\mu}|$ прямо пропорционален модулю момента импульса и квантован по правилу, аналогичному правилу квантования момента импульса $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$. При воздействии внешнего магнитного поля вектор \vec{J} прецессирует вокруг вектора индукции магнитного поля \vec{B} , не является инвариантной величиной и не характеризует состояния атома. Инвариантной в этих условиях является проекция J_z на направление вектора \vec{B} , квантованная по правилу $J_z = \hbar m_J$, где $m_J = J, J-1, \dots, -J$. Во внешнем магнитном поле энергия атома изменяется на величину, зависящую от квантового числа m_J , а исходный уровень энергии с заданным значением J расщепляется на $2J+1$ компонентов, то есть снимается вырождение по квантовому числу m_J . Проиллюстрируем указанное расщепление для состояний с различными значениями J (рисунок 17.1).

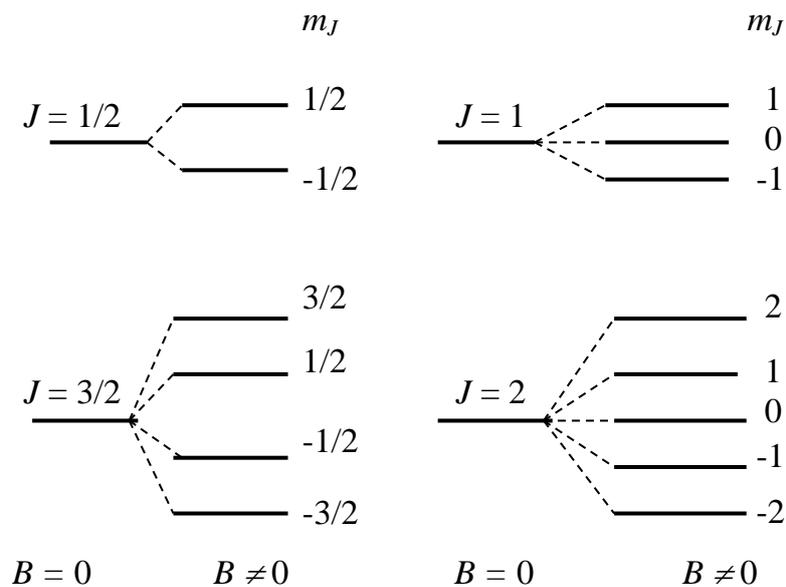


Рисунок 17.1 – Расщепление энергетических уровней атома во внешнем магнитном поле

Выясним далее, в каких случаях в магнитном поле наблюдается простой эффект Зеемана, а в каких – сложный.

Рассмотрим сначала случай, когда энергия взаимодействия атома с внешним магнитным полем значительно больше энергии спин-орбитального взаимодействия (то есть на атом действует так называемое «сильное» магнитное поле). При этом векторы \vec{L} и \vec{S}

(следовательно, и векторы орбитального $\vec{\mu}_L$ и спинового $\vec{\mu}_S$ магнитных моментов) независимо друг от друга прецессируют вокруг направления вектора \vec{B} , параллельного оси OZ (рисунок 17.2). Учтём, что угловая частота прецессии вектора \vec{S} вдвое больше угловой частоты прецессии вектора \vec{L} ($\vec{\mu}_L = \Gamma\vec{L}$ и $\vec{\mu}_S = 2\Gamma\vec{S}$). В этом случае оператор магнитного момента атома определяется следующим образом:

$$\hat{\vec{\mu}}_J = \Gamma(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}}), \quad (17.3)$$

где Γ – гиромагнитное отношение;

$\hat{\vec{L}}$ и $\hat{\vec{S}}$ – операторы орбитального и спинового моментов импульса атома соответственно.

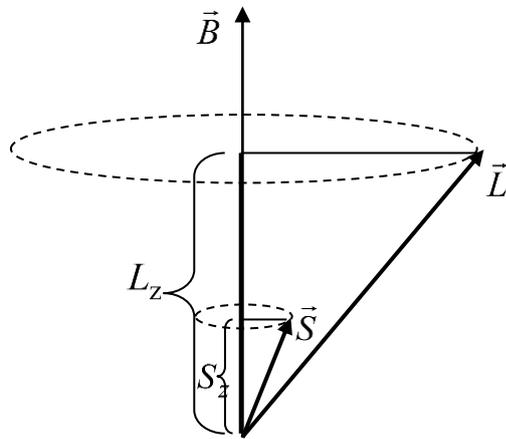


Рисунок 17.2 – Прецессия орбитального и спиновых моментов импульса атома в сильном магнитном поле

Подставляя (17.3) в (17.2), получим оператор взаимодействия магнитного момента атома с внешним магнитным полем \vec{B} :

$$\hat{U} = -\Gamma(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}})\vec{B}. \quad (17.4)$$

Используя теорию возмущений, добавку к энергии атома ΔE_B , обусловленную воздействием на него магнитного поля, можно найти как усреднённое по невозмущённому состоянию атома значение оператора энергии взаимодействия (17.4):

$$\Delta E_B = -\Gamma \overline{(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{S}})} \vec{B}, \quad (17.5)$$

где чертой обозначено указанное усреднение.

Производя усреднение в соответствии с (17.5) и учитывая правила

квантования проекций орбитального ($L_z = \hbar m_L$) и спинового ($S_z = \hbar m_S$) моментов, получим

$$\Delta E_{\text{сильн}} = -\Gamma \overline{(\hat{L} + 2\hat{S})} \vec{B} = -\Gamma B (L_z + 2S_z) = \mu_B B (m_L + 2m_S). \quad (17.6)$$

Таким образом, в сильном магнитном поле энергия атома в стационарном состоянии определяется по формуле

$$E = E_0 + \Delta E_{\text{сильн}} = E_0 + (m_L + 2m_S) \mu_B B, \quad (17.7)$$

где E_0 – энергия атома в отсутствие магнитного поля.

В соответствии с (17.7) в рассматриваемом приближении разность энергий двух уровней

$$(E_i + \Delta E_i) - (E_k + \Delta E_k) = h(\nu + \Delta\nu),$$

и, следовательно,

$$E = E_0 + \Delta E_{\text{сильн}} = E_0 + (m_L + 2m_S) \mu_B B,$$

или в шкале частот

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_i - \Delta E_k}{h} = (\Delta m_L + 2\Delta m_S) \Delta\nu_H, \quad (17.8)$$

где $m_L = L, L-1, \dots, 0, -1, \dots, -L$;

$m_S = S, S-1, \dots, 0, -1, \dots, -S$.

При этом разрешёнными являются переходы, для которых выполнены следующие правила отбора: $\Delta m_L = 0, \pm 1$; $\Delta m_S = 0$. Поэтому из (17.8) окончательно следует:

$$\Delta\nu = 0, \pm \Delta\nu_H,$$

то есть при воздействии сильного магнитного поля вместо одной спектральной линии с частотой ν_0 в спектре наблюдается простой триплет Лоренца. Иначе говоря, в указанных условиях регистрируется нормальный эффект Зеемана.

В качестве примера рассмотрим переход ${}^2P_{1/2, 3/2} \Rightarrow {}^2S_{1/2}$ в атоме натрия при действии сильного внешнего магнитного поля.

Так как в данном описании мы не учитываем спин-орбитального взаимодействия, то в отсутствие внешнего магнитного поля терм ${}^2P_{1/2, 3/2}$ можно считать нерасщеплённым. При этом указанному переходу в спектре должна соответствовать одна линия (рисунок 17.3).

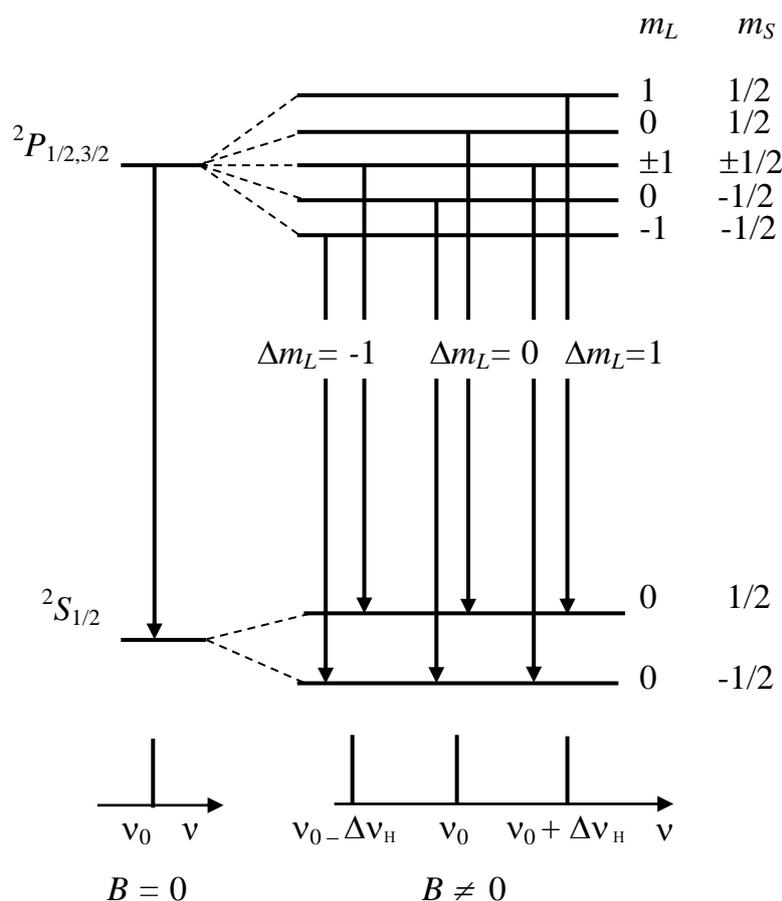


Рисунок 17.3 – Расщепление спектральной линии главной серии натрия в сильном магнитном поле

Для анализа расщепления термов при наличии сильного магнитного поля найдём значения $m_L + 2m_S$, определяющие, в соответствии с формулой (17.6), дополнительную энергию $\Delta E_{\text{сильн}}$. Результаты сведём в таблицу 17.1.

Таблица 17.1 – Сведения для расчёта дополнительной энергии $\Delta E_{\text{сильн}}$ атома натрия в сильном внешнем магнитном поле

Терм	m_L	m_S	$m_L + 2m_S$
$^2S_{1/2}$	0	1/2, -1/2	1, -1
$^2P_{1/2, 3/2}$	1	1/2, -1/2	2, 0
	0	1/2, -1/2	1, -1
	-1	1/2, -1/2	0, -2

Учитывая результаты расчёта в формуле (17.7), видим, что терм $^2S_{1/2}$ расщепляется на два компонента (величина их расщепления равна

$2\mu_B B$), а терм ${}^2P_{1/2, 3/2}$ – на пять компонентов с расщеплением $\mu_B B$ (рисунок 17.3).

Отообразим на рисунке 17.3 переходы, удовлетворяющие правилам отбора $\Delta m_L = 0, \pm 1$; $\Delta m_S = 0$. Анализируя частоты спектральных линий, соответствующих шести разрешённым переходам, видим, что они одинаковы для пар переходов, в которых соблюдаются условия $\Delta m_L = 0$ (частота ν_0), $\Delta m_L = -1$ (частота $\nu_0 - \Delta\nu_H$), $\Delta m_L = 1$ (частота $\nu_0 + \Delta\nu_H$). Таким образом, реализуется простой эффект Зеемана, и вычисленные частоты спектральных линий совпадают с теми, которые определены в теории Лоренца.

Для экспериментального наблюдения этих спектральных линий необходимо создать магнитное поле, индукция которого удовлетворяет условию $\mu_B B \gg \Delta E'$, где $\Delta E'$ – величина одного порядка малости с величиной спин-орбитального расщепления уровня энергии атома. Таким образом, моменты \vec{L} и \vec{S} можно считать независимыми, если $B \gg B'$ (по порядку величины $B' \sim 1$ Тл). Действительно, при выполнении этого условия экспериментально регистрируется простой эффект Зеемана.

Несколько сложнее анализ эффекта Зеемана, наблюдаемого при действии так называемого «слабого» поля, когда энергия взаимодействия магнитных моментов атома с внешним магнитным полем значительно меньше энергии спин-орбитального взаимодействия. В этом случае векторы \vec{L} и \vec{S} совершают быструю прецессию вокруг вектора полного момента \vec{J} и вместе с ним медленно прецессируют вокруг направления вектора \vec{B} (рисунок 17.4). Состояние атома во внешнем магнитном поле определяется проекцией J_z полного момента импульса на направление вектора \vec{B} .

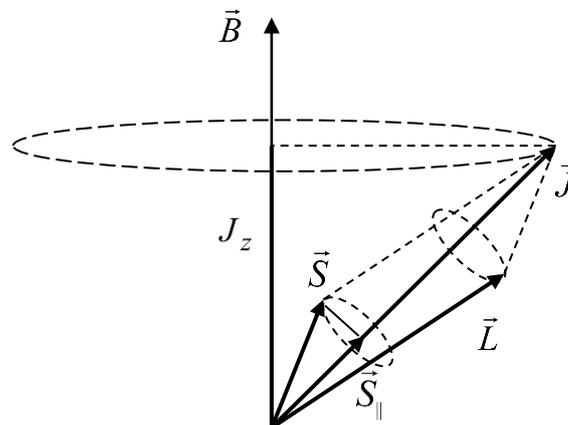


Рисунок 17.4 – Прецессия моментов импульса атома в слабом магнитном поле

На рисунке 17.5 изображена векторная модель атома, дополненная векторами магнитных моментов. Так как векторы \vec{J} и $\vec{\mu}_J$ неколлинеарны, что обусловлено различием гиромагнитных отношений для орбитальных и спиновых моментов, необходимо выделить параллельную μ_{\parallel} и перпендикулярную μ_{\perp} вектору \vec{J} составляющие вектора $\vec{\mu}_J$. Усредненная по времени составляющая μ_{\perp} равна нулю, поэтому состояние атома будет определяться проекцией $\mu_{\parallel z}$, прямо пропорциональной J_z . На основе векторной модели атома с учётом правил квантования полного, орбитального и спинового моментов для μ_{\parallel} получим выражение

$$\mu_{\parallel} = g \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (17.9)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (17.10)$$

безразмерная величина, называемая *множителем Ланде* или *g-фактором*.

Множитель Ланде является рациональным числом, зависящим от J, L, S , что подтверждается эмпирически установленным *правилом Рунге*¹.

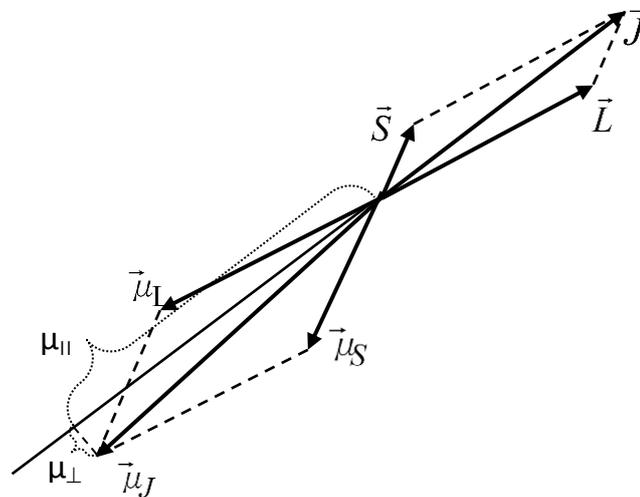


Рисунок 17.5 – Векторная модель атома

Тогда дополнительная энергия атома во внешнем магнитном поле с учётом правила квантования проекции $J_z = m_J \hbar$ может быть

¹ В соответствии с правилом Рунге разность энергий соседних компонентов является рациональным кратным нормального расщепления Δv_H , определяемого по формуле (17.1).

представлена в форме

$$\Delta E_{\text{сл}} = -(\vec{\mu}_{\parallel} \cdot \vec{B}) = \mu_B B g m_J. \quad (17.11)$$

Таким образом, в слабом магнитном поле энергия атома определяется по формуле

$$E = E_0 + \Delta E_{\text{сл}} = E_0 + g\mu_B B m_J. \quad (17.12)$$

Анализируя (17.12), видим, что в слабом магнитном поле снимается вырождение по квантовому числу m_J . При заданном значении J существует $2J+1$ значений квантового числа m_J . Поэтому в магнитном поле каждый уровень энергии расщепляется на $2J+1$ компонентов (рисунок 17.1).

Вычислим теперь частоты излучения атома в слабом магнитном поле. По правилу частот Бора имеем

$$h(\nu_0 + \Delta\nu) = (E_i + \Delta E_i) - (E_k + \Delta E_k). \quad (17.13)$$

Принимая во внимание, что $E_i - E_k = h\nu_0$, где ν_0 – частота излучения в отсутствие поля, с учётом (17.12) получаем

$$h\Delta\nu = \Delta E_i - \Delta E_k = (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \mu_B B = \quad (17.14)$$

$$= (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \frac{e\hbar}{2m} B,$$

откуда

$$\Delta\nu = (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \frac{e}{4\pi m} B. \quad (17.15)$$

Если за единицу расщепления принять нормальное лоренцево расщепление (17.1), то в этих единицах изменение частоты в слабом магнитном поле определяется по формуле

$$\Delta\nu = m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k. \quad (17.16)$$

При вычислении расщепления по формулам (17.15), (17.16) необходимо иметь в виду, что не всякие два подуровня можно комбинировать: возможности переходов ограничены правилом отбора для магнитного квантового числа $\Delta m_J = 0, \pm 1$. При этом квантовым переходам, происходящим без изменения квантового числа m_J в спектрах атомов соответствуют π -компоненты излучения, а переходам, при которых $\Delta m_J = \pm 1$, соответствуют σ -компоненты

излучения.

Таким образом, в спектрах атомов, помещённых в слабое внешнее магнитное поле, должны существовать компоненты излучения с частотой

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu = \nu_0 + (m_{J_i}g_i - m_{J_k}g_k) \frac{e}{4\pi m} B.$$

В качестве примера рассмотрим расщепление головной линии главной серии атома натрия в слабом магнитном поле. Так как в рассматриваемой ситуации спин-орбитальное взаимодействие существенно, то предварительно необходимо учесть тонкую структуру термина 2P , то есть снятие вырождения по квантовому числу J . Соответствующий фрагмент схемы энергетических уровней приведён на рисунке 17.6.

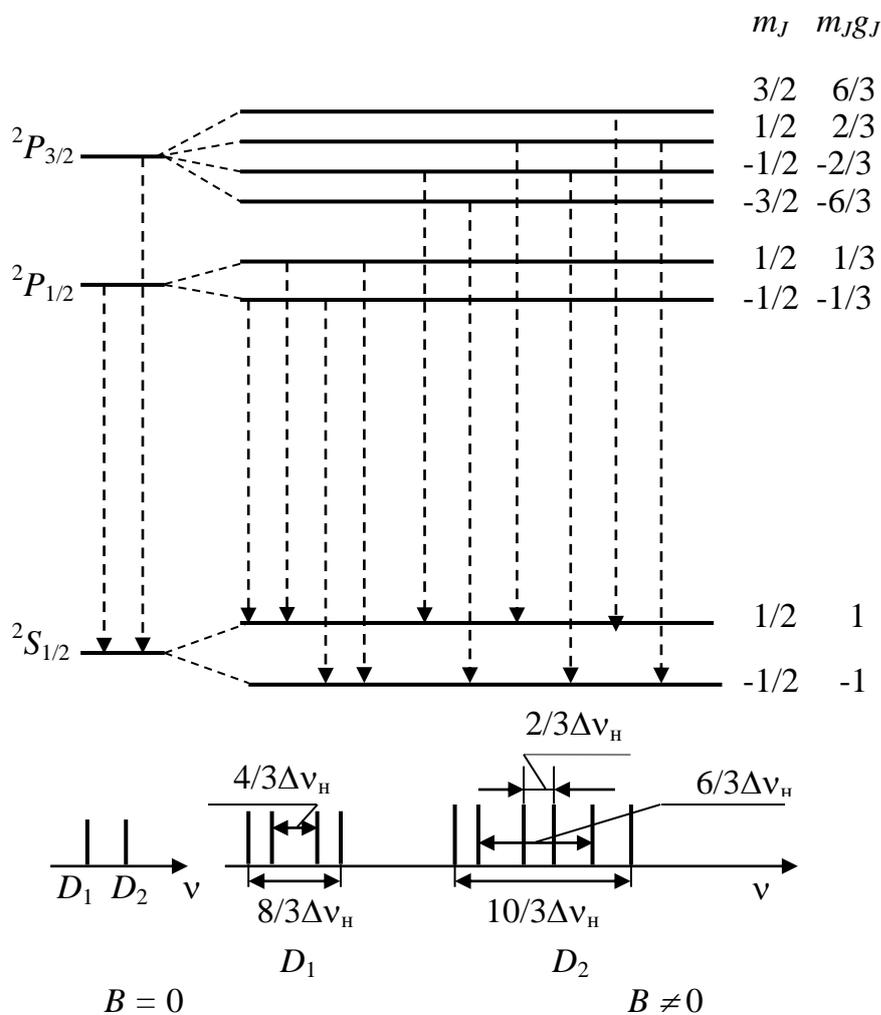


Рисунок 17.6 – Расщепление дублета натрия в слабом внешнем магнитном поле (масштаб по оси ν при $B = 0$ и $B \neq 0$ различен)

Для каждого из рассматриваемых уровней (${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$) определим возможные значения m_J , вычислим величину множителя Ланде g по формуле (17.10) и возможные значения $m_J g$, необходимые для нахождения значений дополнительной энергии $\Delta E_{\text{сл}}$ по формуле (17.11) при заданной индукции магнитного поля B . Результаты сведём в таблицу 17.2.

Таблица 17.2 – Сведения для расчёта дополнительной энергии $\Delta E_{\text{сл}}$ атома натрия, находящегося в слабом внешнем магнитном поле

Терм	m_J	g	$m_J g$
${}^2S_{1/2}$	1/2, -1/2	2	1, -1
${}^2P_{1/2}$	1/2, -1/2	2/3	1/3, -1/3
${}^2P_{3/2}$	3/2, 1/2, -1/2, -3/2	4/3	6/3, 2/3, -2/3, -6/3

Таким образом, терм ${}^2S_{1/2}$ расщепляется на два компонента с разностью энергий $2\mu_B B$, терм ${}^2P_{1/2}$ – также на два компонента с разностью энергий $\frac{2}{3}\mu_B B$, а терм ${}^2P_{3/2}$ – на четыре компонента с величиной расщепления $\frac{4}{3}\mu_B B$.

Воспользуемся правилами отбора $\Delta m_J = 0, \pm 1$ и выделим разрешённые излучательные переходы (рисунок 17.6). Как видим, линия D_1 дублета расщепляется в магнитном поле на четыре компонента, а линия D_2 – на шесть компонентов. При этом разности частот компонентов расщепления выражаются через нормальное расщепление $\Delta\nu_n$ посредством рациональных чисел.

Таким образом, в рассмотренном случае проявляется сложный эффект Зеемана.

Особый интерес представляет влияние внешнего магнитного поля на синглет – синглетные переходы.

Проанализируем расщепление на примере спектральной линии кадмия с $\lambda = 643,85$ нм, при исследовании которого и был открыт нормальный эффект Зеемана. Указанная линия соответствует переходу ${}^1D_2 \Rightarrow {}^1P_1$. Легко убедиться в том, что для синглетных термов ($S = 0$, $J = L$) множитель Ланде равен единице и в магнитном поле энергия атома

$$E_{\text{сп}} = E_0 + \Delta E_{\text{сп}} = E_0 + m_J \mu_B B.$$

Для уровня 1P_1 ($L=1$; $S=0$; $J=1$) возможны значения квантового числа $m_J = 0, \pm 1$.

Следовательно, дополнительная энергия, обусловленная взаимодействием магнитного момента атома с внешним магнитным полем: $\Delta E_1 = 0$ (при $m_J = 0$); $\Delta E_2 = \mu_B B$ (при $m_J = 1$); $\Delta E_2 = -\mu_B B$ (при $m_J = -1$), и в результате снятия вырождения по m_J образуются три энергетических уровня. Один из них характеризуется прежним значением энергии ($E_{\text{сп}} = E_0$), а два других симметрично смещены от него на величину $\mu_B B$ (рисунок 17.7).

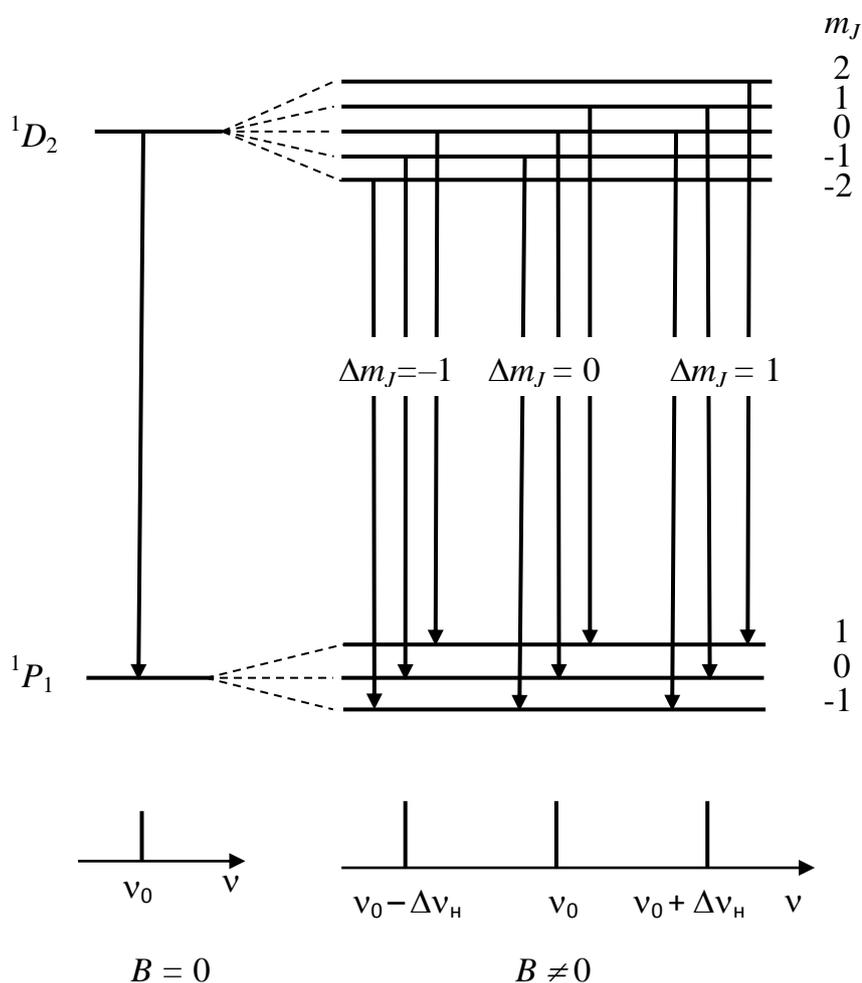


Рисунок 17.7 – Схема переходов между энергетическими уровнями атома кадмия при нормальном эффекте Зеемана

Уровень 1D_2 расщепляется на пять компонентов в соответствии со значениями $m_J = 0, \pm 1, \pm 2$. Полученная система уровней в шкале энергий симметрично расположена относительно исходного уровня,

а разность энергий соседних уровней составляет $\mu_B B$.

Следовательно, компоненты расщепления обоих уровней расположены эквидистантно.

Учитывая правила отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$, можно выделить разрешённые переходы, обуславливающие экспериментально регистрируемые спектральные линии. Как видно на рисунке 17.7, в рассматриваемой системе энергетических уровней имеют место девять разрешённых переходов.

Воспользуемся правилом частот Бора и определим частоту излучения, соответствующего этим переходам:

$$\nu = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{1}{h}(E_i + \Delta E_i - E_k - \Delta E_k) = \nu_0 + \frac{\Delta E_i - \Delta E_k}{h},$$

где ν_0 – частота излучения, соответствующего спектральной линии, регистрируемой в отсутствие внешнего магнитного поля.

При этом увидим, что переходы, удовлетворяющие правилу отбора $\Delta m_j = 0$, обуславливают одну спектральную линию с частотой ν_0 , а переходы, при которых $\Delta m_j = +1$ и $\Delta m_j = -1$, обуславливают излучение с частотами $\nu_0 + \Delta \nu_H$ и $\nu_0 - \Delta \nu_H$, которым сопоставляются два смещённых компонента расщепления спектральной линии, что соответствует экспериментальным результатам.

Отметим также, что величина $\Delta \nu_H = \frac{\mu_B B}{h} = \frac{e}{4\pi m} B$ совпадает с теоретически рассчитанным Х. А. Лоренцем нормальным расщеплением (17.1), и что в синглет-синглетных переходах, независимо от величины индукции внешнего магнитного поля, всегда наблюдается простой эффект Зеемана.

Анализируя результаты теоретического рассмотрения влияния магнитного поля на спектры атомов, можно сделать вывод о том, что нормальный эффект Зеемана, то есть расщепление спектральных линий на три компонента во внешнем магнитном поле, наблюдается:

- 1) при переходах между синглетными термами ($S = 0, J = L$)²;
- 2) при переходах между уровнями, для одного из которых $L = 0$ ($J = S$)³; для этих уровней $g = 2$, но так как гиромангнитное отношение для спина в два раза больше гиромангнитного отношения для орбитальных моментов, величина расщепления также равна $\mu_B B$;

² Полный момент импульса атома определяется только орбитальным моментом.

³ Полный момент импульса атома определяется только спиновым моментом.

3) при переходах между уровнями $J=1$ и $J=0$, так как уровень с $J=0$ не расщепляется, а уровень с $J=1$ расщепляется на три компонента;

4) в сильных магнитных полях для любых электронных переходов.

Таким образом, в сильном магнитном поле расщепление уровней определяется в соответствии с выражением (17.7), а в слабом – с выражением (17.12). Понятно, что величину $\Delta E_{\text{сильн}}$ следует добавлять к средней энергии мультиплета с заданными числами L и S (но не J), а $\Delta E_{\text{сл}}$ – к энергии компонента мультиплета с заданными L, S, J .

Мы проанализировали эффект Зеемана в предельных случаях слабого и сильного магнитного поля. В промежуточной области значений индукции магнитного поля произвести такой анализ значительно труднее. Закономерностью, общей для разных атомов при переходе от слабого поля к сильному, является превращение сложного эффекта Зеемана в простой. Это явление называют *эффектом Пашена – Бака*.

Отметим в заключение, что термины «нормальный» и «аномальный» применительно к эффекту Зеемана крайне неудачны уже потому, что эффект, называемый аномальным, встречается гораздо чаще. В связи с этим рекомендуется использовать термины «простой» и «сложный» эффект Зеемана, а об аномальном и нормальном эффекте говорить только в историческом контексте.

Наряду с рассмотренными выше излучательными переходами между двумя расщеплёнными в магнитном поле уровнями энергии атома, наблюдаются и переходы между зеемановскими компонентами *одного и того же уровня*. Энергии ΔE квантов, соответствующих таким переходам, даже в сильных магнитных полях на несколько порядков меньше, чем при переходах между зеемановскими *компонентами разных уровней*, и соответственно частоты $\nu = \Delta E / h$ излучения находятся в микроволновом диапазоне (например, при $B \sim 1$ Тл частота $\nu \sim 10^4 \div 10^5$ МГц). При воздействии на атомы, помещенные в постоянное магнитное поле, электромагнитного излучения «резонансной» частоты $\nu_{\text{рез}} = \Delta E / h$ происходит резонансное поглощение энергии. В связи с этим само явление называют *магнитным резонансом*.

Явление магнитного резонанса лежит в основе методов радиоспектроскопии. Различают несколько видов магнитного резонанса.

Электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) называют магнитный резонанс в парамагнитном веществе (тема 24). Этот эффект открыт Е. К. Завойским в 1944 году.

В слабом магнитном поле резонансная частота

$$\nu_{\text{ЭПР}} = \frac{g\mu_B B}{h}, \quad (17.17)$$

где B – модуль индукции внешнего магнитного поля;
 g – множитель Ланде.

Электронным ферромагнитным резонансом (ЭФР) называют электронный парамагнитный резонанс, который наблюдается для ферромагнитных образцов. На резонансный характер поглощения электромагнитных волн ферромагнетиками в 1911–1913 годах впервые указал В. К. Аркадьев.

Коэффициент резонансного поглощения энергии в ферромагнетиках на несколько порядков больше, чем в парамагнетиках. Расчёт ферромагнитного резонанса нельзя основывать на рассмотрении квантовых переходов между компонентами зеемановского расщепления уровней отдельных атомов, как в случае ЭПР. В ферромагнитном образце электроны образуют связанный коллектив. Поэтому поглощение энергии переменного электромагнитного поля происходит вследствие взаимодействия этого поля с магнитными моментами макроскопических по объёму элементов образца. Резонансные частоты при ферромагнитном резонансе зависят не только от индукции внешнего магнитного поля B_0 , но и от формы образца. В простейшем случае однородно намагниченного изотропного образца сферической формы, радиус которого мал по сравнению с длиной волны переменного сверхвысокочастотного (СВЧ) поля, резонансная частота $\nu_{\text{ЭФР}}$ определяется по формуле (17.17) при $g = 2$.

Если образец имеет доменную структуру, то картина ЭФР усложняется и возможно появление нескольких резонансных частот.

Доступен наблюдению и *ядерный магнитный резонанс* – явление, обусловленное магнитными моментами ядер атомов.

Как электронный, так и ядерный магнитный резонанс имеют огромное прикладное значение, в частности в спектроскопии сверхвысокого разрешения и медико-биологических исследованиях (ядерно-магнитная томография).

Тема 18. Атом во внешнем электрическом поле

[..\Презентации\Тема 18.pdf](#)

- 1 Сущность эффекта Штарка.
- 2 Линейный и квадратичный эффект Штарка.
- 3 Структура уровней атома водорода в электрическом поле.

Эффектом Штарка называют явление расщепления спектральных линий атомных систем, помещённых во внешнее электрическое поле. Это явление было открыто И. Штарком в 1913 году при исследовании спектра атомарного водорода, а первое описание наблюдаемых закономерностей расщепления в спектре водорода дано П. Эпштейном и К. Шварцшильдом (1916) в рамках теории Бора. Полученные впоследствии многочисленные экспериментальные проявления эффекта Штарка для разных атомных систем были объяснены на основе квантовой механики.

Расщепление (и сдвиг) спектральных линий атомных систем, помещённых во внешнее электрическое поле, является следствием расщепления (и смещения) энергетических уровней, которое обусловлено изменением энергии атома на величину U_ε в результате воздействия на него этого поля. Гамильтониан атома, находящегося во внешнем электрическом поле, можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}_\varepsilon, \quad (18.1)$$

где \hat{H}_0 – гамильтониан изолированного атома.

Зная гамильтониан \hat{H} , можно записать уравнение Шрёдингера для атома, находящегося во внешнем электрическом поле, напряжённость которого $\vec{\varepsilon}$, и определить изменение энергии атома.

Если поле $\vec{\varepsilon}$ слабое, то оператор \hat{U}_ε является малой добавкой к \hat{H}_0 . При этом собственные функции Ψ и собственные значения E оператора \hat{H} мало отличаются от собственных функций Ψ^0 и собственных значений E^0 гамильтониана \hat{H}_0 , соответствующего невозмущённому атому. Поэтому их можно найти с применением теории возмущений, решая предварительно уравнение

$$\hat{H}_0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0.$$

Поправка к энергии в первом приближении может быть найдена как

значение потенциальной энергии атома, обусловленной воздействием внешнего электрического поля, усреднённое по функциям состояния невозмущённого атома Ψ_k^0 :

$$E_k^1 = \int \Psi_k^{0*} \hat{U}_\varepsilon \Psi_k^0 dV. \quad (18.2)$$

Если в отсутствие внешнего электрического поля электрический дипольный момент системы отличен от нуля ($\vec{P} \neq 0$), то значение дополнительной энергии, приобретаемой системой под действием электрического поля, прямо пропорционально модулю напряжённости этого поля ε :

$$U_\varepsilon = -(\vec{P} \cdot \vec{\varepsilon}). \quad (18.3)$$

В отличие от магнитного момента, дипольный электрический момент атома не квантуется, и заданное состояние атомной системы характеризуется средним значением дипольного момента.

Для атомных систем, имеющих центр симметрии, среднее значение собственного дипольного момента равно нулю. Во внешнем электрическом поле атомная система приобретает *индуцированный* дипольный момент

$$\vec{P}_{\text{инд}} = \alpha \vec{\varepsilon}, \quad (18.4)$$

где α – поляризуемость системы.

Для такой системы, в отличие от систем, обладающих собственным моментом, дополнительная энергия прямо пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля:

$$U_\varepsilon = -\frac{1}{2} \alpha \varepsilon^2. \quad (18.5)$$

Так как для свободного атома характерна центральная симметрия, его электрический дипольный момент в отсутствие внешнего поля равен нулю и энергия взаимодействия атома с электрическим полем характеризуется зависимостью (18.5). Вследствие этого типичным для атомов является *квадратичный эффект Штарка*, при котором расщепление и сдвиг уровней энергии и спектральных линий прямо пропорциональны квадрату напряжённости электрического поля.

Квадратичный эффект Штарка проявляется в слабом электрическом поле, то есть в поле, в котором дополнительная энергия U_ε мала по сравнению с разностью энергий, соответствующих соседним

энергетическим уровням. При $\varepsilon \approx 10^7$ В/м величина этого расщепления составляет $\sim 10^{-1}$ см $^{-1}$.

В сильных и промежуточных полях, когда дополнительная энергия U_ε больше или того же порядка величины, что и разность энергий соседних энергетических уровней, может наблюдаться линейный эффект Штарка. Это явление наблюдается для водородоподобных систем и возбуждённых уровней сложных атомов. Расщепление при линейном явлении Штарка приблизительно на два порядка превышает соответствующую величину при квадратичном эффекте.

В однородном электрическом поле, обладающем аксиальной симметрией, полный момент атома \vec{J} не сохраняется (не является интегралом движения), а инвариантной величиной остаётся проекция полного момента J_z на ось Z (направление оси симметрии Z совпадает с направлением вектора $\vec{\varepsilon}$).

При эффекте Штарка, как и при эффекте Зеемана, дополнительная энергия атома зависит от магнитного квантового числа m_J . Однако в электрическом поле дополнительная энергия зависит от $|m_J|$, чем обусловлено расщепление энергетического уровня:

– при заданном целочисленном значении J на $J + 1$ компонентов, которым ставятся в соответствие значения $|m_J| = 0, 1, 2, \dots, J$;

– при заданном полуцелом значении J – на $J + 1/2$ компонентов, которым соответствуют значения $|m_J| = 1/2, 3/2, \dots, J$.

При квадратичном эффекте Штарка поляризуемость атома определяется в соответствии с формулой

$$\alpha = A_k + B_k m_J^2, \quad (18.6)$$

где $A_k = \gamma_k - \frac{2}{3} \beta_k J(J + 1)$;

B_k, γ_k, β_k – некоторые константы.

С учётом формул (18.5) и (18.6) получим

$$\Delta E_k = -\frac{1}{2} (A_k + B_k m_J^2) \varepsilon^2. \quad (18.7)$$

Таким образом, под действием электрического поля уровни энергии атома испытывают сдвиг и расщепление, определяемые в соответствии с формулой (18.7). Расщепление происходит, если квантовое число $J > 1/2$. При $J = 0$ и при $J = 1/2$ модуль m_J принимает только одно значение, и имеет место сдвиг уровня без его расщепления.

Структура спектральных линий атома, находящегося в электрическом поле, определяется разрешёнными переходами между компонентами расщепления исходного и конечного уровней. Такие переходы удовлетворяют правилам отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

Рассмотрим в качестве примера расщепление спектральных линий дублета калия с длинами волн $\lambda_1 = 404,72$ нм и $\lambda_2 = 404,41$ нм, которые соответствуют переходам между состояниями $4p^2P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ и $2p^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2S_{1/2}$ (рисунок 18.1) в слабом электрическом поле (напряжённость $\varepsilon \approx 10^5$ В/м). В таких условиях величина смещения энергетического уровня, обусловленного взаимодействием атома с электрическим полем, мала по сравнению с величиной дублетного расщепления термина 2P .

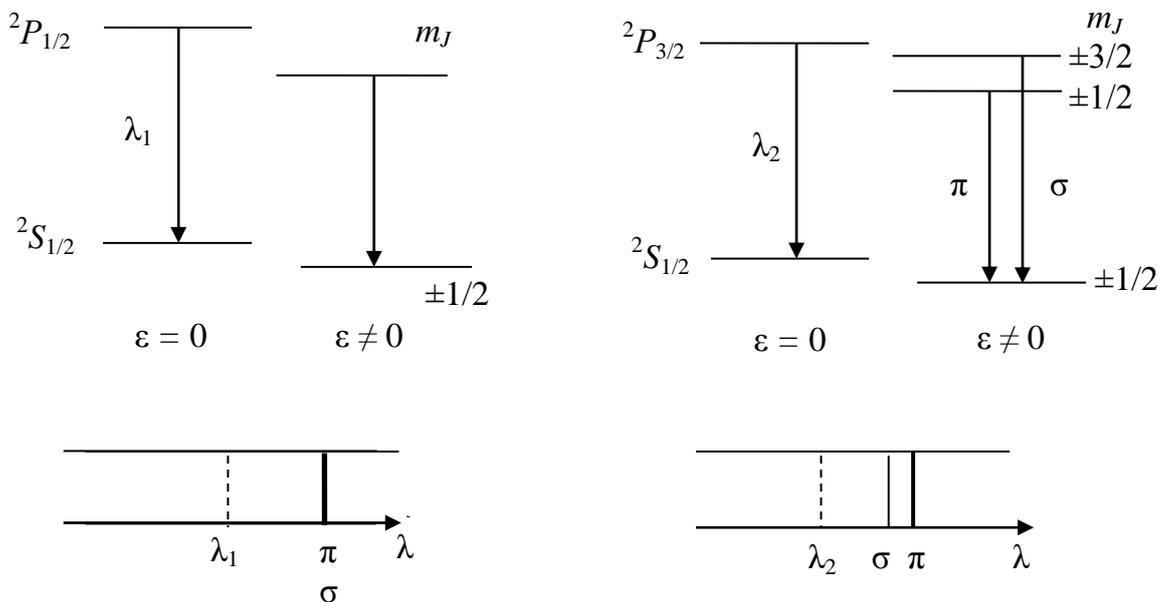


Рисунок 18.1 – Квадратичный эффект Штарка для дублета в главной серии атома калия

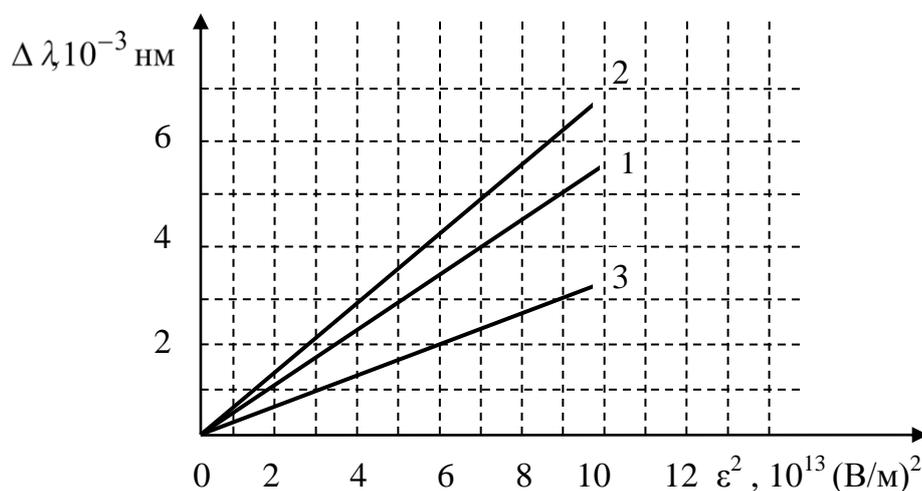
Воспользуемся формулой (18.7) для анализа смещения каждого из указанных уровней при соответствующих значениях квантового числа m_j .

Так как величина смещения энергетического уровня атома при квадратичном эффекте Штарка зависит от модуля квантового числа m_j , то уровни $^2P_{1/2}$ и $^2S_{1/2}$ смещаются в направлении меньших энергий, а уровень $^2P_{3/2}$, для которого возможны два разных по модулю значения

m_j : $|m_j|=1/2; 3/2$, – расщепляется на два подуровня, смещённых в направлении меньших энергий от исходного уровня (рисунок 18.1). Вследствие этого в спектре испускания калия спектральная линия с длиной волны λ_1 смещается в длинноволновую область, а спектральная линия с длиной волны λ_2 расщепляется на два компонента, которые также смещены в длинноволновую область относительно исходной спектральной линии (рисунок 18.1); величина смещения линий прямо пропорциональна ε^2 .

Переходам, при которых $\Delta m_j = 0$, соответствуют π -компоненты с колебаниями электрического вектора вдоль направления вектора напряжённости поля. Переходам, при которых $\Delta m_j = \pm 1$, соответствуют σ -компоненты; при наблюдении в направлении, перпендикулярном напряжённости электрического поля, они регистрируются как линейно поляризованные перпендикулярно напряжённости поля. При наблюдении в направлении, параллельном напряжённости поля, σ -компоненты не поляризованы.

На рисунке 18.2 проиллюстрирована зависимость величины смещения спектральных линий от ε^2 . Экспериментально наблюдаемые зависимости находятся в хорошем соответствии с результатами теоретических расчётов.



1 – $\lambda_1 = 404,720 \text{ нм}$; 2, 3 – $\lambda_2 = 404,414 \text{ нм}$

Рисунок 18.2 – Зависимость смещения спектральных линий калия от квадрата напряжённости внешнего электрического поля

Квадратичный эффект Штарка для рассматриваемых здесь линий калия имеет место вплоть до напряжённостей электрического поля $\varepsilon = 100\,000 \text{ В/см}$. При дальнейшем увеличении напряжённости электри-

ческого поля величина расщепления энергетических уровней вследствие эффекта Штарка становится одного порядка с величиной дублетного расщепления и эффект Штарка становится линейным. Переход от квадратичного к линейному эффекту Штарка у разных атомов происходит в электрических полях разной напряжённости; у гелия линейный эффект Штарка наблюдается при $\varepsilon \geq 2\,800\,000$ В/м.

В отличие от остальных атомов, для которых в слабом поле наблюдается квадратичный эффект Штарка, для атома водорода (и всех водородоподобных ионов) имеет место *линейный эффект Штарка*. Данное отличие объясняется тем, что в отсутствие электрического поля у всех многоэлектронных атомов электрический дипольный момент равен нулю в любом из стационарных состояний, а у водородоподобных атомных систем существуют стационарные состояния, в которых электрический дипольный момент нулю не равен. При этом изменение энергии атома водорода и любой водородоподобной системы под действием электрического поля прямо пропорционально его напряжённости (формула (18.3)).

Функции состояний, в которых атом может иметь собственный электрический дипольный момент, являются суперпозициями функций состояний, характеризуемых одинаковыми значениями квантового числа n при разных значениях орбитального числа l . Понятно, что эти суперпозиции будут соответствовать стационарным состояниям (то есть состояниям с определённой энергией) при условии, что энергия атома зависит только от числа n и не зависит от числа l . Это условие выполняется только при движении электрона в кулоновском поле, то есть в водородоподобных атомах. Вследствие вырождения по l такие состояния нельзя характеризовать набором квантовых чисел, включающим орбитальное число l . Правильным набором квантовых чисел в этом случае является совокупность главного квантового числа $n = 1, 2, 3, \dots$ и так называемых «параболических» квантовых чисел, возможные наборы значений которых $n_1 = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ и $n_2 = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ одинаковы и определяются в результате решения уравнения Шрёдингера в первом приближении теории возмущений с использованием параболических координат [24]. При этом формула для расчёта смещения уровня имеет вид:

$$\Delta E_\varepsilon = A_0 n (n_1 - n_2) \varepsilon, \quad (18.8)$$

где $A_0 = \frac{3\hbar^2}{2me}$.

Модуль магнитного квантового числа связан с числами n , n_1 и n_2 посредством соотношения

$$n = n_1 + n_2 + |m_j| + 1 \quad (18.9)$$

и принимает значения $|m_j| = 0, 1, \dots, n-1$.

Основное состояние атома водорода ($n=1, l=0, m_j=0$) не вырождено; при этом в соответствии с формулами (18.8), (18.9) $n_1 = n_2 = m_j = 0$. Поэтому для атома водорода в основном состоянии $\Delta E_\varepsilon = 0$, то есть линейный эффект Штарка отсутствует.

Вычисляя поправку к энергии атома водорода во втором приближении теории возмущений, можно убедиться, что в основном состоянии для него имеет место квадратичный эффект Штарка.

Иная ситуация возникает при $n \neq 1$.

Как следует из формулы (18.8), при заданном значении главного квантового числа n энергия атома в электрическом поле изменяется на величину, определяемую разностью ($n_1 - n_2$), для которой возможны $(2n-1)$ значений. В частности для энергетического уровня с $n=2$ возможны значения квантовых чисел и изменения энергии, приведённые в таблице 18.1.

Таблица 18.1 – Квантовые числа и выраженное в единицах $A_0\varepsilon$ изменение энергии ΔE атома водорода во внешнем электрическом поле

n	n_1	n_2	$ m_j $	$n_1 - n_2$	$\Delta E, A_0\varepsilon$
2	0	1	1	-1	-2
2	1	0	1	1	2
2	1	1	0	0	0

Видим, что энергетический уровень с $n=2$ расщепляется на три подуровня, которым соответствуют энергии E_2 , $E_2 + 2A_0\varepsilon$ и $E_2 - 2A_0\varepsilon$, где $E_2 = -\gamma^2 \frac{me^4}{8\hbar^2}$ – энергия рассматриваемого уровня в отсутствие внешнего электрического поля (рисунок 18.3).

Используя правила отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$, легко выяснить, что головная линия серии Лаймана в спектре атомарного водорода во внешнем однородном электрическом поле расщепляется на три компонента с частотами $\nu = \nu_0, \nu_0 + \Delta\nu, \nu_0 - \Delta\nu$ (рисунок 18.3). Здесь ν_0 – частота рассматриваемой спектральной линии в отсутствие внешнего поля, $\Delta\nu = \frac{3\hbar\varepsilon}{2\pi me}$.

Рассматривая поочерёдно другие линии серии Лаймана, можно убедиться, что с увеличением порядкового номера линии в серии её

штарковская структура становится всё сложнее и величина расщепления увеличивается.

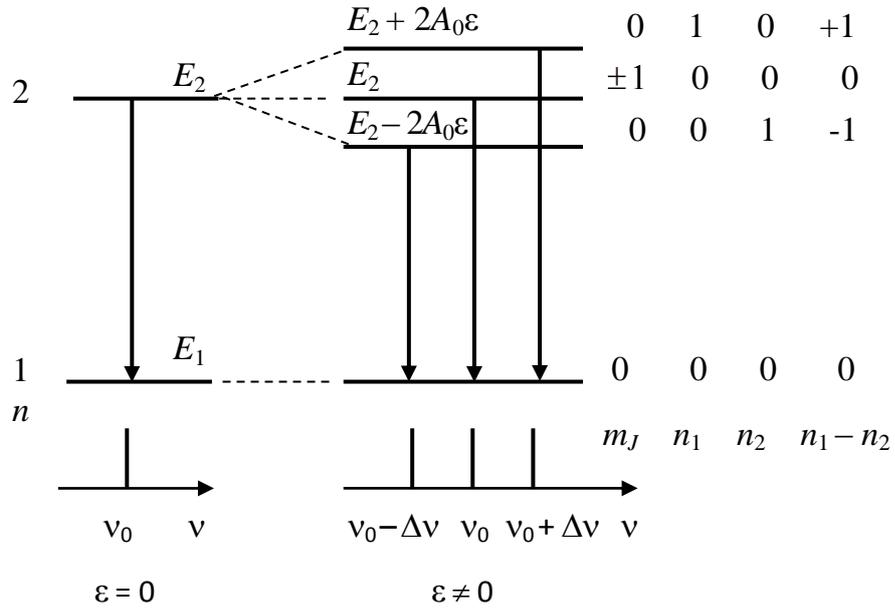


Рисунок 18.3 – Расщепление энергетических уровней атома водорода во внешнем электрическом поле

Наблюдаемое число компонентов расщепления и их положение в спектре хорошо согласуется с результатами теоретических расчётов, чем подтверждается адекватность используемой теоретической модели.

Тема 19. Вероятности квантовых переходов, интенсивность спектральных линий

[..\Презентации\Тема 19.pdf](#)

[..\Практич пособие 2 \(лаб\).pdf](#)

- 1 Характеристики энергетических уровней.
- 2 Спонтанные и вынужденные излучательные переходы. Коэффициенты Эйнштейна.
- 3 Правила отбора и их связь с законами сохранения момента импульса и чётности.
- 4 Естественное уширение спектральной линии в квантово-механической и классической теории.
- 5 Уширение линий вследствие эффекта Доплера и столкновений атомов.

В отсутствие внешних воздействий квантовая система (например, атом) находится в стационарном состоянии с наименьшей энергией – в нормальном состоянии. Передавая системе энергию извне, её можно перевести в одно из стационарных возбуждённых состояний (на уровень с большей энергией).

Основными характеристиками энергетического уровня E_i являются следующие величины:

– степень (кратность) вырождения, или статистический вес g_i – это число разных стационарных состояний (функций состояния), которым соответствует одинаковая энергия E_i ;

– населённость N_i – число частиц данного сорта в единице объёма, имеющих энергию E_i ;

– время жизни возбуждённого состояния τ_i – средняя продолжительность пребывания частицы в состоянии с энергией E_i .

В результате квантовых переходов атомной системы из одного стационарного состояния в другое её энергия увеличивается (при поглощении) или уменьшается (при выделении энергии этой системой).

Переходы, при которых происходит непосредственный (в результате столкновений, химических реакций и т. д.) обмен энергией между данной атомной системой и другими атомными системами, но не происходит испускания или поглощения излучения, называют *нерадиационными* (или безызлучательными).

Переходы, при которых атомная система поглощает, испускает или

рассеивает *электромагнитное излучение*, называют *радиационными* (или *излучательными*). Каждому радиационному переходу между энергетическими уровнями E_i и E_k в спектре соответствует спектральная линия, характеризующаяся частотой ν_{ik} и некоторой энергетической характеристикой излучения, испущенного (для спектров испускания), поглощённого (для спектров поглощения) или рассеянного (для спектров рассеяния) атомной системой.

Частоту испускаемого или поглощаемого при квантовом переходе излучения можно определить, применяя правило частот Бора

$$\nu_{ik} = \frac{|E_i - E_k|}{h}. \quad (19.1)$$

Квантовые переходы характеризуют *коэффициентами Эйнштейна* [49, 50] A_{ki} , B_{ik} , B_{ki} , физический смысл которых поясним позже.

Рассмотрим виды квантовых переходов между энергетическими уровнями и оценим вероятность этих переходов и её влияние на интенсивность спектральных линий.

Проанализируем, какими внутренними характеристиками атомной системы определяется интенсивность спектральной линии. Рассмотрим произведём для простейшей – двухуровневой – системы.

Пусть E_i и E_k – два энергетических уровня изолированной атомной системы (атома, иона или молекулы), населённость которых соответственно обозначим N_i и N_k (рисунок 19.1). Число частиц в единице объёма, совершающих за время dt при стационарном режиме возбуждения переходы $E_i \rightarrow E_k$, сопровождающиеся поглощением энергии электромагнитного излучения, определяют в соответствии с формулой:

$$dN_{ik}^n = B_{ik} N_i u_{ik} dt, \quad (19.2)$$

где u_{ik} – объёмная спектральная плотность энергии внешнего (возбуждающего) излучения, частота которого $\nu_{ik} = \frac{|E_k - E_i|}{h}$.

При этом частицами, переведёнными в возбуждённое состояние с энергией E_k в единичном объёме вещества, *поглощается* энергия

$$dW^n = h\nu_{ik} dN_{ik}^n = h\nu_{ik} B_{ik} N_i u_{ik} dt. \quad (19.3)$$

Выделяя из выражения (19.2) $B_{ik} u_{ik}$, получаем

$$B_{ik} u_{ik} = \frac{dN_{ik}}{N_i dt} \quad (19.4)$$

и видим, что эта величина – вероятность перехода $E_i \rightarrow E_k$, сопровождающегося поглощением, за единицу времени в расчёте на одну частицу. Таким образом, коэффициент Эйнштейна B_{ik} имеет вероятностный (статистический) смысл.

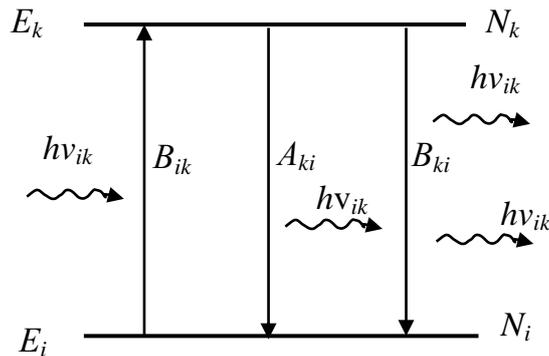


Рисунок 19.1 – Схема радиационных переходов частиц в простейшей двухуровневой системе

Процесс *испускания* электромагнитного излучения может происходить в соответствии с двумя механизмами: спонтанно (вследствие внутренних причин) и вынужденно (при воздействии возбуждающего излучения).

Общее число частиц, совершающих за время dt спонтанные переходы $E_k \rightarrow E_i$, прямо пропорционально населённости уровня, соответствующего исходному состоянию системы:

$$dN_{ki}^{\text{сп}} = A_{ki} N_k dt . \quad (19.5)$$

Энергию электромагнитного излучения, спонтанно испущенного атомами (молекулами), находящимися в единичном объёме вещества, за время dt , можно представить в виде:

$$dW_{ki}^{\text{сп}} = h\nu_{ki} dN_{ki}^{\text{сп}} = h\nu_{ki} A_{ki} N_k dt . \quad (19.6)$$

Из формулы (19.5) выразим величину A_{ki} :

$$A_{ki} = \frac{dN_{ki}^{\text{сп}}}{N_k dt} \quad (19.7)$$

– коэффициент Эйнштейна, имеющий смысл вероятности перехода,

сопровождающегося *спонтанным испусканием* электромагнитного излучения одной частицей за единицу времени.

Вынужденное испускание происходит под действием внешнего (вынуждающего) излучения. Число вынужденных излучательных переходов за время dt в рассматриваемой системе уровней прямо пропорционально населённости N_k уровня, соответствующего исходному состоянию системы (с энергией E_k) и объёмной спектральной плотности энергии внешнего (возбуждающего) излучения u_{ik} :

$$dN_{ki}^{\text{ВЫН}} = B_{ki} N_k u_{ik} dt. \quad (19.8)$$

Энергию вынужденного излучения, испущенного в единичном объёме вещества за время dt , запишем в виде:

$$dW_{ki}^{\text{ВЫН}} = h\nu_{ik} dN_{ki}^{\text{ВЫН}} = h\nu_{ik} B_{ki} N_k u_{ik} dt. \quad (19.9)$$

Из формулы (19.8) легко выделить вероятность перехода, совершаемого одной частицей за единицу времени и сопровождающегося вынужденным испусканием.

$$B_{ki} u_{ik} = \frac{dN_{ki}^{\text{ВЫН}}}{N_k dt}. \quad (19.10)$$

Здесь B_{ki} – коэффициент Эйнштейна для вынужденных излучательных переходов.

Таким образом, *внутренними параметрами* атомной системы, определяющими энергию электромагнитного излучения, поглощённого или испущенного веществом, и, следовательно, интенсивность спектральных линий в регистрируемом спектре, являются *вероятности переходов в единицу времени*, то есть коэффициенты Эйнштейна.

Существенно, что в работах А. Эйнштейна 1916 года были установлены соотношения между коэффициентами A_{ki} , B_{ik} , B_{ki} , имеющие вид:

$$g_i B_{ik} = g_k B_{ki}, \quad \frac{A_{ki}}{B_{ki}} = \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3}, \quad (19.11)$$

где g_i и g_k – статистические веса энергетических уровней E_i и E_k соответственно.

Используя формулы (19.11), можно выразить полную вероятность переходов, сопровождающихся испусканием энергии:

$$f_{ki} = A_{ki} + B_{ki}u_{ik} = \frac{B_{ki} \cdot 8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} + B_{ki}u_{ik} = B_{ki} \left(\frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} + u_{ik} \right). \quad (19.12)$$

Анализируя формулу (19.12), видим, что при $\left(\frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} \gg u_{ik} \right)$, то есть при относительно невысоких значениях объёмной плотности возбуждающего излучения u_{ik} вероятность f_{ki} практически полностью определяется вероятностью спонтанных переходов. При высокой мощности облучения, когда $\left(\frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} \ll u_{ik} \right)$, вероятность вынужденного испускания может стать существенно больше вероятности спонтанного испускания. Такая ситуация имеет место в активной среде генерирующего лазера, а также при использовании лазера в качестве источника возбуждающего излучения.

В состоянии равновесия число переходов, происходящих за некоторое время в системе атомов (молекул) с поглощением энергии, равно числу переходов, совершаемых в ней за это же время с излучением энергии (*условие детального равновесия*):

$$B_{ik}u_{ik}N_i = (A_{ki} + B_{ki}u_{ik})N_k.$$

Закономерен вопрос о том, какими *физическими характеристиками* излучающих атомных систем определяются значения коэффициентов Эйнштейна, соответствующих электрическим дипольным переходам.

В квантовой механике дипольный момент многоуровневой атомной системы описывается матрицей

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{n1} & P_{n2} & \dots & P_{nn} \end{pmatrix},$$

недиагональные элементы которой P_{ki} при $i \neq k$ характеризуют изменение дипольного момента при переходах $E_i \leftrightarrow E_k$. Значение матричного элемента дипольного момента определяется с использованием волновых функций начального и конечного состояний частицы:

$$P_{ki} = \int \Psi_k^*(x) \hat{P}(x) \Psi_i(x) dx, \quad (19.13)$$

где x – совокупность всех координат, используемых при описании соответствующей формы движения;

$\hat{P}(x)$ – оператор электрического дипольного момента;

$\Psi_i(x)$, $\Psi_k(x)$ – волновые функции, соответствующие исходному и конечному состоянию системы.

В квантовой теории показано [4], что для таких переходов коэффициенты Эйнштейна вычисляются в соответствии с формулами:

$$A_{ki} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |P_{ki}|^2; \quad (19.14)$$

$$B_{ki} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |P_{ki}|^2; \quad (19.15)$$

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3 g_k}{3h^2 g_i} |P_{ki}|^2, \quad (19.16)$$

где P_{ki} – матричный элемент дипольного момента, соответствующий рассматриваемому квантовому переходу атома.

Таким образом, коэффициенты Эйнштейна непосредственно определяются *физическими характеристиками* исходного и конечного состояний, а именно изменением дипольного момента при квантовом переходе.

Выражение (19.13) используется для определения *правил отбора*. Функции состояния $\Psi_i(x)$ и $\Psi_k(x)$ зависят от квантовых чисел как от параметров. Правила отбора – это условия, налагаемые на изменения значений квантовых чисел в результате перехода, при соблюдении которых вероятность *излучательного* квантового перехода и, следовательно, матричный элемент перехода, отличны от нуля. Такие переходы называют *разрешёнными*. Переходы, вероятность которых равна нулю, называют *запрещёнными*. Например, правила отбора для переходов в водородоподобной атомной системе имеют вид:

Δn – любое целое число (n – главное квантовое число);

$\Delta l = \pm 1$ (l – орбитальное квантовое число);

$\Delta m_l = 0, \pm 1$ (m_l – магнитное квантовое число);

$\Delta m_s = 0$ (m_s – спиновое магнитное квантовое число).

Рассмотрим теперь, каково изменение момента импульса частицы при испускании или поглощении фотона. В случае дипольных переходов можно считать, что это изменение равно спиновому моменту импульса фотона. Поэтому фотон, испускаемый атомом при дипольном переходе, «уносит» момент импульса, равный спиновому моменту

фотона, который характеризуется спиновым квантовым числом, равным 1. На основе этих представлений легко понять физическую причину основных ограничений, имеющих место при излучательных переходах и выражаемых в виде правил отбора.

Пусть атом до испускания фотона не имел момента импульса ($J_{\text{нач}} = 0$). На основе закона сохранения момента импульса можно утверждать, что после излучения кванта момент импульса атома изменится так, что в конечном состоянии момент импульса атома характеризуется квантовым числом $J_{\text{кон}} = 1$. Аналогичным образом в конечное состояние с $J_{\text{кон}} = 0$ атом может перейти только из состояния с $J_{\text{нач}} = 1$. В результате, если в начальном или конечном состоянии $J = 0$, то переход возможен только при $\Delta J = \pm 1$, то есть невозможны так называемые нуль – нуль переходы (когда $J_{\text{кон}} = J_{\text{нач}} = 0$).

Выделим далее ситуацию, когда $J \neq 0$. На рисунке 19.2 представлены три варианта векторного сложения моментов импульса фотона и атома, которые реализуются при испускании или поглощении излучения.

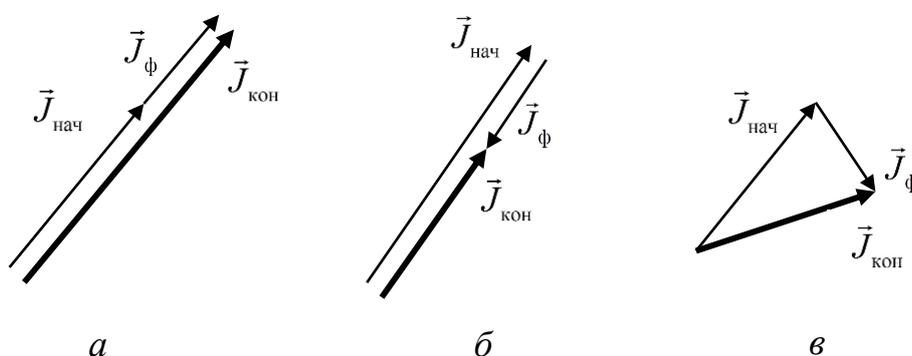


Рисунок 19.2 – Иллюстрация закона сохранения момента импульса при квантовых переходах атома

Рассмотрим теперь правила отбора по спиновому (S) и орбитальному (L) квантовым числам атома. Испускание электромагнитного излучения возможно в результате изменения орбитального момента импульса атома (квантового числа L) или в результате изменения спинового момента импульса атома (спинового квантового числа S), или по обеим причинам одновременно. В результате квантовомеханического расчёта показано, что в условиях, при которых спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, спиновый момент атома при

излучении фотона не изменяется и, следовательно, правило отбора по спиновому квантовому числу имеет вид

$$\Delta S = 0.$$

Анализируя векторные диаграммы, несложно получить следующие правила отбора для квантовых чисел J и m_J :

$$\Delta J = \pm 1 \text{ и } \Delta J = 0 \text{ (кроме } J_i = 0 \leftrightarrow J_k = 0);$$

$$\Delta m_J = 0; \pm 1.$$

Комбинируя правила отбора для квантовых чисел J и S , получим правила отбора по орбитальному квантовому числу атома:

$$\Delta L = 0, \pm 1;$$

при этом невозможны переходы между состояниями, для которых $L_i = 0$ и $L_k = 0$.

Несложно установить, что разрешены квантовые переходы, при которых выполняются правила отбора:

$$\Delta m_L = 0, \pm 1; \quad \Delta m_S = 0.$$

Функции состояния атомов, всегда имеющих центр симметрии, а также молекул и кристаллов, которые имеют такой центр, разделяют на чётные и нечётные по отношению к пространственной инверсии (отражению в центре симметрии, то есть к преобразованию координат $x' \rightarrow -x$, $y' \rightarrow -y$, $z' \rightarrow -z$). Для характеристики свойств симметрии функции состояния любой квантовой системы при инверсии координат вводят квантовое число P , называемое *чётностью* состояния, которое принимает значения $+1$ или -1 в зависимости от того, сохраняется или изменяется знак функции состояния при указанной операции симметрии.

Чётность одноэлектронных функций состояния полностью определяется орбитальным квантовым числом l : $P = (-1)^l$; соответственно чётность функции состояния электронной оболочки атома в целом определяется произведением чётностей функций состояния всех его электронов: $P_{\text{ат}} = (-1)^{l_1} \cdot (-1)^{l_2} \cdot \dots \cdot (-1)^{l_N}$, где N – количество электронов.

Правило отбора по чётности имеет большое значение в спектроскопии. Для электрического дипольного излучения переходы между состояниями одинаковой чётности запрещены. Это легко обосновать, принимая во внимание, что матричные элементы

дипольного момента (19.13) при одинаковой чётности функций $\Psi_i(x)$ и $\Psi_k(x)$ равны нулю.

Если учесть одновременно правила отбора по чётности и по орбитальному числу L , то ограничения на излучательные переходы с изменением состояния только одного электрона приобретают вид

$$\Delta L = \pm 1.$$

До сих пор мы рассматривали дискретные энергетические уровни, соответствующие строго определённым значениям энергии E_i . Поэтому, в соответствии с правилом частот Бора, при квантовом переходе атом испускает монохроматическое излучение. В реальности каждый энергетический уровень характеризуется некоторой шириной δE , а каждой спектральной линии в спектре соответствует некоторый интервал частот $\delta \nu$. Ясно, что ширина спектральной линии будет определяться шириной обоих уровней – начального и конечного:

$$\delta \nu_{ik} \approx (\delta E_i + \delta E_k) / h. \quad (19.17)$$

Отношением $\delta \nu_{ik} / \nu_0$ характеризуется степень немонохроматичности излучения, соответствующего данной спектральной линии.

Рассмотрим основные причины уширения спектральных линий частиц вещества, находящегося в газовой фазе в отсутствие внешних электрических и магнитных полей.

Ширину спектральных линий, соответствующих излучению покоящейся свободной квантовой системы, называют *естественной шириной*. Теоретическое описание явления естественного уширения спектральных линий производится в рамках как классической, так и квантовой теории излучения.

Воспользуемся квантовомеханическим соотношением неопределённостей для времени и энергии

$$\delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (19.18)$$

где τ – время жизни квантовой системы в рассматриваемом стационарном состоянии.

Из соотношения (19.18) непосредственно вытекает, что бесконечно узким является тот уровень энергии, которому соответствует $\tau \rightarrow \infty$, что характерно только для основного энергетического уровня. Естественная ширина возбуждённых уровней, характеризующихся малыми значениями времени жизни $\sim (10^{-8} - 10^{-4})$ с, может быть достаточно большой.

Значение времени жизни атомной системы на энергетическом уровне, которое связано с изменением состояния в результате

излучательного перехода, определяется коэффициентами Эйнштейна (19.14)–(19.16). Реальная схема энергетических уровней атомной системы содержит большое число уровней энергии. При этом время жизни на i -м энергетическом уровне определяется суммой вероятностей спонтанных переходов с рассматриваемого i -го на все нижележащие j -е энергетические уровни (рисунок 19.3).

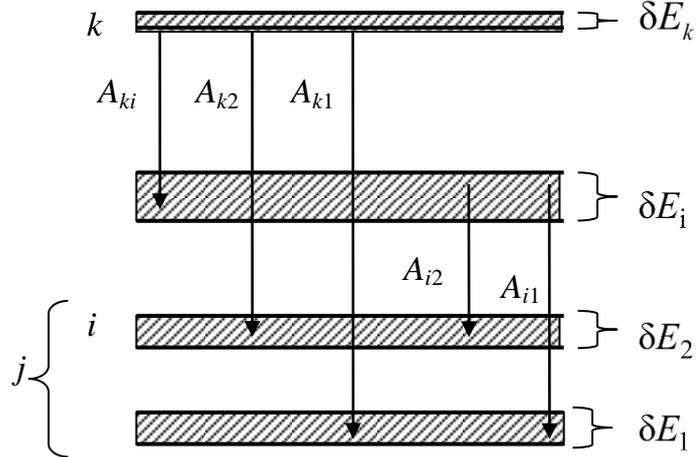


Рисунок 19.3 – Иллюстрация спонтанных излучательных переходов между энергетическими уровнями конечной ширины

Аналогичные рассуждения можно произвести в отношении k -го энергетического уровня. Таким образом, время жизни атомной системы на рассматриваемых уровнях можно представить формулами

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} = \frac{1}{A_i} \quad \text{и} \quad \tau_k = \frac{1}{\sum_j A_{kj}} = \frac{1}{A_k}. \quad (19.19)$$

Тогда естественную ширину i -го энергетического уровня с учётом (19.18) и (19.19) можно выразить следующим образом:

$$\delta E_i \approx \hbar A_i. \quad (19.20)$$

Естественную ширину спектральной линии, обусловленной квантовыми переходами между i -м и k -м уровнями, с учётом формул (19.18)–(19.20) представим в виде

$$\delta \nu_{ik} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) = \frac{1}{2\pi} (A_i + A_k). \quad (19.21)$$

Таким образом, при квантовомеханическом описании естественная ширина спектральной линии определяется суммой вероятностей спонтанных излучательных переходов атомной системы из исходного и конечного состояний за единицу времени.

В приведённом выше квантовомеханическом описании выявлена физическая природа естественного уширения спектральных линий, но не дано объяснения формы их *контура*, то есть зависимости *спектральной плотности энергии излучения от его частоты* $W(\nu)$. Эта задача успешно решается как в рамках классической, так и в рамках квантовой электродинамики. При этом спектральное распределение энергии, излучаемой в единицу времени, описывается одинаковой формулой:

$$\varphi_{\text{ест}}(\nu) = \frac{W(\nu)}{W(\nu_0)} = \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_0/2)^2}, \quad (19.22)$$

где $\varphi_{\text{ест}}(\nu)$ – относительная интенсивность излучения;

$W(\nu_0)$ – максимальное значение спектральной плотности энергии излучения.

Выражением (19.22) описывается *естественный контур* спектральной линии, называемый также *дисперсионным*, или *лоренцевским*, контуром. Схематически он представлен на рисунке 19.4.

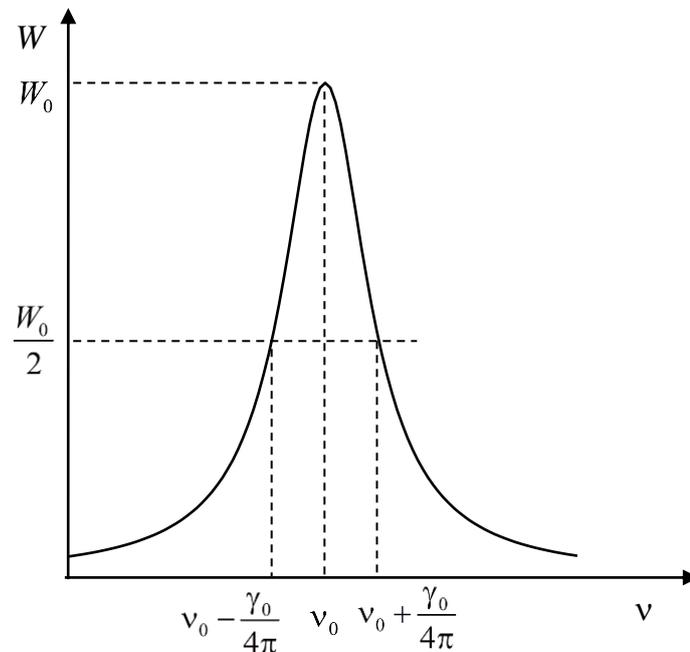


Рисунок 19.4 – Дисперсионный (лоренцевский) контур спектральной линии

Анализируя формулу (19.22), легко найти полуширину $\delta\nu_{1/2}$ спектральной линии, оцениваемую как разность частот, при которых относительная спектральная интенсивность равна половине её максимального значения:

$$\delta\nu_{1/2} = \frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (19.23)$$

В классической теории величина γ_0 равна коэффициенту затухания классического излучателя частоты ν_0 , что не соответствует экспериментальным данным. Для перехода к соотношениям, полученным в квантовой теории и подтверждённым на опыте, в формулах (19.22) и (19.23) вместо коэффициента затухания классического излучателя γ_0 следует использовать величину γ_{ki} , связанную с коэффициентами Эйнштейна следующим образом:

$$\gamma_{ki} = A_k + A_i.$$

Если переход происходит между возбуждённым (k -м) и основным (i -м) состояниями атома, то $A_i \rightarrow 0$ и данное соотношение принимает вид:

$$\gamma_{ki} = A_k.$$

Для экспериментального измерения естественной ширины спектральных линий разработана специальная методика.

Обычно наблюдаемая в спектроскопических опытах ширина спектральных линий существенно больше их естественной ширины. Это несоответствие объясняется наличием других причин уширения спектральных линий – связанных с тепловым движением и столкновением частиц, а также обусловленных взаимодействием частиц и воздействием на них электрических и магнитных полей.

Рассмотрим основные факторы, обуславливающие уширение спектральных линий и полос в газах, дополнительное к естественному уширению.

Доплеровское уширение. Сущность доплеровского уширения заключается в зависимости частоты поглощаемого или испускаемого частицей излучения от скорости её поступательного движения. Если частица движется со скоростью \vec{v} под углом ϑ к направлению наблюдения, то доплеровское изменение частоты определяется следующим образом:

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \cdot \frac{v \cos \vartheta}{c}, \quad (19.24)$$

где ν_0 – частота излучения неподвижной частицы.

Движение частиц имеет хаотический характер, и при тепловом равновесии в системе реализуется распределение по скоростям Максвелла – Больцмана. С его учётом получено следующее выражение для относительного распределения интенсивности в пределах спектральной линии:

$$\Phi_{\text{доп}}(\nu) = \exp\left[-\beta(\nu - \nu_0)^2\right], \quad (19.25)$$

где

$$\beta = \frac{mc^2}{2kT} \cdot \frac{1}{\nu_0^2}. \quad (19.26)$$

В формуле (19.26) m – масса частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура, выраженная в единицах абсолютной шкалы температур. Используя формулы (19.25) и (19.26), можно получить для полуширины доплеровского контура следующее выражение:

$$\delta\nu_{1/2(\text{доп})} = 2\nu_0 \sqrt{(2kT / mc^2) \ln 2}. \quad (19.27)$$

В результате численных оценок показано, что при обычных условиях ширина доплеровского контура на несколько порядков превосходит естественную ширину спектральной линии.

Ударное уширение. Сущность ударного уширения состоит в том, что частица может осуществлять квантовый переход с i -го энергетического уровня на нижележащие энергетические уровни не только испуская спонтанное излучение, но и в результате соударения с другой частицей. Вследствие взаимодействия с другими частицами среднее время пребывания частицы в возбуждённом состоянии меньше соответствующего ему естественного времени жизни.

Обозначим символом C_i вероятность безызлучательного квантового перехода частицы, обусловленного соударениями. Тогда, учитывая формулу (19.20), ширину i -го уровня энергии можно представить следующим образом:

$$\delta E_i \approx \hbar(A_i + C_i), \quad (19.28)$$

откуда для ширины спектральной линии получим:

$$\delta\nu_{ik} \approx \frac{1}{2\pi} (A_i + C_i + A_k + C_k). \quad (19.29)$$

В классической теории ударное уширение спектральной линии связывают с уменьшением времени свободного пробега излучающей

частицы и получают выражение для контура спектральной линии, обусловленного столкновениями, которое в наиболее простой форме имеет вид

$$\varphi_{\text{ст}}(\nu) = \left(\frac{\gamma_{\text{ст}}}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_{\text{ст}} / 2)^2}. \quad (19.30)$$

Видим, что формулой (19.30) описывается лоренцевский контур спектральной линии, как и при естественном уширении (формула (19.22)), однако постоянная затухания $\gamma_{\text{ст}}$ в (19.30) определяется не только внутренними свойствами излучателя, но и параметрами, характеризующими столкновения. В рамках газокинетических представлений применительно к столкновениям одинаковых частиц постоянная затухания определяется по формуле

$$\gamma_{\text{ст}} = 1/\tau_{\text{ст}} = N \upsilon \sigma, \quad (19.31)$$

где $\tau_{\text{ст}}$ – среднее время между столкновениями (среднее время свободного пробега);

N – число частиц в единице объёма;

υ – модуль средней скорости их движения;

σ – эффективное сечение соударений.

В результате числовых расчётов показано, что при обычных условиях полуширина ударного контура также превосходит естественную полуширину спектральной линии на несколько порядков.

Реальный контур индивидуальных спектральных линий частиц вещества, находящегося в газообразном состоянии, формируется в результате наложения доплеровского и ударного контуров. В частных ситуациях может оказаться преобладающей одна из этих причин уширения. Например, при низких давлениях и высоких температурах форма спектральных линий лёгких частиц является практически доплеровской, а при высоких давлениях, как правило, превалирует ударное уширение.

Для изолированных частиц возможно дополнительное уширение спектральных линий, обусловленное конфигурационным взаимодействием частиц (эффект Яна – Теллера), воздействием электрических (эффект Штарка) и магнитных полей (эффект Зеемана), спин-орбитальным взаимодействием (мультиплетное расщепление), Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием и другими причинами.

Тема 20. Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры атомов

[..\Презентации\Тема 20.pdf](#)

[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

[..\Практич. пособие \(практ\)\Тема 8 Характеристические рентгеновские спектры атомов.pdf](#)

- 1 Природа рентгеновских спектров атомов.
- 2 Закон Мозли.
- 3 Серийные закономерности в рентгеновских спектрах.
- 4 Отличия рентгеновских и оптических спектров.
- 5 Практическое применение рентгеновского излучения.

В исследовании строения атома, в частности распределения электронов по оболочкам, большое значение имеют данные о спектрах рентгеновского излучения.

Рентгеновское излучение возникает в процессе бомбардировки вещества потоками электронов с большой кинетической энергией. Основным элементом технических устройств, используемых для получения рентгеновского излучения, – рентгеновская трубка – состоит из следующих основных частей (рисунок 20.1): баллона *Б* (стеклянного или металлического); катода *К*, являющегося источником электронов и представляющего проволоку, накаливаемую электрическим током; анода *А*, являющегося источником рентгеновского излучения; устройства *С*, предназначенного для охлаждения анода проточной водой, которая подаётся через отверстие $B_{\text{вх}}$ и отводится через отверстие $B_{\text{вых}}$. На катод подаётся напряжение накала катода $V_{\text{к}}$, и из катода эмиттируют термоэлектроны. Между катодом и анодом создаётся разность потенциалов V , ускоряющая электроны. Приобретая кинетическую энергию

$$E_{\text{к}} = eV, \quad (20.1)$$

электроны попадают на анод. В формуле (20.1) e – модуль заряда электрона.

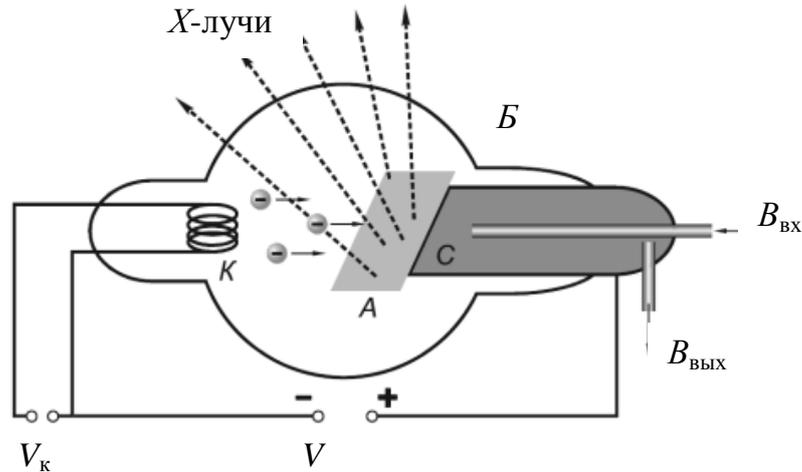


Рисунок 20.1 – Схема устройства рентгеновской трубки

Для возбуждения рентгеновского излучения электрон должен иметь энергию $\sim 10^4$ эВ. Чтобы избежать потерь энергии в результате столкновения электронов с атомами газа, внутри баллона создается сильное разрежение ($p \sim 10^{-6}$ мм рт. ст.). Торможение электронов при столкновении с анодом и их взаимодействие с атомами вещества анода сопровождаются рентгеновским излучением.

Рентгеновское излучение производит сильное фотографическое действие, возбуждает люминесценцию ряда веществ (например, сернистого цинка, платиносиноеродистого бария и других), способно ионизировать атомы и проникать вглубь вещества. На использовании именно этих свойств основано обнаружение рентгеновского излучения и измерение его интенсивности.

В результате исследования спектров испускания рентгеновского излучения установлено, что они имеют сложную структуру, которая зависит как от энергии падающих электронов, так и от свойств вещества анода. На рисунке 20.2 приведена типичная спектральная кривая для рентгеновского излучения. Спектр испускания представляет совокупность нескольких монохроматических линий (им соответствуют длины волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots$), имеющих вид острых пиков на фоне непрерывного спектра, который ограничен величиной λ_0 со стороны коротких длин волн.

Электромагнитное излучение, соответствующее пикам интенсивности, положение которых зависит только от природы вещества анода, называют *характеристическим рентгеновским*

излучением¹. Ему соответствует *линейчатый рентгеновский спектр* вещества анода.

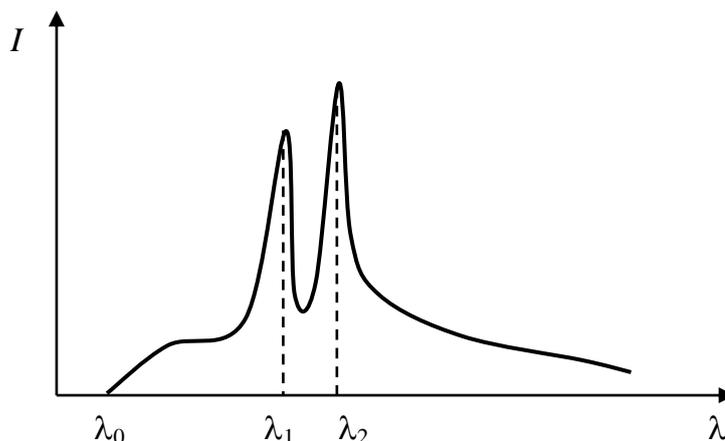


Рисунок 20.2 – Типичная кривая распределения интенсивности в рентгеновском спектре

Характер непрерывного (сплошного) спектра не зависит от вещества анода, а зависит от кинетической энергии бомбардирующих его электронов. На этом основании было сделано предположение, что непрерывный спектр излучается электронами пучка при их торможении веществом. По этой причине *сплошной рентгеновский спектр* называют *тормозным спектром*.

Граница сплошного рентгеновского спектра λ_0 (рисунок 20.2) изменяется при изменении кинетической энергии электронов: она уменьшается при увеличении E_k в соответствии с зависимостью

$$\lambda_0 = \frac{\text{const}}{E_k} = \frac{\text{const}}{eV}. \quad (20.2)$$

Объяснение зависимости (20.2) может быть дано только на основе квантовых представлений.

При торможении электрона только часть его энергии превращается в энергию рентгеновского излучения. Максимальная энергия кванта рентгеновского излучения, испускаемого при торможении электрона атомами вещества анода, соответствует процессу, при котором вся кинетическая энергия электрона преобразуется в энергию одного кванта

¹ Характеристическое излучение может быть возбуждено при бомбардировке вещества электронами, протонами или α -частицами, а также при воздействии рентгеновского излучения, полученного от другого источника. Рентгеновские лучи, испускаемые веществом при действии других рентгеновских лучей, частично состоят из рассеянного первичного пучка, частично – из характеристического излучения самого вещества.

(рентгеновского фотона). В этом случае выполняется соотношение

$$h\nu_0 = eV, \quad (20.3)$$

где ν_0 – частота, соответствующая коротковолновой границе сплошного рентгеновского спектра.

При этом граничная длина волны²

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{ch}{eV}. \quad (20.4)$$

Выражение (20.4) совпадает с экспериментально установленной зависимостью (20.2), если $\text{const} = ch$. Следовательно, причину ограничения спектра тормозного рентгеновского излучения со стороны малых длин волн можно объяснять на основе квантовых представлений об электромагнитном излучении.

Так как характеристический спектр состоит из отдельных линий, ясно, что характеристическое излучение имеет квантовую природу: каждая линия рентгеновского спектра возникает в результате перехода атома из одного энергетического состояния в другое, а частота излучения определяется на основе правила частот Бора:

$$h\nu = E_{n_1} - E_{n_2}. \quad (20.5)$$

Длины волн рентгеновского излучения находятся в диапазоне $\lambda \sim (10^{-12} \div 10^{-9})$ м. Из этого следует, что в процессе испускания характеристического излучения разность энергий атома в начальном и конечном состоянии очень велика. Для атомов тяжёлых элементов она в $10^3 \div 10^5$ раз больше соответствующей разности в оптической области спектра. Объяснение этого факта возможно, если предположить, что квантовые переходы, соответствующие испусканию рентгеновского излучения, совершаются *внутренними*, а не валентными электронами атома.

Рассмотрим подробнее механизм возникновения спектра характеристического рентгеновского излучения.

Электрон, падающий на материал анода, может выбить электрон с одной из внутренних оболочек атома, в результате чего в ней образуется вакантное квантовое состояние. Электроны с более удалённых от ядра оболочек, обладающие более высокой энергией, могут перейти в освободившееся состояние. В результате этого

² На основании экспериментально установленного значения граничной длины волны из формулы (20.4) можно определить постоянную Планка. Это – один из наиболее надёжных и точных методов её определения.

перехода испускается квант излучения, соответствующий рентгеновской области.

Энергию электрона, расположенного в одной из внутренних оболочек атома, можно представить в виде:

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}(Z - a_n)^2, \quad (20.6)$$

где a_n – постоянная экранирования ($a_n \ll Z$).

Частота кванта, испущенного при переходе электрона из состояния, которое характеризуется главным квантовым числом n_1 , в освободившееся состояние на внутренней оболочке, которому соответствует главное квантовое число n_2 , определяется по правилу частот Бора:

$$\nu = \frac{|E_{n_2} - E_{n_1}|}{h} = \left| \frac{Rc}{n_1^2}(Z - a_{n_1})^2 - \frac{Rc}{n_2^2}(Z - a_{n_2})^2 \right|. \quad (20.7)$$

Так как внутренние оболочки атомов с разным порядковым номером Z имеют аналогичное строение, то поправки a_n в формуле (20.7) для данной оболочки ($1s$, $2s$, $2p$ и т. д.) у разных атомов должны быть близкими по величине. Отсюда следует, что все тяжёлые атомы должны иметь рентгеновские спектры аналогичной структуры; при этом спектр более тяжёлых атомов должен быть смещён в направлении больших частот. Этот факт подтверждается экспериментально и рассматривается как доказательство того, что внутренние оболочки атомов имеют аналогичное строение, что и предполагалось при объяснении периодической системы элементов.

Общий вид рентгеновского терма, как следует из (20.6), может быть представлен следующим образом:

$$T(n) = \frac{R(Z - a_n)^2}{n^2}. \quad (20.8)$$

В 1913 году экспериментально был открыт закон *Мозли*: корень квадратный из частоты спектральной линии характеристического излучения элемента линейно зависит от его порядкового номера Z :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - a_n}{n}, \quad (20.9)$$

где R – постоянная Ридберга;

a_n – постоянная экранирования;

n – главное квантовое число.

Ясно, что зависимость (20.9) легко получить как приближённое следствие соотношения (20.7), подбирая в качестве значения для постоянной a_n некоторое среднее из значений постоянных экранирования a_{n_1} и a_{n_2} .

На *диаграмме Мозли* зависимость (20.9) изображается рядом прямых линий, соответствующих $n = 1, 2, 3, \dots$ (рисунок 20.3).

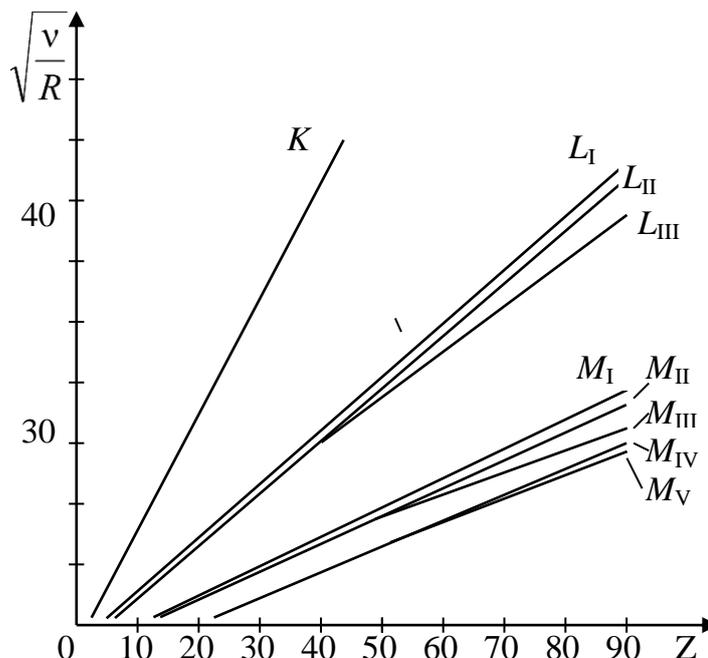


Рисунок 20.3 – Диаграмма Мозли для K-, L- и M-серий характеристического рентгеновского излучения

Закон Мозли оказался неопровержимым доказательством правильности размещения элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и важным средством для выяснения физического смысла величины Z .

В более поздних экспериментах выявлены некоторые отклонения от линейной зависимости, которые для элементов переходных групп связаны с изменением порядка заполнения внешних электронных оболочек, а для тяжёлых атомов обусловлены релятивистскими эффектами и тем, что постоянные экранирования для разных оболочек атома неодинаковы, хотя и близки по величине (формула (20.7)).

В зависимости от ряда факторов (в частности от числа нуклонов в ядре атома (изотопический сдвиг), состояния внешних электронных оболочек (химический сдвиг) и др.) положение спектральных линий на диаграмме Мозли может несколько изменяться. Изучая эти смещения, можно производить детализацию сведений об атоме. Таким образом,

закон Мозли составляет основу рентгеновского спектрального анализа.

Подобно тому, как это было сделано для оптических спектров, линии характеристического рентгеновского спектра можно объединить в серии. Если при этом электрон выбит из K -слоя ($n = 1$), то в рентгеновском спектре испускания наблюдается K -серия, из L -слоя – L -серия и так далее (схема квантовых переходов, соответствующих их образованию, представлена на рисунке 20.4).

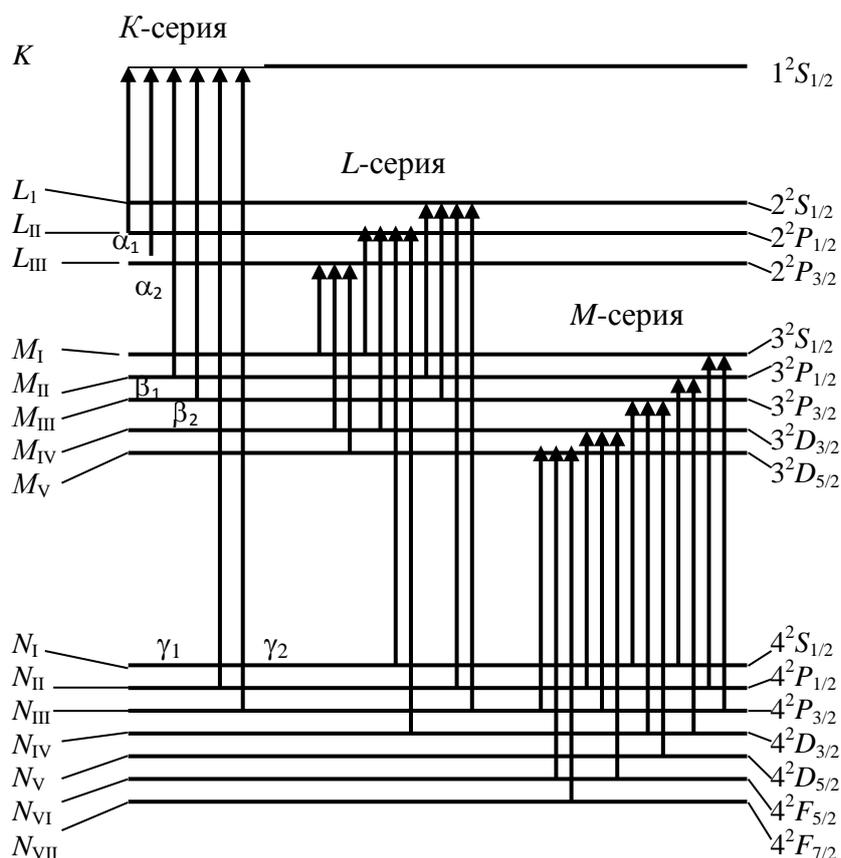


Рисунок 20.4 – Структура энергетических уровней, соответствующих рентгеновским термам (с учётом мультиплетного расщепления, без соблюдения масштаба)

Каждый рентгеновский терм соответствует состоянию атома, из которого удалён один из электронов. Поэтому при рассмотрении спектров рентгеновского излучения пользуются схемой уровней энергии для таких состояний атома, в которых с некоторого рассматриваемого уровня удалён один электрон, а число электронов на всех остальных уровнях осталось неизменным.

В результате удаления одного из электронов энергия атома возрастает на величину, равную энергии связи того электрона, который был удалён из атома. Эта энергия тем больше, чем глубже лежит соответствующий одноэлектронный уровень на обычной диаграмме уровней. Из сказанного ясно, что схема рентгеновских уровней является

обращённой по отношению к обычной схеме уровней атома.

У полностью заполненной оболочки моменты $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ равны нулю. Если из этой оболочки удалён электрон с некоторыми $\vec{l}_i, \vec{s}_i, \vec{j}_i$, то оставшаяся конфигурация характеризуется орбитальным, спиновым и полным моментами импульса, одинаковыми по модулю и противоположными по направлению соответствующим моментам импульса удалённого электрона. Поэтому состояния замкнутой оболочки, потерявшей один электрон, характеризуются теми же квантовыми числами L, S и J , что и состояния одного электрона. В частности, вследствие спин-орбитального взаимодействия рентгеновские термы должны быть дублетными (рисунок 20.4).

Пользуясь схемой, представленной на рисунке 20.4, проанализируем структуру рентгеновских спектров. Каждому электрону, находящемуся в K -слое, соответствуют квантовые числа $n=1, l=0, s=1/2, j=1/2$. При удалении одного электрона орбитальное, спиновое и внутреннее квантовые числа слоя принимают значения $L=0, S=1/2, J=1/2$, то есть реализуется состояние $^2S_{1/2}$, и в описанной ситуации не происходит расщепления энергетического уровня.

Заполненному L -слою соответствует электронная конфигурация $2s^2 2p^6$. Если электрон удалён из $2s$ -оболочки, то возникает состояние $^2S_{1/2}$; если же электрон удалён из $2p$ -оболочки, то реализуется состояние $^2P_{1/2}$ или состояние $^2P_{3/2}$. Таким образом, с L -слоем связаны три рентгеновских уровня: L_I, L_{II}, L_{III} . Аналогичным образом объясняется структура и последующих энергетических уровней.

Линии испускания в рентгеновских спектрах возникают в результате переходов между рентгеновскими уровнями, для которых выполнены обычные правила отбора:

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \quad \pm 1.$$

В соответствии с этими правилами, в K -серии возникают линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ (при переходах между L - и K -термами), линии $K_{\beta 1}$ и $K_{\beta 2}$ (при переходах между M - и K -термами) и так далее (рисунок 20.4).

Из приведённого объяснения следует, что при возбуждении наиболее глубоко лежащего K -слоя возникает не только K -серия, но и весь рентгеновский характеристический спектр, а при возбуждении какой-либо серии или линии рентгеновского излучения появляются все серии и линии характеристического рентгеновского излучения с большими длинами волн.

Проанализируем теперь *рентгеновские спектры поглощения*. На рисунке 20.5 приведён модельный характеристический спектр поглощения, состоящий из нескольких *полос* с резким длинноволновым краем (τ – коэффициент истинного поглощения, определённый ниже). Сравнивая этот спектр с рентгеновским характеристическим спектром испускания, видим, что они не являются подобными друг другу (отсутствует обратимость спектров испускания и поглощения).

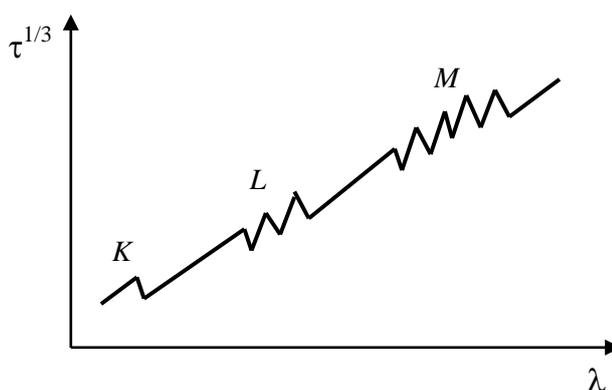


Рисунок 20.5 – Структура характеристического рентгеновского спектра поглощения

В результате поглощения рентгеновского кванта атомом происходит вырывание электрона из внутренней оболочки – *фотоионизация*. Каждая из полос поглощения соответствует вырыванию электрона из соответствующего слоя и оболочки атома: *K*-полоса – вырыванию электрона из *K*-слоя, *L*-полоса – из оболочек, принадлежащих *L*-слою, и т. д. Резкий длинноволновый край каждой полосы соответствует началу фотоионизации, то есть вырыванию электрона из соответствующего слоя без сообщения ему дополнительной кинетической энергии (сравните с фотоэффектом и работой выхода фотоэлектрона). Рентгеновские спектры поглощения тяжёлых элементов аналогичны друг другу (как и рентгеновские спектры испускания), чем подтверждается одинаковость строения внутренних оболочек тяжёлых элементов.

В результате экспериментальных исследований установлено, что интенсивность I рентгеновского излучения, прошедшего слой вещества толщиной x , изменяется в соответствии с соотношением

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (20.10)$$

аналогичным закону Бугера для оптического излучения (I_0 – интенсивность рентгеновского излучения, вошедшего в вещество).

Коэффициент ослабления μ определяют как относительное ослабление интенсивности в слое единичной толщины:

$$\mu = \frac{1}{I} \frac{dI}{dx}. \quad (20.11)$$

Уменьшение интенсивности рентгеновского излучения происходит в результате фотоэффекта³ и эффекта Комптона⁴. Это даёт основание представить коэффициент ослабления μ в виде суммы коэффициента истинного поглощения τ и коэффициента рассеяния σ :

$$\mu = \tau + \sigma. \quad (20.12)$$

Так как коэффициенты μ , τ и σ прямо пропорциональны плотности вещества ρ , удобно ввести массовые коэффициенты:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}; \quad \tau_m = \frac{\tau}{\rho}; \quad \sigma_m = \frac{\sigma}{\rho}. \quad (20.13)$$

Тогда выражение (20.10) можно представить в виде

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_m \rho x}. \quad (20.14)$$

В теоретических расчётах удобно пользоваться так называемыми атомными (молярными) коэффициентами:

$$\begin{aligned} \mu_a &= \frac{\mu}{\rho} m_0 = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_A} = \mu_m m_0; \\ \tau_a &= \frac{\tau}{\rho} m_0 = \frac{\tau}{\rho} \frac{A}{N_A} = \tau_m m_0; \\ \sigma_a &= \frac{\sigma}{\rho} m_0 = \frac{\sigma}{\rho} \frac{A}{N_A} = \sigma_m m_0, \end{aligned} \quad (20.15)$$

где $m_0 = A/N_A$ – масса одного атома (одной молекулы);

A – атомная (молярная) масса вещества;

N_A – число Авогадро.

³ Ослабление интенсивности за счёт фотоэффекта, при котором квант света исчезает в результате взаимодействия с электронами внутренних оболочек, называют «истинным поглощением» рентгеновских лучей.

⁴ Ослабление интенсивности при эффекте Комптона обусловлено выбыванием фотонов из исходного пучка вследствие их рассеяния под всевозможными углами, сопровождающегося изменением частоты излучения (так называемое «ослабление через рассеяние»).

Эти коэффициенты имеют размерность площади, поэтому их называют *поперечными сечениями ослабления, поглощения и рассеяния* рентгеновского излучения соответственно.

Особенность поглощения рентгеновского излучения состоит в том, что оно является чисто *атомным свойством*. Молекулярный коэффициент поглощения *аддитивно складывается* из атомных коэффициентов поглощения элементов, входящих в состав молекулы. Другая его особенность проявляется в характере зависимости коэффициента поглощения τ_a от длины волны. В пределах каждой линии поглощения эта зависимость приближённо может быть выражена эмпирически установленным соотношением

$$\tau_a = CZ^4\lambda^3, \quad (20.16)$$

где Z – порядковый номер элемента;

C – постоянная величина, зависящая от плотности вещества и скачкообразно меняющаяся при переходе через так называемый *край поглощения* (рисунок 20.6).

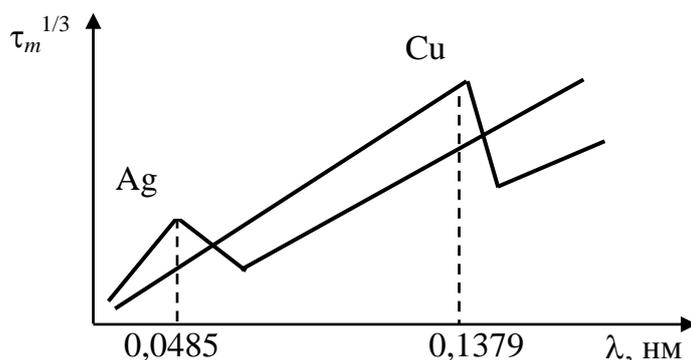


Рисунок 20.6 – Спектральная зависимость массового коэффициента поглощения для линий K_α серебра и меди (масштаб произвольный)

Особенности в ходе спектральной зависимости коэффициента поглощения τ_m имеют простое физическое объяснение.

Пусть длина волны возбуждающего рентгеновского излучения настолько мала, что возбуждаются все рентгеновские уровни, включая и K -уровень. При увеличении длины волны энергия рентгеновских квантов уменьшается и, начиная с некоторого значения λ_k , её становится недостаточно для возбуждения K -уровня. Это проявляется резким уменьшением поглощения, – появляется *край поглощения*. При дальнейшем увеличении длины волны λ перестают возбуждаться L_I -, L_{II} -, L_{III} -уровни и т. д. (рисунок 20.4), что обуславливает появление новых краёв поглощения (рисунок 20.5).

Отмеченными закономерностями поглощения рентгеновского излучения обусловлено их применение для аналитических целей в разных областях науки, техники, промышленности, а также в медицине.

Рентгеновское излучение способно проникать, хотя и в разной степени, во все вещества. Как и оптическое излучение, при действии на фотоплёнку поглощённое рентгеновское излучение обуславливает её почернение.

Рентгеновское излучение, прошедшее сквозь исследуемый объект и падающее на фотоплёнку, формирует на ней изображение внутренней структуры «просвечиваемого» объекта. Так как проникающая способность рентгеновского излучения различна для разных материалов, менее прозрачным для него элементам объекта соответствуют более светлые участки на фотоснимке, чем элементам, через которые излучение проникает хорошо. Например, костные ткани менее прозрачны для рентгеновского излучения, чем ткани, из которых состоят кожа и внутренние органы. Поэтому на рентгенограмме кости проявляются в виде более светлых участков, и более прозрачное для излучения место перелома может быть достаточно легко обнаружено.

Рентгеновское излучение используется в промышленности для обнаружения полостей и трещин в литье, пластмассах и резинах, а также во многих других областях техники. В химии оно используется для анализа состава соединений, а в физике – для исследования структуры кристаллов.

Пучок рентгеновского излучения, проходя через химическое соединение, вызывает характерное вторичное излучение; в результате его спектроскопического анализа химики устанавливают состав соединения. Рассмотрим подробнее принципы такого анализа.

В результате поглощения рентгеновского излучения атомными системами может происходить их ионизация. Электрон, находящийся во внутренней (остовной) орбитали атомной системы, поглощает квант возбуждающего рентгеновского излучения. Энергия поглощённого кванта расходуется им на работу по отрыву от атома и приобретение некоторой кинетической энергии. Кинетическая энергия T электрона, покинувшего вещество, зависит от энергии кванта возбуждающего рентгеновского излучения $h\nu$ и энергии ионизации E_i атомной системы с соответствующего уровня. Закон сохранения для элементарного акта фотоионизации электрона приближённо можно записать следующим образом:

$$T = h\nu - E_i. \quad (20.17)$$

Так как в реальности возбуждающее излучение взаимодействует с множеством идентичных частиц вещества, электроны могут быть удалены с любого энергетического уровня, для которого $E_i \leq h\nu$. Пучок испущенных электронов в анализаторе рентгеноэлектронного спектрометра разделяется по величине их кинетической энергии. Детектором спектрометра регистрируется сигнал $I_{\text{отн}}$, величина которого прямо пропорциональна количеству фотоэлектронов с определённой кинетической энергией. Таким образом, рентгеноэлектронный спектр графически представляется в виде зависимости $I_{\text{отн}} = f(T)$. На рисунке 20.7 схематически показан процесс формирования фрагмента рентгеноэлектронного спектра, обусловленного ионизацией трёх модельных остовных орбиталей атомной системы.

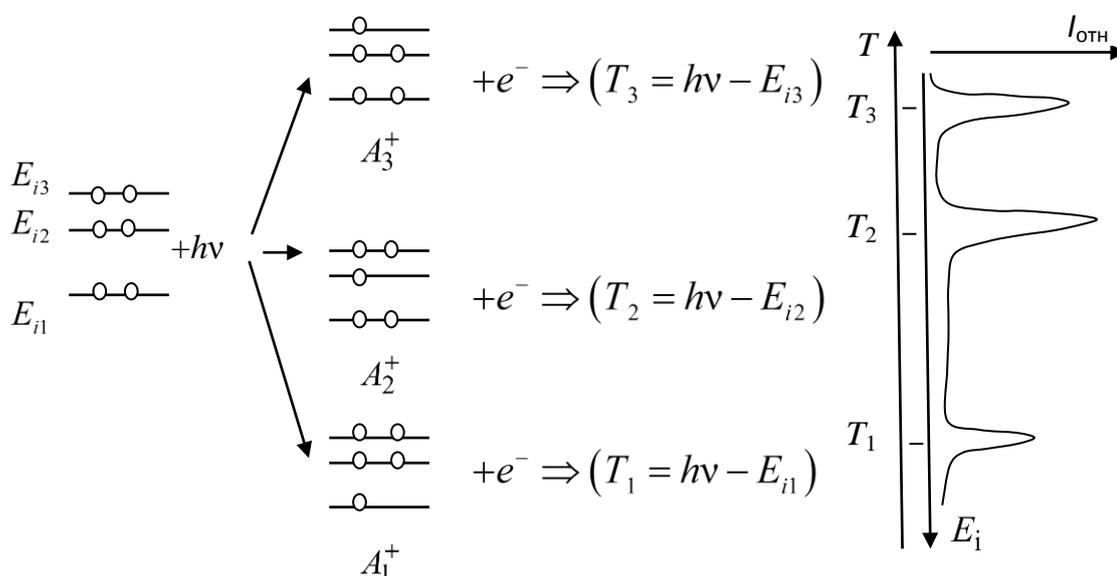


Рисунок 20.7 – Схема процесса формирования рентгеноэлектронного спектра атомной системы

После определения из рентгеноэлектронного спектра значений кинетической энергии фотоэлектронов T_1, T_2, T_3, \dots по формуле (20.17) можно найти значения энергии ионизации $E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}, \dots$, в результате которой электрон удаляется с соответствующего остовного уровня исследуемой атомной системы.

Рентгеноэлектронная спектроскопия является исторически первым надёжным методом определения числовых значений энергии ионизации, соответствующих удалению электронов из той или иной орбитали атома или молекулы. С использованием этого метода осуществляют идентификацию веществ, а также получают ценную информацию, необходимую для теоретического описания электронного

строения вещества и природы химической связи.

С поглощением рентгеновского излучения может быть связано перераспределение энергии внутри возбуждённого атома. Этот процесс протекает в две стадии. Сначала происходит поглощение рентгеновского кванта, сопровождающееся возбуждением атома – освобождением электрона из K -слоя с образованием в нём дырки. На втором этапе происходит заполнение вакансии электроном, осуществляющим переход из L -слоя. Избыток энергии $E_K - E_L$ выделяется в виде кванта характеристического излучения или обуславливает отрыв от атома одного электрона (*Оже-электрона*) из вышележащих оболочек атома. Таким образом, дырка в L -слое сохраняется, но дополнительно возникает дырка в одном из вышележащих слоёв, то есть атом становится дважды ионизированным. Описанное явление называют *эффектом Оже* или *автоионизацией возбуждённого атома*. Экспериментально этот эффект наблюдается с использованием камеры Вильсона.

Особенно интенсивно эффект Оже проявляется в тех случаях, когда переходы с излучением фотонов запрещены (например, при переходах, для которых $\Delta L = 0$).

При падении пучка рентгеновских лучей на кристаллическое вещество происходит дифракция излучения на трёхмерной кристаллической решётке. При регистрации испытавшего дифракцию (рассеянного) излучения на фотопластинке формируется чёткая правильная картина пятен и полос, которую используют для установления внутренней структуры кристалла. В настоящее время применяются разные методы рентгеновской кристаллографии. В частности, для изучения структуры монокристаллов применяют метод М. Лауэ, который в 1912 году вместе с В. Фридрихом и П. Книппингом открыл дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах, а затем разработал теорию этого явления. Для изучения структуры поликристаллических материалов применяется дифракционный метод, предложенный П. Дебаем и П. Шеррером в 1916 году. В 1913 году У. Л. Брэгг и независимо от него Г. В. Вульф показали, что дифракционный пучок можно рассматривать как результат отражения падающего излучения от одной из систем кристаллографических плоскостей. В том же году полученная формула (*условие Вульфа – Брэгга*) была впервые использована ими для исследования структуры простейших кристаллов. Это условие оказалось полезным также при экспериментальной проверке гипотезы Л. де Бройля в опытах Дэвиссона и Джермера (тема 4).

Практически сразу после открытия рентгеновского излучения возник новый раздел медицины – рентгенология, в которой изучается

применение рентгеновского излучения для исследования строения и функций органов и систем, для рентгенодиагностики⁵ и рентгенотерапии⁶ заболеваний. Применение рентгеновского излучения при лечении рака основано на том, что при облучении раковые клетки погибают. Однако рентгеновское излучение может оказать нежелательное влияние и на клетки здоровых тканей. Поэтому при использовании рентгеновского излучения должны соблюдаться все необходимые меры предосторожности.

⁵ Рентгенодиагностика – распознавание заболеваний на основе данных рентгенологических исследований, произведённых методами рентгеноскопии, рентгенографии, компьютерной томографии.

⁶ Рентгенотерапия заключается в применении рентгеновского излучения для лечения опухолевых и других заболеваний.

Раздел 5. Свойства и строение молекул

Тема 21. Квантовомеханическое описание электронных состояний двухатомных молекул

[..\Презентации\Тема 21.pdf](#)

[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

- 1 Виды движения молекулы.
- 2 Электронное движение молекулы и химическая связь.
- 3 Квантовомеханическое описание электронного строения молекулы водорода в нулевом приближении.
- 4 Квантовомеханическое описание электронного строения молекулы водорода в первом приближении.
- 5 Характеристика химической связи в молекуле водорода.

Молекула – это наименьшая устойчивая частица данного вещества, обладающая его основными свойствами и состоящая из атомов, соединённых в одно целое посредством химической связи. *Химическая связь* – межатомное взаимодействие, обуславливающее образование молекул или молекулярных соединений. При её возникновении происходит перестройка электронных оболочек объединяющихся атомов. Химическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием, а объяснение её механизма получено в рамках квантовой механики.

В соответствии с традиционной классификацией предельными вариантами (типами) химической связи являются:

- ионная (гетерополярная) связь;
- ковалентная связь.

Способность атома образовывать химические связи с другими атомами или группами атомов называют *валентностью*. Различают два основных типа валентности: *ковалентность* и *ионную валентность*, названия которых коррелируют с названиями типов химической связи.

Ковалентность равна числу валентных связей, образованных атомом в молекуле.

Ковалентная (*гомеополярная*) связь характерна для молекул, образованных из одинаковых нейтральных атомов (например, для молекулы водорода H_2). При образовании ковалентной химической связи большое значение имеет обменное взаимодействие.

Ионная валентность (гетеро- или электровалентность) равна числу электронов, отданных или полученных атомом при образовании молекулы.

Молекулы, в которых реализована ионная связь, состоят из ионов химических элементов. Общая сумма зарядов положительных и отрицательных ионов в молекуле равна нулю; иначе говоря, ионные молекулы электрически нейтральны. Типичными ионными молекулами являются молекулы щёлочно-галогидных солей, образованных ионами элементов I и VII групп периодической системы элементов: NaCl, RbBr, CsI и другие.

Иногда пользуются также понятиями валентности по отношению к водороду или кислороду, определяемыми как число присоединяемых или замещаемых в молекуле атомов водорода или кислорода соответственно.

Решая квантовомеханическую задачу об электронном движении молекулы, можно описать механизм химической связи в молекуле.

Частицы, входящие в состав молекулы (атомные ядра и электроны), совершают сложное движение; его принято описывать в системе отсчёта, у которой начало координат совмещено с центром масс молекулы. В рамках *приближения Борна-Оппенгеймера*¹ движение этих частиц можно представить как совокупность *электронного, колебательного и вращательного* движений, при этом требуется учёт их взаимного влияния.

Электронное движение молекулы – это движение электронов, входящих в состав молекулы, относительно её ядер. Этому движению соответствует энергия E_e , называемая *электронной энергией*.

Колебательное движение молекулы – это периодическое изменение взаимного расположения ядер. Энергию E_v , соответствующую этому движению, называют *колебательной энергией*.

Вращательное движение молекулы – это периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве. Энергию E_r , соответствующую этому движению, называют *вращательной энергией*.

¹ Приближение Борна – Оппенгеймера – вариант адиабатического приближения уравнения Шрёдингера, при котором в молекулярной системе выделяют и отдельно описывают движение ядер и электронов, так как характерные времена изменения их состояний сильно различаются. В таком приближении волновая функция молекулы может быть представлена в виде произведения электронной и ядерной функций. При этом полная энергия молекулы равна сумме электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер.

Рассмотрим процедуру квантовомеханического определения электронных состояний на примере молекулы водорода, являющейся простейшей молекулой, в которой химическая связь осуществляется двумя электронами. Анализируя результаты решения этой задачи, обсудим механизм химической связи в молекулах.

Строение молекулы водорода, состоящей из двух ядер, обозначенных буквами A и B , и двух электронов, обозначенных цифрами 1 и 2, схематически показано на рисунке 21.1, где обозначены также расстояния между ядрами (ρ), электроном и ядром ($r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B}$) и между электронами (r_{12}).

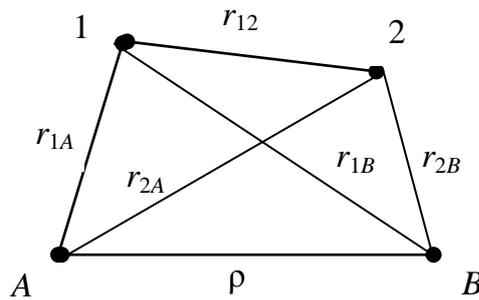


Рисунок 21.1 – Схематическое изображение молекулы водорода

Оператор Гамильтона для электронной оболочки молекулы водорода запишем в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} = \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}, \end{aligned} \quad (21.1)$$

где \hat{H}_1 – оператор Гамильтона первого электрона в поле ядра A ,

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}}; \quad (21.2)$$

\hat{H}_2 – оператор Гамильтона второго электрона в поле ядра B ,

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}}; \quad (21.3)$$

V_{12} – оператор энергии межатомного взаимодействия,

$$V_{12} = -\frac{e^2}{\rho} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}}. \quad (21.4)$$

Уравнение Шрёдингера для двухатомной молекулы имеет вид

$$\hat{H}\Psi(1, 2) = E(\rho)\Psi(1, 2). \quad (21.5)$$

Функция состояния Ψ является функцией пространственных координат обоих электронов и зависит от межъядерного расстояния ρ молекулы как от параметра.

Задача об определении собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона \hat{H} не имеет точного решения, поэтому их находят методом последовательных приближений.

Рассмотрим сначала методику решения задачи в *нулевом приближении*, в рамках которого взаимодействие между отдельными атомами водорода отсутствует, то есть допустим, что $\rho \rightarrow \infty$, $r_{1B} \rightarrow \infty$, $r_{2A} \rightarrow \infty$, $r_{12} \rightarrow \infty$; при этом электрон 1 движется в поле ядра A , электрон 2 – в поле ядра B . Тогда гамильтониан рассматриваемой системы упрощается и имеет вид

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \quad (21.6)$$

Уравнение (21.5) с учётом принятых модельных условий и гамильтониана (21.6) принимает вид

$$\left[\hat{H}_1 + \hat{H}_2 \right] \Psi_0(1, 2) = E(\infty)\Psi_0(1, 2). \quad (21.7)$$

В этом уравнении возможно разделение переменных первого (1) и второго (2) электронов. Поэтому решение уравнения (21.7) представим в виде

$$\Psi_0(1, 2) = \Psi_A(1)\Psi_B(2). \quad (21.8)$$

Если полная энергия электрона 1 в поле ядра A и полная энергия электрона 2 в поле ядра B одинаковы и равны E_0 , то электронная энергия молекулы определяется по формуле

$$E(\infty) = 2E_0. \quad (21.9)$$

После учёта выражений (21.8) и (21.9) в (21.7) и выполнения разделения переменных получим два одноэлектронных уравнения:

$$\hat{H}_1\Psi_A(1) = E_0\Psi_A(1); \quad (21.10)$$

$$\hat{H}_2 \Psi_B(2) = E_0 \Psi_B(2). \quad (21.11)$$

Если электрон 2 находится у ядра A , а электрон 1 – у ядра B , то вследствие тождественности электронов 1 и 2 получим решение, аналогичное (21.8):

$$\Psi_0(1,2) = \Psi_A(2)\Psi_B(1). \quad (21.12)$$

Однако функции (21.8) и (21.12) не удовлетворяют требованиям, относящимся к симметрии функций состояния системы тождественных частиц. Условиям симметрии относительно перестановки электронов удовлетворяют симметричная Ψ_s и антисимметричная Ψ_a функции (тема 15):

$$\Psi_s = C[\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)], \quad (21.13)$$

$$\Psi_a = C[\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)],$$

где C – постоянный множитель.

Функции (21.13) являются собственными функциями гамильтониана при описании электронного движения молекулы водорода *в нулевом приближении*. Энергия рассматриваемой системы в данном приближении определяется по формуле (21.9).

В соответствии с теорией возмущений энергия молекулы в *первом приближении* находится в результате квантовомеханического усреднения собственных значений оператора Гамильтона (21.1) по функциям нулевого приближения. Так как одноэлектронные функции известны (получены при решении задачи об атоме водорода в темах 9 и 10) и действительны, знак комплексного сопряжения далее можно опустить. Следовательно,

$$E_1 = \int [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] \cdot \hat{H} [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] d\tau, \quad (21.14)$$

где $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$ – элементарный объём, выражаемый через дифференциалы пространственных координат первого и второго электронов;

$$d\tau_1 = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1;$$

$$d\tau_2 = dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2.$$

Выражение для постоянной C определяется из условия нормировки функций состояния, представленных в виде (21.13), с учётом ортонормированности одноэлектронных функций состояния:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}, \quad (21.15)$$

где $S = \int \Psi_A(1)\Psi_B(1)d\tau_1 = \int \Psi_A(2)\Psi_B(2)d\tau_2$ – интеграл перекрывания.

Воспользовавшись далее выражениями (21.1), (21.14) и (21.15) и учитывая уравнения (21.10), (21.11), для энергии электронного движения молекулы водорода в первом приближении получим

$$E_1 = \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] \times \quad (21.16)$$

$$\times [\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}] [\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)] d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}.$$

Здесь K – кулоновский интеграл, значение которого положительно и равно среднему значению энергии электростатического взаимодействия электронов,

$$K = \int \Psi_A(1)\Psi_B(2)V_{12}\Psi_A(1)\Psi_B(2)d\tau_1 d\tau_2 > 0;$$

A – имеющий отрицательное значение обменный интеграл, характеризующий степень перекрывания одноэлектронных функций, относящихся к разным ядрам молекулы,

$$A = \int \Psi_A(2)\Psi_B(1)V_{12}\Psi_A(1)\Psi_B(2)d\tau_1 d\tau_2 < 0.$$

Запишем отдельно выражения для электронной энергии молекулы в симметричном (s) и антисимметричном (a) состоянии в первом приближении:

$$E_{1s} = 2E_0 + \frac{K}{1+S^2} + \frac{A}{1+S^2}; \quad (21.17)$$

$$E_{1a} = 2E_0 + \frac{K}{1-S^2} - \frac{A}{1-S^2}.$$

Проиллюстрируем результат, полученный при расчёте электронной энергии. Предварительно введём обозначения:

$$\frac{K}{1+S^2} = D_{1s}; \quad \frac{K}{1-S^2} = D_{1a}; \quad \frac{A}{1+S^2} = D_{2s}; \quad \frac{A}{1-S^2} = D_{2a}.$$

Тогда выражения (21.17) можно переписать:

$$E_{1s} = 2E_0 + D_{1s} + D_{2s}; \quad (21.18)$$

$$E_{1a} = 2E_0 + D_{1a} - D_{2a}.$$

Так как $S^2 < 1$, $K > 0$ (поэтому $D_{1s} > 0, D_{1a} > 0$); $A < 0$ (поэтому $D_{2s} < 0, D_{2a} < 0$), то в качественном отношении взаимное расположение энергетических уровней E_{1s} и E_{1a} соответствует изображённому на рисунке 21.2.

Анализируя формулы (21.18) и схему уровней (рисунок 21.2), видим, что $E_{1s} < E_{1a}$, следовательно, E_{1s} – энергия молекулы водорода в основном электронном состоянии, E_{1a} – её энергия в первом возбуждённом состоянии.

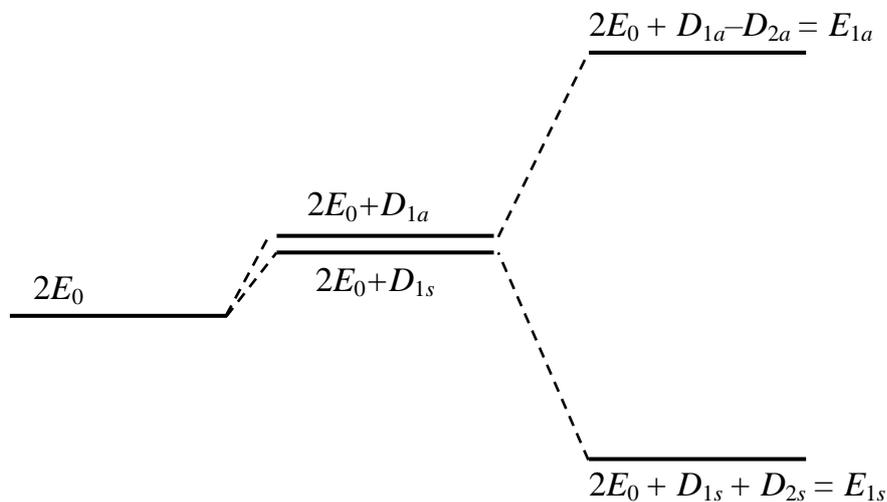


Рисунок 21.2 – Схематическое отображение энергетических уровней молекулы водорода в нулевом и первом приближении

Реализуя алгоритм расчёта при других значениях параметра ρ , получаем зависимость энергии молекулы в этих состояниях от межъядерного расстояния ρ , которая иллюстрирована на рисунке 21.3.

На зависимости энергии молекулы от межъядерного расстояния в состоянии, описываемом функцией Ψ_s , имеется область отрицательных значений энергии, соответствующая зоне притяжения атомов; данное состояние молекулы является *устойчивым*. Межъядерное расстояние ρ_e , при котором энергия молекулы минимальна, называют *равновесным расстоянием*.

График зависимости энергии от межъядерного расстояния, соответствующий состоянию с волновой функцией Ψ_a , полностью

расположенный в области положительных значений энергии, не имеет минимума в области конечных значений межъядерного расстояния. Функция Ψ_a асимптотически стремится к нулю при $\rho \rightarrow \infty$. Во всей области межъядерных расстояний атомы водорода взаимно отталкиваются. В соответствии с этим состояние молекулы водорода, описываемое функцией состояния Ψ_a , является *неустойчивым*.

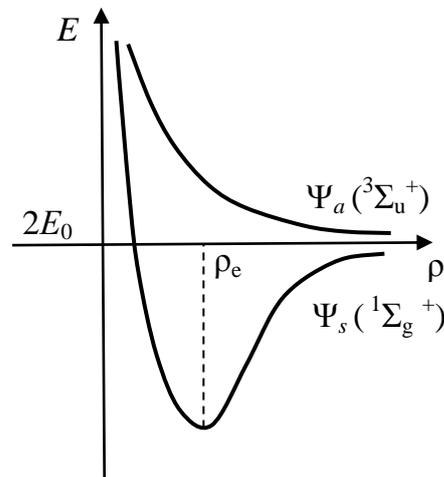


Рисунок 21.3 – Зависимость электронной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния в основном и первом возбуждённом состоянии

В целом функция состояния φ электронного движения молекулы определяется произведением функции состояния орбитального движения Ψ , рассмотренной выше, и функции состояния спинового движения σ , то есть

$$\varphi = \Psi \cdot \sigma.$$

Так как функция состояния φ должна быть антисимметричной, то в основном состоянии молекулы волновая функция имеет вид:

$$\varphi^{(1)} = \Psi_s \cdot \sigma_a. \quad (21.19)$$

Спиновая функция σ_a соответствует состоянию молекулы, в котором проекции спиновых моментов электронов отличаются знаком (антипараллельные спины). При этом суммарное спиновое квантовое число $S = 0$, мультиплетность состояния $\kappa = 2S + 1 = 1$, и состояние молекулы является синглетным.

Первое возбуждённое электронное состояние описывается функцией

$$\varphi^{(2)} = \Psi_a \cdot \sigma_s. \quad (21.20)$$

Спиновая функция σ_s соответствует состоянию молекулы,

в котором суммарное спиновое квантовое число $S = 1$ (спины электронов параллельны друг другу). При этом мультиплетность состояния $k = 2S + 1 = 3$, и состояние является триплетным.

Рассмотрим теперь *электронные термы* и *систематику состояний* молекул. Характеристики электронных термов молекул связаны с характеристиками термов атомов, из которых состоит молекула. Любой атом в молекуле находится в электрическом поле остальных её атомов (внутримолекулярное электрическое поле), которое обуславливает расщепление электронных уровней, аналогичное расщеплению, которое характерно для атомов, находящихся во внешнем электрическом поле.

Энергетические электронные уровни молекулы определяются её конфигурацией, то есть совокупностью квантовых чисел, соответствующих состояниям всех электронов молекулы. Систематика электронных уровней и спектров молекул основана на векторной модели молекулы, являющейся обобщением векторной модели атома.

Электрическое поле двух или большего числа атомных ядер, входящих в состав молекулы, не обладает центральной симметрией. Поэтому полный момент импульса электронов в молекуле не сохраняется. Однако для двухатомных, а также линейных многоатомных молекул это поле симметрично относительно оси молекулы OZ , проходящей через ядра атомов. В такой ситуации, пренебрегая слабым спин-орбитальным взаимодействием, можно считать, что сохраняются:

а) модуль проекции на ось OZ суммарного орбитального момента импульса всех электронов молекулы; выраженный в единицах \hbar , он равен орбитальному квантовому числу молекулы Λ , принимающему значения $0, 1, 2, \dots$;

б) модуль суммарного спинового момента всех электронов молекулы, который характеризуется спиновым квантовым числом S , определяющим (как и для атомных термов) мультиплетность электронного терма молекулы, равную $k = 2S + 1$.

В большинстве случаев классификацию электронных термов двухатомных молекул производят по значению квантового числа Λ , подобно тому, как принято при классификации атомных спектров по орбитальному квантовому числу L . Принято следующее обозначение электронных термов молекулы: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$, где, в зависимости от числового значения $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, используют прописные буквы греческого алфавита, $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ соответственно. Квантовое число

$$\Omega = \Lambda + \Sigma,$$

где квантовое число Σ характеризует проекцию спинового момента молекулы на её ось и принимает $(2S + 1)$ значений: $S, S - 1, \dots, -S$. (Не

путайте квантовое число Σ с обозначением Σ -состояния молекулы при $\Lambda = 0$.)

При классификации термов линейной (в частности, двухатомной) молекулы учитываются свойства её симметрии. При отражении молекулы относительно плоскости, проходящей через её ось, энергия молекулы не изменяется, а функция состояния или не изменяется (функция симметрична относительно отражения), или меняется её знак (функция антисимметрична). В первом случае соответствующий терм обозначают верхним индексом плюс (+) справа от буквенного обозначения терма, во втором – отмечают индексом минус (-). При этом проекции орбитального момента импульса молекулы на её ось различаются знаком, и все состояния молекулы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены. Если $\Lambda = 0$ (Σ -терм), при отражении в плоскости YOZ состояние молекулы не изменяется, следовательно, Σ -терм не вырожден.

Двухатомная молекула с одинаковыми атомными ядрами обладает центром симметрии. Если его принять за начало координат, то при изменении знака координат всех электронов и сохранении координат ядер энергия системы не изменяется, а функция состояния не изменяется (*чётная функция*), или изменяется только её знак (*нечётная функция*). Электронные термы молекулы называют соответственно чётными (g -термы) или нечётными (u -термы). Чётность терма обозначается в спектроскопической записи нижним индексом u или g справа от буквенного обозначения. Для подавляющего большинства двухатомных молекул основным является терм $^1\Sigma^+$, а для молекулы, состоящей из одинаковых атомов, – терм $^1\Sigma_g^+$.

Запишем обозначения состояний, возможных для молекулы водорода, пользуясь спектроскопической классификацией.

Если атомы водорода, образующие молекулу, находятся в основном состоянии, их орбитальные квантовые числа одинаковы: $L_1 = L_2 = 0$. Следовательно, орбитальное квантовое число молекулы в обоих электронных состояниях равно нулю ($L = 0$). При этом квантовое число проекции орбитального момента импульса молекулы $\Lambda = |m_L| = 0$, и состояния обозначаются символом Σ .

Обе волновые функции молекулы водорода симметричны относительно любой плоскости, проходящей через ось молекулы, и обозначение соответствующих состояний дополняется верхним индексом «плюс»: Σ^+ . Функция Ψ_s симметрична по отношению к перестановке ядер, то есть симметрична относительно центра инверсии, и обозначается Σ_g^+ , функция Ψ_a – антисимметрична относительно центра инверсии и обозначается Σ_u^+ .

С учётом мультиплетности электронных состояний получаем:

а) основным электронным состоянием молекулы водорода является состояние $^1\Sigma_g^+$ с энергией E_{1s} , пространственное распределение электронной плотности в котором характеризуется квадратом модуля функции Ψ_s ;

б) первое возбуждённое электронное состояние молекулы обозначают $^3\Sigma_u^+$, ему соответствует энергия E_{1a} ; пространственное распределение электронной плотности в этом состоянии характеризуется квадратом модуля функции Ψ_a (рисунок 21.3).

Воспользуемся формулами (21.13) и выразим плотность вероятности обнаружения электронов в окрестности ядер молекулы водорода:

$$\begin{aligned}\omega &\cong |\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1)|^2 = \\ &= |\Psi_A(1)|^2 |\Psi_B(2)|^2 + |\Psi_A(2)|^2 |\Psi_B(1)|^2 \pm 2\Psi_A(1)\Psi_B(1)\Psi_A(2)\Psi_B(2).\end{aligned}$$

Первые два слагаемых соответствуют плотности вероятности нахождения каждого из электронов в отдельных атомах водорода. Третье слагаемое описывает дополнительную плотность вероятности, обусловленную перекрыванием функций $\Psi_A(1)\Psi_B(1)$ и $\Psi_A(2)\Psi_B(2)$ электронов в межъядерной области.

При обсуждении химической связи принято пользоваться понятием *электронной плотности*, которая определяется в результате умножения модуля заряда электрона на плотность вероятности обнаружить его в заданной точке пространства.

Как видим, в состоянии, описываемом функцией Ψ_s , в результате перекрывания функций $\Psi_A(1)\Psi_B(1)$ и $\Psi_A(2)\Psi_B(2)$ электронная плотность в межъядерной области увеличивается по сравнению с электронной плотностью изолированных атомов, чем и обусловлено образование химической связи. В антисимметричном состоянии молекулы (Ψ_a) электронная плотность в межъядерной области уменьшается, поэтому атомы отталкиваются, и химическая связь не образуется.

Таким образом, информация, полученная об электронных переходах и электронных состояниях молекул, является основой для анализа природы химической связи в них.

Тема 22. Колебательное и вращательное движение двухатомных молекул

[..\Презентации\Тема 22.pdf](#)

[..\Практич пособие 3 \(лаб\).pdf](#)

- 1 Модель гармонических колебаний двухатомной молекулы.
- 2 Колебательный спектр двухатомной молекулы в ангармоническом приближении.
- 3 Описание вращательного движения линейных молекул в приближении жёсткого ротатора.
- 4 Учёт центробежного растяжения молекулы при её вращении.

Наряду с движением электронов, рассмотренным в теме 21, движение в молекуле совершают также ядра. Их движение, называемое ядерным, в приближении Борна – Оппенгеймера можно представить как суперпозицию колебательного и вращательного движения.

Колебательным движением молекулы называют периодическое изменение взаимного расположения ядер молекулы, при котором изменяются межъядерные расстояния и валентные углы¹. Квантовые переходы, соответствующие колебательному движению, проявляются в спектрах поглощения и испускания (соответствующее им излучение локализовано в ближней инфракрасной области) и в спектрах комбинационного рассеяния, расположенных в ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного излучения.

Рассмотрим квантовомеханическое описание колебательного движения двухатомных молекул. Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для колебательного движения молекулы

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v, \quad (22.1)$$

где \hat{H}_v – оператор полной энергии колебательного движения (оператор Гамильтона);

Ψ_v и E_v – собственная функция и собственное значение оператора \hat{H}_v соответственно.

Опишем колебательное движение двухатомной молекулы в системе координат, начало которой совмещено с центром масс молекулы

¹ Валентный угол – угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома. Знание валентных углов необходимо для определения геометрической структуры молекул.

(рисунок 22.1). На рисунке 22.1 рядом с символическими изображениями ядер молекулы указаны их массы m_1 и m_2 ; r_1 и r_2 – модули радиус-векторов, определяющих положение ядер в системе их центра масс, положение которого обозначено цифрой 0.

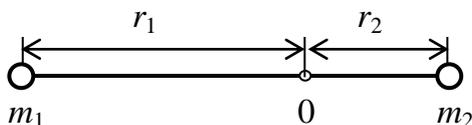


Рисунок 22.1 – Структурная модель двухатомной молекулы

Обозначим межъядерное расстояние в молекуле символом ρ , принимая, что $\rho = r_1 + r_2$. Так как колебательное движение двухатомной молекулы состоит в периодическом изменении её межъядерного расстояния ρ , то рассматриваемая задача является одномерной.

Проанализируем вид оператора Гамильтона

$$\hat{H}_v = \hat{T}_v + U(\rho). \quad (22.2)$$

Оператор кинетической энергии колебательного движения молекулы имеет вид

$$\hat{T}_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2}{dq^2}, \quad (22.3)$$

где $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ – приведённая масса молекулы;

$q = \rho - \rho_e$ – колебательная координата;

ρ_e – *равновесное* расстояние между ядрами, при котором потенциальная энергия колебательного движения молекулы $U(\rho)$ минимальна.

Расположение ядер, которое соответствует минимуму энергии молекулы в данном электронном состоянии, называют *равновесной конфигурацией молекулы*.

На каждое из ядер в процессе их движения действуют силы отталкивания со стороны другого ядра и силы притяжения со стороны электронов. Поэтому в качестве потенциальной энергии колебательного движения ядер молекулы $U(\rho)$ следует рассматривать сумму электронной энергии $\epsilon_e(\rho)$, зависящей от межъядерного расстояния ρ как от параметра, определяемого условиями, в которых происходит движение электронов, и потенциальной энергии взаимного отталкивания ядер, равной $\gamma Z_1 Z_2 e^2 / \rho$.

Вопрос об аналитическом виде кривых $U(\rho)$ двухатомных молекул в широкой области значений ρ достаточно сложен. Вместе с тем понятно, что у функции $U(\rho)$ независимо от её вида при равновесном межъядерном расстоянии $\rho = \rho_e$ имеется минимум – это является необходимым условием существования такой молекулы как устойчивой системы.

Для двухатомной молекулы функцию $U(\rho)$ в окрестности значения $\rho = \rho_e$ можно разложить в ряд по параметру $q = \rho - \rho_e$. При этом получим

$$U(\rho) = U(\rho_e) + \left(\frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \dots \quad (22.4)$$

Так как $\left(\frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_e} = 0$, то при малых амплитудах колебаний, то есть при малых значениях $q = \rho - \rho_e$ выражение (22.4) можно представить в виде

$$U(q) = U(\rho - \rho_e) = \frac{k(\rho - \rho_e)^2}{2} = \frac{kq^2}{2}, \quad (22.5)$$

где k – силовая постоянная химической связи,

$$k = \left(\frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_e}. \quad (22.6)$$

Из формулы (22.5) следует, что при небольших амплитудах колебаний (небольших смещениях ядер) реальная кривая $U(\rho)$ с высокой точностью аппроксимируется кривой параболического типа. Иначе говоря, малые колебания двухатомных молекул могут рассматриваться как колебания гармонического осциллятора. Вид потенциальной кривой, соответствующей такому приближению, приведён на рисунке 22.2. Таким образом, чтобы описать состояние колебательного движения двухатомной молекулы методами квантовой механики, необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера (22.1), в котором после учёта выражений (22.2), (22.3), (22.5) гамильтониан может быть представлен в виде

$$\hat{H}_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2}{dq^2} + \frac{kq^2}{2}. \quad (22.7)$$

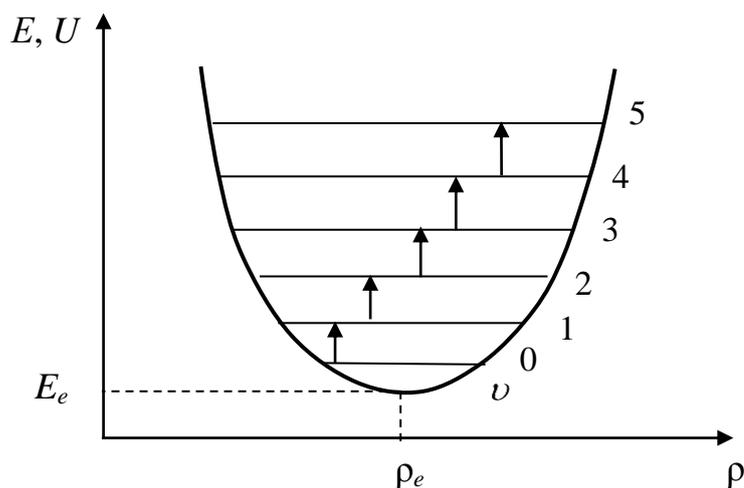


Рисунок 22.2 – Потенциальная кривая, уровни энергии и разрешённые переходы в спектре поглощения гармонического осциллятора

Сформулированная задача идентична модельной квантово-механической задаче о гармоническом осцилляторе (тема 7). Её решением являются собственные функции

$$\Psi_\nu = C_\nu \cdot P_\nu(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad (22.8)$$

где $P_\nu(\xi)$ – полином Эрмита ν -й степени;

C_ν – нормировочные коэффициенты;

$$\xi = q \sqrt{\frac{k}{h\nu_0}},$$

и собственные значения энергии колебательного движения

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (22.9)$$

где ν_0 – собственная частота колебаний молекулы,

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad (22.10)$$

$\nu = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число.

Воспользуемся формулой (22.9) и дополнительно к потенциальной кривой изобразим на рисунке 22.2 схему колебательных уровней двухатомной молекулы.

Вычисляя матричный элемент оператора дипольного момента eq для колебательного перехода из состояния, которому соответствует

волновая функция Ψ_{ν} , в состояние с волновой функцией $\Psi_{\nu'}$,

$$\mu_{\nu, \nu'} = \int \Psi_{\nu}^* e q \Psi_{\nu'} dq,$$

можно получить правила отбора для разрешённых переходов (соответствующий им матричный элемент отличен от нуля):

$$\Delta\nu = \nu' - \nu = \pm 1. \quad (22.11)$$

В инфракрасной области исследуют, как правило, спектры поглощения (рисунок 22.2). Выразим частоту излучения, поглощаемого при разрешённых переходах, применяя правило частот Бора:

$$\nu = \frac{E_{\nu+1} - E_{\nu}}{h} = \nu_0 \left[\nu + 1 + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right] = \nu_0. \quad (22.12)$$

Таким образом, в соответствии с моделью гармонического осциллятора колебательный спектр двухатомной молекулы содержит только одну спектральную линию; частота соответствующего ей излучения равна частоте собственных колебаний молекулы.

Отметим, что приведённое описание не является полностью адекватным реальным двухатомным молекулам. Их экспериментально изученные колебательные спектры имеют более сложную структуру. Кроме того, в рамках модели гармонических колебаний невозможно объяснить такое важное явление, как диссоциация молекулы. Для объяснения этих фактов требуется использовать более общую модель колебательного движения.

Как отмечалось выше, модель гармонических колебаний приемлема только при малых амплитудах колебаний. При больших амплитудах колебания становятся ангармоническими. Поэтому более общей моделью описания колебательного движения молекулы является модель ангармонических колебаний (ангармонического осциллятора). Используя эту модель, необходимо функцию $U(\rho)$, посредством которой описывается потенциальная энергия колебательного движения, представлять выражением, отличным от (22.5). Известно много приближённых формул разного вида, с использованием которых описывают реальные зависимости $U(\rho)$. Одним из наиболее распространённых выражений является формула Морзе

$$U = D_e \left[1 - e^{-a\rho} \right]^2, \quad (22.13)$$

где D_e – энергия диссоциации (энергия, необходимая для разрушения химической связи в молекуле);

a – постоянная для данной молекулы величина, влияющая на

форму потенциальной кривой.

Соответствующая (22.13) потенциальная кривая существенно отличается от кривой параболического типа (рисунок 22.3).

Колебательная энергия двухатомной молекулы в ангармоническом приближении определяется следующим образом:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (22.14)$$

где χ – параметр ангармоничности ($\chi \ll 1$).

Отметим, что формула (22.14) является результатом точного решения задачи о собственных значениях энергии при задании потенциала в виде (22.13). В общем случае, то есть при использовании потенциала (22.4), выражение для энергии представляется в виде ряда, первые два члена которого соответствуют формуле (22.14).

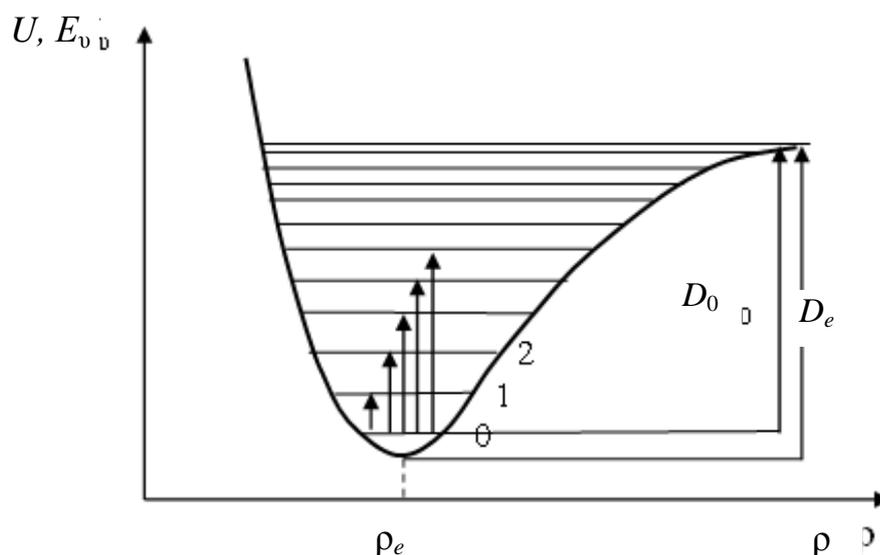


Рисунок 22.3 – Потенциальная кривая, уровни энергии и переходы из основного состояния, разрешённые в спектре поглощения для ангармонического осциллятора

Как следует из выражения (22.14), колебательные энергетические уровни при увеличении колебательного квантового числа v сгущаются. При достижении колебательной энергией молекулы значения $E_v = D_e$ происходит её диссоциация. Если $E_v \geq D_e$, то спектр энергий системы свободных частиц (атомов, ионов и др.), образовавшейся в результате диссоциации, непрерывный (сплошной).

Правила отбора для колебательных переходов, проявляющихся в ИК спектрах, а также в спектрах комбинационного рассеяния ангармонического осциллятора, имеют вид

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Спектральные линии, соответствующие переходам, при которых $\Delta\nu = \pm 1$, называют основным тоном; соответствующие переходам с $\Delta\nu = \pm 2$, – первым обертоном; соответствующие переходам с $\Delta\nu = \pm 3$, – вторым обертоном и т. д.

Воспользуемся правилом частот Бора и формулой (22.14) для колебательной энергии ангармонического осциллятора и определим частоты спектральных линий в ИК спектре поглощения, обозначая при этом $\Delta\nu = 1, 2, 3, \dots = K$:

$$\nu = \frac{E_{\nu+K} - E_{\nu}}{h} = \nu_0 \left(\nu + K + \frac{1}{2} - \nu - \frac{1}{2} \right) -$$

$$- \nu_0 \chi \left[\left(\nu + K + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \nu_0 K [1 - \chi(K + 2\nu + 1)].$$

Таким образом, в ангармоническом приближении дополнительно к спектральной линии, частота которой $\nu \approx \nu_0$, характерной для гармонического осциллятора, возможны спектральные линии, соответствующие переходам, в которых соблюдаются правила отбора $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$. Вследствие этого в спектре наблюдаются обертонные частоты. В результате теоретического расчёта показано, что вероятность разрешённых колебательных переходов при увеличении $\Delta\nu$ быстро уменьшается. Следовательно, интенсивность спектральных линий основного тона значительно больше интенсивности первого и, тем более, второго обертона.

Вид модельного колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы, рассчитанного в приближении ангармонического осциллятора и обусловленного переходами с разных колебательных уровней, ($\nu = 0, 1, 2$) приведён на рисунке 22.4.

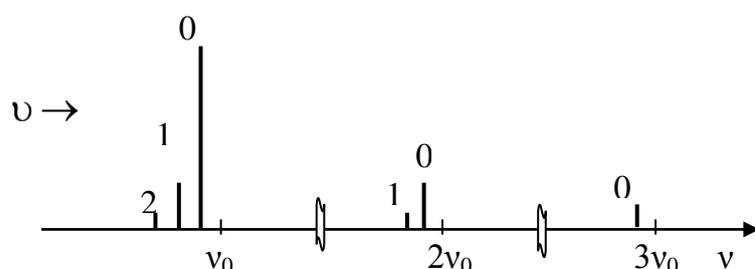


Рисунок 22.4 – Модельное представление колебательного спектра поглощения двухатомной молекулы в ангармоническом приближении

Интенсивность спектральных линий колебательного спектра в пределах каждого тона быстро уменьшается при увеличении колебательного квантового числа ν , соответствующего тому уровню, с которого происходит переход, сопровождающийся поглощением. Этот факт объясняется тем, что в условиях термодинамического равновесия заселённость колебательных уровней молекулами при увеличении энергии уменьшается по экспоненциальному закону. При идентификации экспериментальных спектров поглощения с достаточной точностью можно ограничиться рассмотрением спектральных линий, указанных в таблице 22.1.

Таблица 22.1 – Основной и первые обертоны колебательного спектра поглощения линейной двухатомной молекулы (приближение ангармонического осциллятора)

Переход	Название тона	Частота поглощаемого излучения	Интенсивность линии поглощения
$\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$	Основной тон	$\nu^0 = \nu_0(1 - 2\chi)$	Высокая
$\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$	Первый обертон	$\nu^1 = 2\nu_0(1 - 3\chi)$	Низкая
$\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$	Второй обертон	$\nu^2 = 3\nu_0(1 - 4\chi)$	Очень низкая

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными о колебательных спектрах разных двухатомных молекул, что является доказательством адекватности рассмотренного здесь квантовомеханического описания их колебательного движения.

Для молекулы возможны два основных вида вращательного движения: вращение молекулы как целого относительно некоторого направления (оси вращения) или точки (центра вращения) и вращение одних частей молекулы относительно других её частей – внутреннее вращение. Внутреннее вращение молекулы обычно затруднено наличием потенциального барьера между различными положениями равновесия, соответствующими определённой симметрии молекул. Если это вращение практически невозможно, допустимо только кручение молекулы, сопровождаемое крутильными колебаниями. Если энергия крутильных колебаний достаточно велика, то молекула может преодолеть потенциальный барьер и перейти в соседнее равновесное состояние.

Рассмотрим квантовомеханическое описание вращательного движения молекулы как целого, не учитывая внутреннего вращения. Отметим, что при описании движения молекул в дипольном приближении в соответствии с правилами отбора в их спектрах проявляются только те квантовые переходы, при которых изменяется дипольный момент молекулы. Вращательное движение молекулы, состоящее в периодическом изменении ориентации в пространстве молекулы как целого, не сопровождается изменением модуля дипольного момента, а характеризуется только изменением его направления. Поэтому свободные от влияния других движений (так называемые *чисто вращательные*) спектры характерны для молекул, дипольный момент которых отличен от нуля.

Рассмотрим двухатомную молекулу XU , связывая с ней систему главных осей инерции (рисунок 22.5). Начало этой системы (точку O) совместим с центром инерции молекулы.

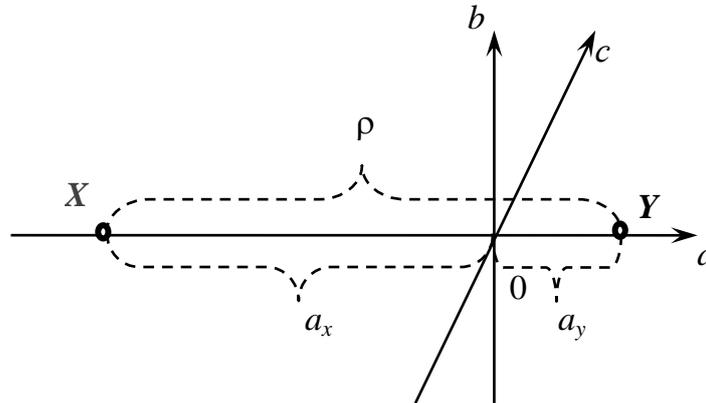


Рисунок 22.5 – Двухатомная молекула XU в системе главных осей инерции

Видим, что вращение относительно оси a не обуславливает изменения ориентации молекулы в пространстве, поэтому вращение двухатомной молекулы (как и любой линейной молекулы) характеризуется двумя степенями свободы. Моменты инерции молекулы относительно осей b и c одинаковы и определяются по формуле

$$I_b = I_c = I = m_x \cdot a_x^2 + m_y \cdot a_y^2. \quad (22.16)$$

С учётом соотношений $\rho = |a_x| + |a_y|$ и $m_x \cdot |a_x| = m_y \cdot |a_y|$ получим

$$I = \mu \rho^2, \quad (22.17)$$

где $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ – приведённая масса молекулы.

Так как для жёсткого ротатора $\rho = \text{const}$, можно считать, что потенциальная энергия вращательного движения $U(\rho)$ равна нулю. При этом условии уравнение Шрёдингера для жёсткого ротатора, совершающего вращательное движение относительно одной оси, имеет вид

$$\hat{H}_J \Psi_J = E_J \Psi_J. \quad (22.18)$$

Оператор Гамильтона здесь тождественен оператору кинетической энергии, обусловленной вращательным движением молекулы:

$$\hat{H}_J = \hat{T}_J = \frac{\hat{M}_J^2}{2\mu\rho^2}, \quad (22.19)$$

где \hat{M}_J^2 – оператор, сопоставляемый квадрату модуля вращательного момента импульса молекулы,

$$\hat{M}_J^2 = -\hbar\Delta_{\theta,\varphi}; \quad (22.20)$$

$\Delta_{\theta,\varphi}$ – угловая составляющая оператора Лапласа в сферической системе координат,

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (22.21)$$

С учётом выражений (22.19), (22.20) уравнение Шрёдингера приведём к виду

$$\Delta_{\theta,\varphi} \Psi_J + \frac{2\mu\rho^2}{\hbar^2} E_J \Psi_J = 0. \quad (22.22)$$

Это уравнение аналогично уравнению для угловой части волновой функции водородоподобной атомной системы, и его решения имеют вид

$$\Psi_J = Y_J^{m_J}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(J - m_J)!}{(J + m_J)!} \cdot \frac{2J + 1}{4\pi}} P_J^{m_J}(\cos\theta) e^{im_J\varphi}, \quad (22.23)$$

где $P_J^{m_J}(\cos\theta)$ – присоединённые полиномы Лежандра.

При этом спектр *собственных значений энергии вращения* молекулы дискретен и рассчитывается по формуле

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2I} = BJ(J + 1), \quad (22.24)$$

где B – вращательная постоянная молекулы

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (22.25)$$

В формулах (22.23), (22.24) $J = 0, 1, 2, \dots$ – вращательное квантовое число, содержащееся также в законе квантования модуля вращательного момента молекулы:

$$|\vec{M}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}. \quad (22.26)$$

Проекции вращательного момента молекулы на направление оси, относительно которой совершается вращение молекулы, квантованы по правилу

$$M_a = \hbar m_J, \quad (22.27)$$

где $m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ – квантовое число, определяющее значения указанных проекций.

При заданном значении квантового числа J количество возможных проекций равно $2J + 1$.

Линии поглощения, локализованные в микроволновой области спектра, соответствуют квантовым переходам, удовлетворяющим правилу отбора $\Delta J = +1$. Следовательно, в микроволновом спектре поглощения молекулы проявляются линии, которым соответствуют частоты

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{2B}{h}(J+1). \quad (22.28)$$

Более точное описание вращательных спектров выполняется на основе модели нежёсткого ротатора, в которой учитывается деформация молекулы, обусловленная её центробежным растяжением.

Влияние центробежного растяжения, увеличивающегося при возрастании вращательной энергии, учитывается посредством введения поправки в формулу (22.24):

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (22.29)$$

где $D \ll B$ – вращательная постоянная, посредством которой учитывается центробежное растяжение молекулы.

В результате центробежного растяжения молекулы энергетические уровни понижаются; при этом смещение энергетических уровней тем больше, чем больше значение вращательного квантового числа J .

С учётом центробежного растяжения молекулы выражение для частоты, соответствующей линиям поглощения в микроволновой области

спектра, модифицируется, и формула (22.28) заменяется выражением

$$\nu = \frac{2B}{h}(J+1) - \frac{4D}{h}(J+1)^3. \quad (22.30)$$

Реальная молекула совершает одновременно и электронное, и колебательное, и вращательное движение, поэтому полную энергию молекулы (в системе её центра масс) в адиабатическом приближении можно представить в виде суммы соответствующих парциальных составляющих:

$$E = E_e + E_v + E_J.$$

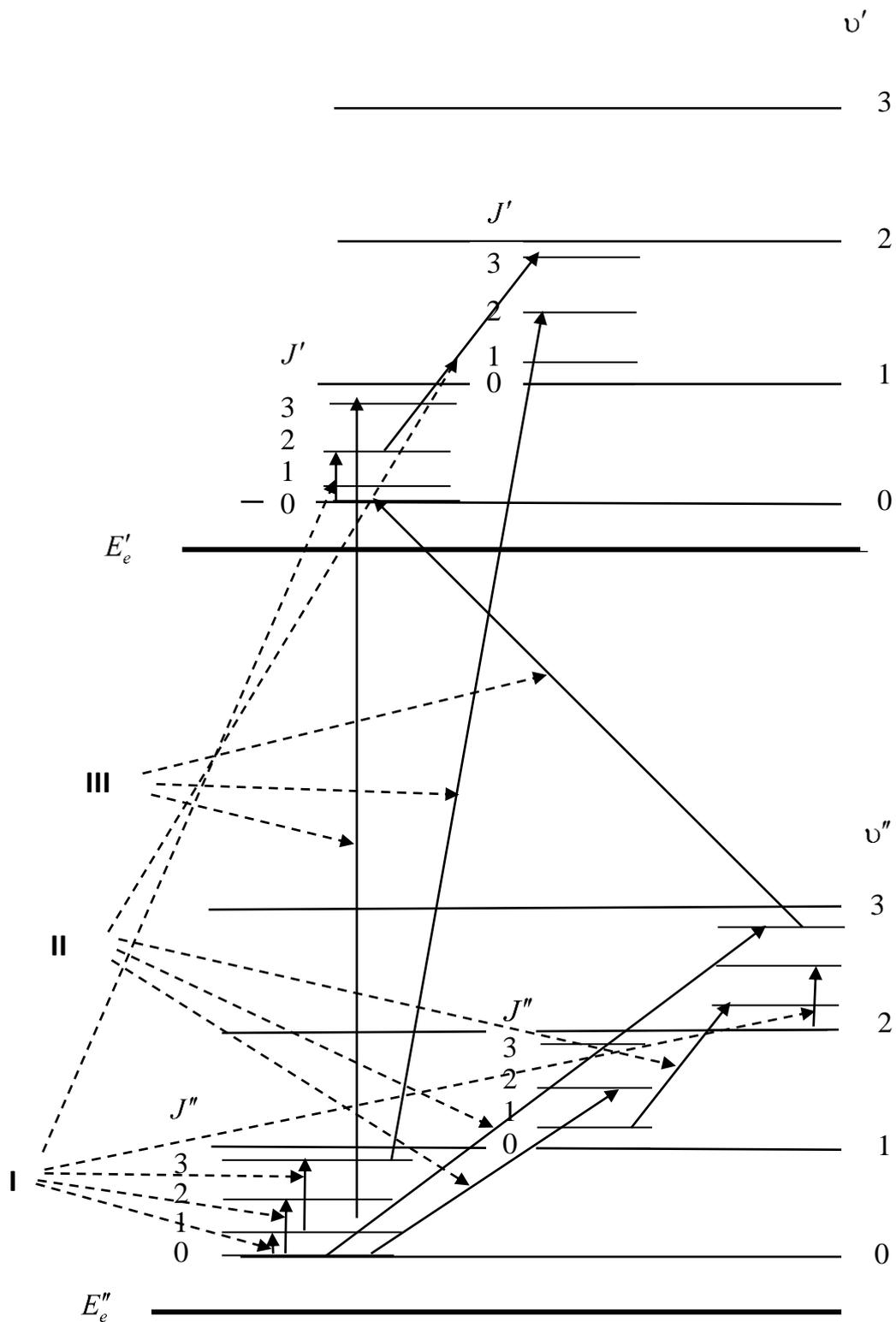
Так как парциальные составляющие энергии, соответствующие каждому виду движения молекулы, как показано выше, квантованы, полный спектр возможных значений энергии удобно представить в виде диаграммы энергетических уровней. Изменения энергии в результате квантовых переходов неодинаковы в системе уровней разного типа (электронных, колебательных, вращательных); соответствующие им величины соотносятся следующим образом:

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_J.$$

На рисунке 22.6 без соблюдения масштаба изображена модельная схема энергетических уровней двухатомной молекулы, на которой показаны стрелками квантовые переходы, обуславливающие формирование молекулярных спектров различного типа.

Вращательные переходы молекулы, объединённые на схеме в группу **I**, сопровождаются изменением энергии на величину $\sim 10^{-4}$ эВ и при поглощении электромагнитного излучения проявляются в микроволновой области спектра, а при комбинационном рассеянии – в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Эти спектры состоят из отдельных линий; поэтому их называют *линейчатыми*.

Квантовые переходы, объединённые на схеме в группу **II**, сопровождаются одновременным изменением колебательной и вращательной энергии молекулы, поэтому соответствующие им спектры называют *вращательно-колебательными спектрами* молекул. Частоты, соответствующие изменению энергии вращательного движения молекулы, значительно (в $10^2 \div 10^3$ раз) меньше частот излучения, обусловленных изменением энергии колебательного движения.



- I – вращательные переходы;
- II – колебательно-вращательные переходы;
- III – электронно-колебательно-вращательные переходы

Рисунок 22.6 – Модельная схема энергетических уровней двухатомной молекулы (без соблюдения масштаба)

При достаточной энергии возбуждения ($\Delta E \sim (E'_e - E''_e)$) в молекуле могут происходить и электронные переходы (группа III на рисунке 22.6). При этом формируется *электронно-колебательно-вращательная полоса*. Но так как $E_J \ll E_e$, вращательная структура этой полосы может быть выявлена только с применением приборов очень высокой разрешающей способности.

Молекулярная спектроскопия как область знания значима в двух ракурсах: научном и прикладном. Научная значимость молекулярной спектроскопии состоит в том, что она является экспериментальной основой для развития таких научных направлений, как теория химической связи, строение и свойства молекулярных систем и др. Возможность исследования внутренних свойств молекул, а также идентификации, анализа качественного и количественного молекулярного состава веществ спектроскопическими методами обуславливают прикладную значимость молекулярной спектроскопии.

При производстве экспериментальных спектроскопических исследований используются приборы различных типов. Современное спектральное оборудование – это многофункциональный автоматизированный комплекс, состоящий из спектрального прибора, электронного блока и компьютера, снабжённого банком данных и пакетом программных приложений, посредством которых осуществляется регистрация аналитических сигналов в удобной для пользователя форме, а также обеспечивается управление процессом экспериментального исследования.

В спектральных приборах, называемых теперь классическими, осуществляется пространственное разделение электромагнитного излучения на спектральные компоненты (селективная фильтрация). В качестве диспергирующих устройств в них используются призмы, дифракционные решётки и интерферометры.

Преимуществами дифракционных приборов в сравнении с призмными являются:

- возможность использования в широком спектральном диапазоне (включая вакуумную ультрафиолетовую область);
- более высокие значения разрешающей способности, линейной дисперсии;
- при одинаковых значениях разрешающей способности светосила дифракционного прибора на порядок выше, чем призмного.

Недостатком дифракционных приборов в сравнении с призмными является более сильная зависимость коэффициента пропускания от длины волны.

Сравнивая призменные, дифракционные и интерференционные спектральные приборы, следует отметить, что при равном разрешении $\delta\lambda$ и сравнимых геометрических размерах светосила дифракционных приборов на порядок выше светосилы призменных, а светосила спектрометра Фабри – Перо на порядок превышает светосилу дифракционного спектрометра. Область дисперсии интерферометра Фабри – Перо очень мала. Например, для интерферометра толщиной $L = 5$ мм при $\lambda = 500$ нм область дисперсии $\Delta\lambda = 0,025$ нм. Поэтому при работе с интерферометром Фабри – Перо необходима дополнительная монохроматизация излучения, и интерферометр Фабри – Перо используют в совокупности с призменным или дифракционным спектральным прибором. Спектрометры Фабри – Перо незаменимы в случаях, когда требуется высокая разрешающая способность (10^6 – 10^7), недостижимая с использованием классических спектральных приборов других типов.

В современной практике молекулярной спектроскопии используются приборы, действие которых основано на новых (по отношению к классическим) физических принципах [20; 2]:

- лазерные спектрофотометры с перестраиваемыми лазерами видимого и инфракрасного диапазона;
- внутривибраторные лазерные спектрометры;
- оптико-акустические лазерные спектрометры;
- фурье-спектрометры высокого разрешения и др.

С использованием таких приборов достигаются высокая пороговая чувствительность ($\sim 10^{-2}$ ppm)² и точность измерения интенсивности; очень высокое разрешение (до 10^{-4} см⁻¹) и высокая точность определения волновых чисел; быстроедействие (за 1 с можно просканировать интервал в несколько сотен см⁻¹) и др.

На рисунке 22.7 показано изображение колебательно-вращательной полосы метана, зарегистрированной с использованием фурье-спектрометра. В спектрах, в которых с высокой точностью зарегистрирована вращательная структура, содержится информация о таких характеристиках молекул как собственная частота и параметр ангармоничности колебаний, геометрические параметры, энергия диссоциации и др.

Основные направления исследований, реализуемых с использованием лазерных и фурье-спектрометров, таковы:

- исследование тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул и атмосферы, при котором возможно получение

² ppm (миллионная доля) – единица измерения концентрации и других относительных величин, равная 10^{-6} .

информации и о высоко возбуждённых состояниях;

– исследование неселективного поглощения оптического излучения молекулами, нано- и микрочастицами;

– исследование спектров молекул в наноразмерных объёмах пористых структур;

– разработка физических основ методов высокочувствительного анализа газов, используемых или образующихся в технологических процессах, методов исследования окружающей среды и объектов медицины;

– исследования нелинейного поглощения лазерного излучения молекулами.

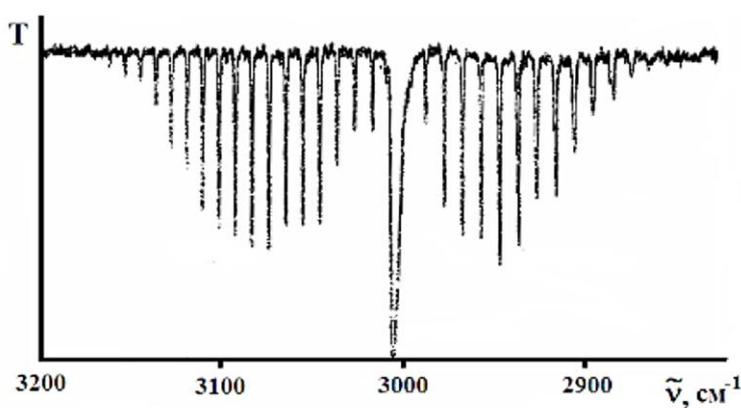


Рисунок 22.7 – Колебательно-вращательная полоса поглощения метана

Одним из значимых в прикладном отношении результатов развития молекулярной спектроскопии является разработка компактных переносных устройств, предназначенных для анализа молекулярного состава газообразных сред. В качестве примера можно рассмотреть анализатор многокомпонентных смесей газов MultiGas 2030 на базе фурье-спектрометра ИК диапазона. Он может применяться во многих областях промышленности в целях мониторинга, объектами которого являются выбросы из дымовых труб, степень очистки воздуха, чистота вещества и технологические процессы.

Газовый анализатор состоит из фурье-спектрометра 2102 Process FTIR, запатентованной кюветы для образцов с высоким оптическим пропусканием, специализированного программного обеспечения и инструментально независимой библиотеки спектров для количественного анализа. С использованием анализатора MultiGas 2030 с высоким разрешением в ИК диапазоне регистрируются спектры, которые анализируются (обрабатываются) с использованием

спектральной библиотеки. При этом для большинства газов и паров обеспечиваются измерения с высокой точностью и чувствительностью. Предел обнаружения (минимальная концентрация вещества, при которой оно фиксируется прибором) зависит от используемого режима работы: при измерении в течение пяти минут он составляет десятки ppb³, а при измерении в течение одной минуты – несколько ppt.

³ ppb (миллиардная доля) – единица измерения концентрации и других относительных величин, равная 10⁻⁹.

Раздел 6. Квантовые свойства твёрдых тел и наноструктур

Тема 23. Основы зонной теории кристаллов

[..\Презентации\Тема 23.pdf](#)

- 1 Кристаллическая структура; типы связей в кристаллах.
- 2 Энергетические уровни коллективизированных электронов.
- 3 Основные представления зонной теории; энергия Ферми.
- 4 Описание состояний кристаллов в рамках одноэлектронного приближения.

Твёрдыми телами называют тела, для которых характерно постоянство формы и объёма при неизменных физических условиях. Твёрдое состояние вещества реализуется при настолько сильном взаимодействии между молекулами (атомами, ионами), что энергия связи молекул значительно превышает энергию их теплового движения.

Различают кристаллические и аморфные твёрдые тела.

Кристаллы (в греческом языке «*krystallos*» означает лёд) – твёрдые тела, обладающие трёхмерной периодической атомной структурой и при кристаллизации в равновесных условиях имеющие естественную форму правильных симметричных многогранников.

Кристаллы ограничены плоскими, упорядоченно расположенными друг относительно друга гранями, сходящимися в рёбрах и вершинах. Внешние грани кристалла образуют друг с другом постоянные углы, величина которых зависит от типа симметрии в расположении атомов в кристалле. Как следствие – монокристаллы разных веществ отличаются по внешнему виду, или *габитусу*, и часто кристаллическое вещество можно идентифицировать по внешнему виду его отдельного кристалла.

При температурах ниже точки плавления кристаллическое состояние вещества является устойчивым. Точки равновесного положения составляющих кристалл атомов, молекул или ионов называют *узлами кристаллической решётки*.

Большинство кристаллических твёрдых тел является *поликристаллами* – для таких тел характерна мелкокристаллическая структура, они состоят из большого числа сросшихся мелких, хаотически расположенных кристаллов (кристаллических зёрен, кристаллитов).

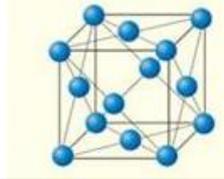
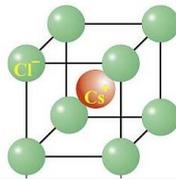
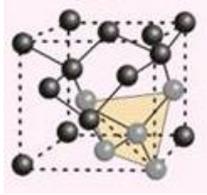
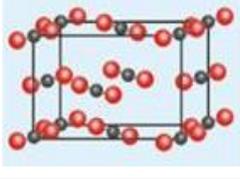
Для кристаллических веществ характерно большое разнообразие их физических свойств, обусловленных симметрией строения и анизотропией кристаллов. До начала XX века область использования монокристаллов ограничивалась почти исключительно ювелирной промышленностью. С начала 20-х годов XX века возникла потребность в массовом производстве качественных, бездефектных монокристаллов в целях их применения в науке и технике – как отрасль промышленности возникло выращивание кристаллов с заданными свойствами. На использовании своеобразных свойств кристаллов базируются и развиваются такие отрасли науки и техники, как электроника, в том числе квантовая, кристаллооптика, нелинейная оптика, лазерная физика и техника и другие.

По характеру сил взаимодействия, типу связи и в зависимости от того, какие частицы расположены в узлах кристаллической решётки, различают кристаллы следующих типов:

- металлы;
- ионные кристаллы;
- ковалентные (атомные) кристаллы;
- молекулярные кристаллы;
- кристаллы с водородными связями.

В таблице 23.1 приведены примеры кристаллов, различающихся типом решётки.

Таблица 23.1 – Примеры кристаллов различного типа

Тип кристалла	Металл	Ионный кристалл	Ковалентный кристалл	Молекулярный кристалл
Кристаллическая решётка	Кубическая гранецентрированная 	Кубическая объёмно-центрированная 	Кубическая гранецентрированная 	Кубическая гранецентрированная 
Вещество	Медь	Хлорид цезия	Алмаз	Двуокись углерода

В *металлах* средняя концентрация атомов порядка 10^{28} м^{-3} . При сближении атомов, находящихся в начале каждого периода системы элементов Д. И. Менделеева, валентные электроны покидают свои атомы и мигрируют по кристаллу, образуя электронный газ в металле

(рисунок 23.1). Эти электроны называют электронами проводимости. Отделение электронов от внешних оболочек атомов, несмотря на необходимость энергетических затрат, влечёт за собой уменьшение полной энергии металла, что подтверждается самим фактом существования электронов проводимости в металле. Концентрация электронов существенно выше её среднего значения вблизи узлов кристаллической решётки – в области, где движутся электроны внутренних оболочек атомов.

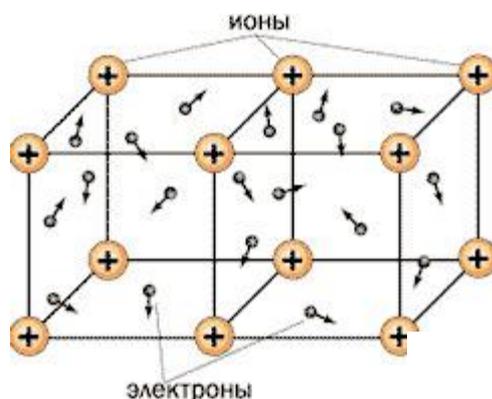


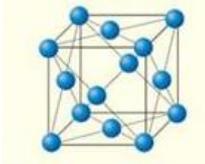
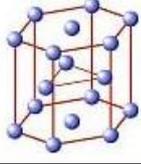
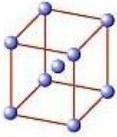
Рисунок 23.1 – Упрощённая модель электронного строения металлического кристалла

Так как взаимодействие коллективизированных электронов преимущественно электростатическое, они удерживают в кристаллической структуре положительно заряженные ионы – силы притяжения при определённом периоде решётки уравнивают силы электростатического отталкивания ионов, и возникает устойчивая металлическая решётка кристалла (таблица 23.2) – структурные элементы металла удерживаются в положениях равновесия (в узлах кристаллической решётки). Возникающую при этом связь между атомами металла называют *металлической связью*.

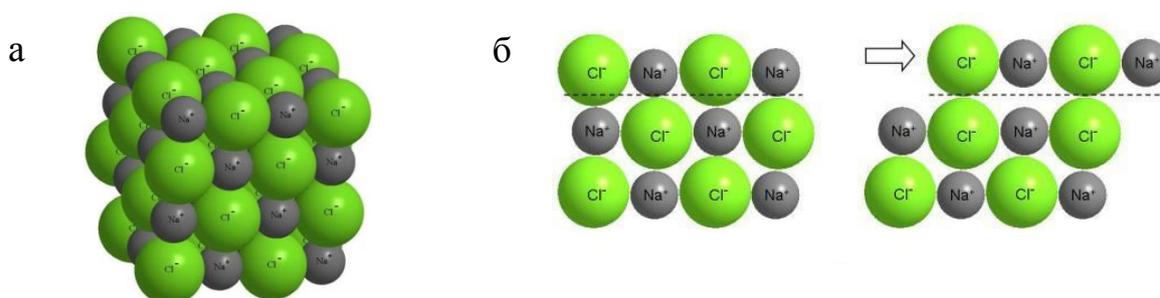
Энергия связи в металлах более 100 кДж/моль (например, 110 кДж/моль у натрия и 390 кДж/моль у железа).

Металлы отличаются высокой теплопроводностью и электрической проводимостью, специфическим металлическим блеском, особыми механическими свойствами, в силу которых они поддаются ковке и штамповке.

Таблица 23.2 – Типы кристаллических решёток металлов

Типичные представители	Элементарная ячейка	Кристаллическая решётка
Алюминий, золото, медь, кальций, никель, свинец, серебро		Кубическая гранецентрированная
Магний, кадмий, кобальт, титан, цинк		Гексагональная
Щелочные металлы, барий, ванадий, хром, железо		Кубическая объемноцентрированная

Ионные кристаллы (хлористый натрий, фторид лития, оксиды металлов, сульфиды, карбиды, селениды и др.) характеризуются *ионной (гетерополярной)* связью между положительно и отрицательно заряженными ионами, правильно чередующимися в узлах кристаллической решётки (рисунок 23.2а).



а – объёмная модель кристаллической решётки;
б – к объяснению причины лёгкого разрушения кристалла при сдвиге слоёв

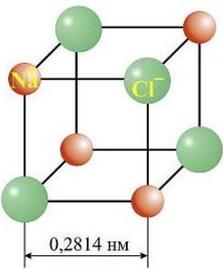
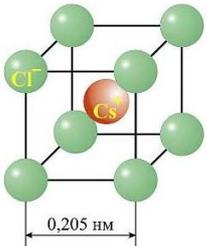
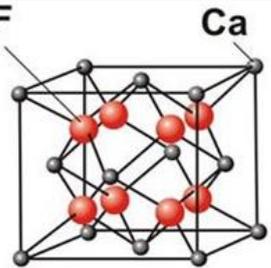
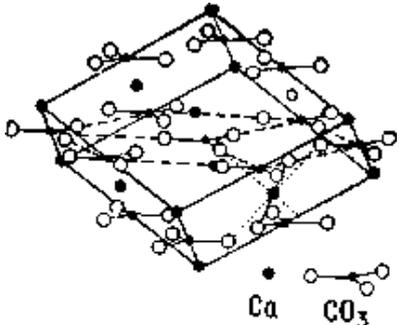
Рисунок 23.2 – Структура ионного кристалла NaCl

Ионы образуются вследствие перехода электрона от атома, который легко теряет его, превращаясь в положительный ион, к другому атому, который превращается в отрицательный ион. Распределение электронов в окрестности каждого иона близко к сферически симметричному и слабо нарушается в области взаимодействия соседних ионов (таблица 23.3).

Энергия связи составляет ~1 МДж/моль (например, у LiF она равна 750 кДж/моль, у NaCl – 764 кДж/моль). Характерными свойствами

ионных кристаллов являются: высокая температура плавления, большие значения удельной теплоты сублимации, интенсивные полосы поглощения в инфракрасной области, низкие электрическая проводимость и теплопроводность при низких температурах, хрупкость, обусловленная взаимным отталкиванием ионов, сближающихся при деформировании кристалла (рисунок 23.2 б). При высоких температурах ионным кристаллам свойственна значительная ионная проводимость.

Таблица 23.3 – Примеры ионных кристаллов и тип их кристаллических решёток

Типичные представители	Элементарная ячейка	Кристаллическая решётка
Галит, или хлорид натрия		Кубическая гранецентрированная
Хлорид цезия		Кубическая объемноцентрированная
Фторид кальция		Кубическая гранецентрированная
Кальцит, или полевои шпат		Тригональная

Ковалентные (атомные) кристаллы (углерод, кремний, германий, теллур и др.) имеют кристаллическую решётку, характерную для полупроводников и многих органических твёрдых тел. Кристаллы такого типа образуются из лёгких элементов, отнесённых к средним группам периодической системы, и характерны для некоторых металлов и интерметаллических соединений. Химическая связь между нейтральными атомами – *гомеополярная* связь – обусловлена квантовомеханическим обменным взаимодействием и возникает в результате обобществления валентных электронов. Плотность электронного облака обобществлённых электронов между атомами очень быстро изменяется при изменении расстояния между ядрами, поэтому силы взаимодействия при ковалентной связи обычно достаточно велики. Для таких кристаллов типично такое строение решётки, при котором число ближайших атомов, окружающих рассматриваемый атом, равно валентности элемента. Модели кристаллических решёток некоторых ковалентных кристаллов приведены в таблице 23.4.

Энергия связи составляет 700–1200 кДж/моль (например, энергия связи у алмаза – типичного ковалентного кристалла – 710 кДж/моль). Основные свойства ковалентных кристаллов – высокая температура плавления и высокая удельная теплота сублимации, высокая твёрдость и механическая прочность, низкая электрическая проводимость чистых образцов при низких температурах, высокие значения показателя преломления.

Молекулярные кристаллы (аргон, сера, метан, парафин, почти все органические кристаллы и многие другие твёрдые органические соединения) образованы из слабо связанных агрегатов молекул, локализованных в узлах кристаллической решётки, между которыми связь осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса, в основном дисперсионных.

Молекулярная связь – единственно возможный тип связи в кристаллах, состоящих из атомов инертных газов. Инертные газы, превращаясь в твёрдое тело, образуют плотноупакованную кубическую структуру. Модели некоторых молекулярных кристаллов приведены в таблице 23.5. Потенциальная энергия связи составляет ~10 кДж/моль (например, у аргона – 7,5 кДж/моль, у метана – 10 кДж/моль). Основные свойства молекулярных кристаллов – низкая температура плавления, кипения и возгонки, сильная сжимаемость и плотная упаковка молекул в решётке.

Таблица 23.4 – Примеры ковалентных кристаллов и схемы их кристаллических решёток

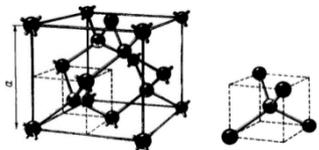
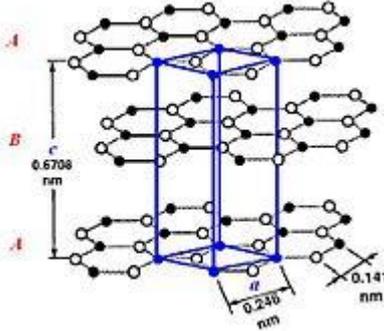
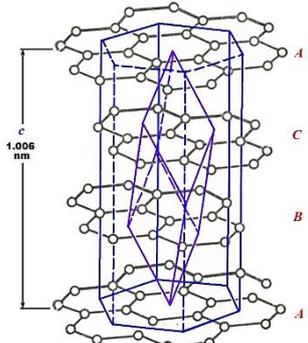
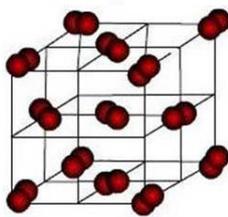
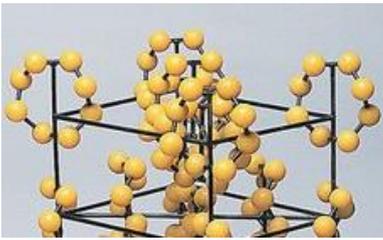
Типичные представители	Элементарная ячейка	Кристаллическая решётка
Кремний		Кубическая гранцентрированная типа алмаза
α -графит (половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника)		Гексагональная
β -графит (каждый четвёртый слой повторяет первый)		Ромбоэдрическая

Таблица 23.5 – Примеры молекулярных кристаллов и модели их кристаллической решётки

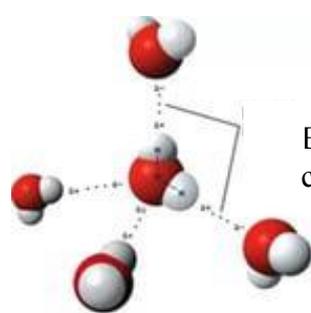
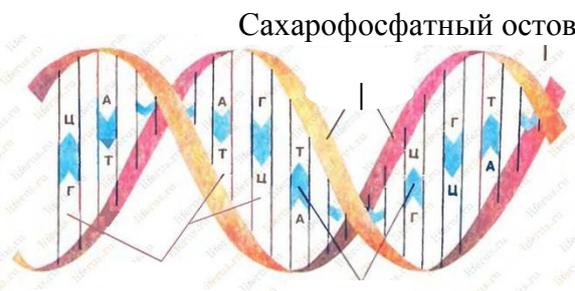
Типичные представители	Элементарная ячейка	Кристаллическая решётка
Йод		Ромбическая гранцентрированная
Сера		Орторомбическая; элементарная ячейка состоит из 16 электрически нейтральных кольцеобразных молекул S ₈ , связанных Ван-дер-Ваальсовыми связями

Примерами *кристаллов с водородными связями* являются лёд, плавиковая кислота (HF) и другие. Водородная связь возникает, когда энергетически выгоднее, чтобы атом водорода Н находился между электроотрицательными атомами (атомами, обладающими большим сродством к электрону¹, например, кислорода О, азота N, фтора F).

Электрон в атоме водорода слабо связан с протоном, поэтому электронная плотность смещается к атому с более высоким сродством к электрону, а степень экранирования протона атома водорода уменьшается, что способствует сближению электроотрицательных атомов соседних молекул. Водородная связь характеризуется энергией ~ 20 кДж/моль. Подобная связь реализуется между молекулами воды (таблица 23.6). Вместе с притяжением молекул H₂O, обусловленным наличием у них дипольных моментов, водородная связь обеспечивает особые свойства воды и льда при температуре, близкой к 4 °С.

Водородная связь имеет большое значение в биологических молекулах и кристаллах. Например, соединение двух спиралей ДНК обусловлено водородными связями (таблица 23.6). Водородные связи сцепляют части макромолекулы ДНК, вынуждая её сворачиваться в двойную спираль. Водородная связь осуществляется между белковыми молекулами, обеспечивая их специфическую геометрию, и имеет большое значение в процессе полимеризации – в образовании групп однотипных молекул. Сегнетоэлектрические свойства некоторых кристаллов также объясняют существованием водородных связей в них.

Таблица 23.6 – Примеры веществ с водородными связями

Вещество	
Кристаллическая вода	Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)
 <p>Водородные связи</p> <p>Большой шар – атом кислорода; меньший шар – атом водорода</p>	 <p>Сахарофосфатный остов</p> <p>Основания</p> <p>Водородная связь</p> <p>А – аденин; Т – тимин; Г – гуанин; Ц – цитозин</p>

¹ Сродство к электрону – энергия, которая выделяется в процессе присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии, то есть в процессе превращения атома в отрицательный ион.

В реальных ситуациях чаще всего реализуются одновременно связи нескольких типов. Обычно из этих связей удаётся выделить ту, которая доминирует над остальными. В соответствии с тем, какого типа связь между атомами преобладает, образуются ионные (например, KCl, LiF, CsI) или ковалентные (например, C, Si, S) кристаллы. В ряду одинаковых по структуре кристаллов (например, в ряду SiC, AlP, ZnS, AgI) наблюдается постепенное и значительное усиление полярности (ионности) связи, обусловленное увеличением расстояния между центрами атомов, образующих данную связь (длины связи) и, следовательно, – дипольного момента молекулы.

Между кристаллическим строением твёрдых тел и их химическим составом существуют взаимосвязи, исследуемые в кристаллохимии. Важнейшими положениями кристаллохимии являются:

- сходство формы кристаллов у веществ с аналогичным химическим строением (изоморфизм);
- возможность существования нескольких кристаллических форм для твёрдых тел одного химического состава, каждая из которых устойчива в разных условиях (полиморфизм).

В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что каждый структурный элемент кристалла (атом, ион) имеет определённую «сферу действия» и расстояния между атомами в кристаллах являются суммами радиусов их сфер действия. Соотношение радиусов сфер действия существенно влияет на структуру ионных кристаллов.

Типом симметрии кристалла определяются его свойства. Если расстояния и силы связи между частицами в разных направлениях в кристалле неодинаковы, кристалл анизотропен. Частным проявлением анизотропии является наличие у кристаллов плоскостей спайности². Анизотропия свойств обнаруживается и при росте кристаллов – в разных направлениях скорость роста кристалла неодинакова; это проявляется во внешней форме кристалла.

Так как образование химических связей в кристалле обусловлено электростатическим взаимодействием, рассмотрим состояния электронов. При объединении атомов в кристалл последний можно трактовать как единую квантовомеханическую систему.

² Спайностью называют способность кристаллов раскалываться по плоскостям, параллельным действительным или возможным граням, под действием механических сил. В соответствии с симметрией кристаллов некоторые из них могут раскалываться в одном направлении (слюда, гипс), в двух (ортоклаз, пироксены), трёх (галит, кальцит) и более чем в трёх (флюорит) направлениях.

В соответствии с так называемым *приближением сильной связи*³, из соотношения неопределённостей для энергии и времени следует образование зонного энергетического спектра для кристалла. В изолированном атоме, вследствие конечности времени жизни электрона в возбуждённом состоянии ($\tau \sim 10^{-8}$ с), естественная ширина энергетического уровня $\Delta E \sim \frac{h}{\tau} \approx 10^{-7}$ эВ. В кристалле валентные электроны атомов, слабее связанные с ядром, чем внутренние электроны, могут покидать сферу действия одного атома и переходить к другому вследствие туннельного эффекта. При этом величина τ существенно уменьшается, и энергетические уровни таких *коллективизированных электронов* расширяются в зоны (полосы) разрешённых значений энергии.

Принимая в соотношении неопределённостей среднее время жизни электрона у данного атома ($\tau \sim 10^{-15}$ с), получим оценочное значение неопределённости энергии $\Delta E \approx 1$ эВ. Таким образом, в кристалле вместо узкого энергетического уровня $E(n, l)$ валентного электрона изолированного атома образуется зона разрешённых значений энергии шириной ≈ 1 эВ.

Для электронов внутренних оболочек атомов вероятности туннельных переходов в кристалле ничтожно малы. Эти электроны остаются прочно связанными со своими атомами, и их энергетические уровни – столь же узкими, как и в изолированном атоме. Общее число энергетических уровней электронов в пределах зоны конечно и для кристалла, состоящего из N одинаковых атомов, равно $N(2l + 1)$, где l – орбитальное квантовое число электрона, находящегося в исходной электронной оболочке в изолированном атоме. В соответствии с принципом Паули на каждом уровне может находиться не более двух электронов. Соответственно, в разрешённой энергетической зоне не может быть больше чем $2N(2l + 1)$, коллективизированных электронов.

Таким образом, в кристалле каждый из атомных уровней преобразуется в *разрешённую зону* (рисунок 23.3), состоящую из N уровней (а с учётом спина – из $2N(2l + 1)$ уровней).

³ В основе этого приближения лежит допущение, что энергия связи электронов с атомами значительно больше их кинетической энергии перемещения вдоль кристаллической решетки. За исходное состояние системы принимается совокупность N удалённых друг от друга атомов, каждому из которых соответствует система энергетических уровней и определённые волновые функции.

Изоэнергетическую поверхность, соответствующую энергии Ферми: $\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_F$, называют *поверхностью Ферми*.

Понятие об энергии Ферми используется в физике твёрдого тела, в ядерной физике, в астрофизике и в других областях науки. Величина энергии Ферми существенно зависит от физических свойств системы. В металлах обычно $\varepsilon_F / k \approx 10^5$ °К, в полупроводниках $\sim 10^2$ °К, в ${}^3\text{He}$ – около 1 °К, а в звёздной материи величина ε_F / k может достигать миллионов градусов по шкале Кельвина.

Рассмотрим квантовомеханическое описание состояний электронов в кристалле. Электроны взаимодействуют между собой и движутся в трёхмерном периодическом поле, создаваемом кристаллической решёткой кристалла, в узлах которой находятся неподвижные ядра атомов. Точное решение такой задачи невозможно. Его заменяют решением приближённой задачи (*приближение Хартри – Фока*) о движении одного электрона в стационарном потенциальном поле $U(\vec{r})$ атомных ядер и всех остальных электронов. Это поле называют *самосогласованным полем*. Основы теории движения электрона в самосогласованном поле кристалла созданы немецким физиком Ф. Блохом (1928) и французским физиком Л. Бриллюэном (1930).

Так как спектр энергий электрона состоит из чередующихся зон энергии (разрешённых и запрещённых), описание движения электрона в стационарном потенциальном поле атомных ядер и всех остальных электронов получило название *зонной теории твёрдых тел*.

В основе зонной теории лежит так называемое *одноэлектронное приближение*, которое базируется на следующих упрощениях:

1) атомные ядра в узлах идеальной кристаллической решётки неподвижны (их масса велика по сравнению с массой электронов);

2) электрон движется в поле периодического потенциала $U(\vec{r})$, которое формируется в результате суперпозиции полей, создаваемых ядрами и остальными электронами;

3) это периодическое поле обладает трансляционной инвариантностью:

$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r}), \quad (23.3)$$

где \vec{R}_n – вектор, определяющий положение n -го узла кристаллической решетки.

В такой модели для волновой функции электрона в решётке выполняется *теорема Блоха*:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (23.4)$$

где $\varphi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_k(\vec{r})$;

\vec{k} – волновой вектор электрона.

Это означает, что $\Psi_k(\vec{r})$ имеет вид волновой функции свободного электрона, амплитуда которой модулирована в пространстве, и период модуляции равен постоянной решётки. Волновая функция в соседних ячейках отличается фазовым множителем $\exp(i\vec{k}\vec{r})$. Поэтому после нахождения $\varphi_k(\vec{r})$ в пределах одной ячейки можно определить волновую функцию для всего кристалла.

Спектр энергии электронов можно определить, подставляя волновую функцию в виде (23.4) в стационарное уравнение Шрёдингера

$$\Delta\Psi_k(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}[E_k - U(\vec{r})]\Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (23.5)$$

и учитывая те или иные граничные условия.

Основные свойства решений уравнения Шрёдингера (23.5) при условии (23.4) легко выяснить, рассматривая *одномерную модель кристалла Кронига – Пенни* (рисунок 23.4) – одномерную последовательность прямоугольных потенциальных барьеров и ям.

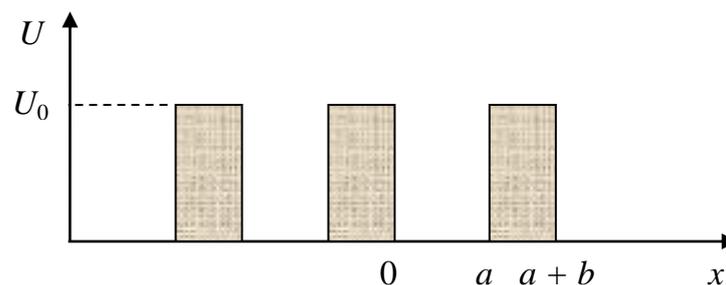


Рисунок 23.4 – Потенциальные ямы и барьеры в одномерной модели кристалла Кронига – Пенни

В случае одномерного периодического потенциала Кронига – Пенни уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U]\Psi = 0, \quad (23.6)$$

где $U = 0$ в каждой потенциальной яме;

$U = U_0$ – в каждом потенциальном барьере.

Будем искать решение уравнения (23.6) в виде

$$\Psi_k = \varphi_k(x)\exp(ikx), \quad (23.7)$$

где $\varphi_k(x)$ – функция, удовлетворяющая условию

$$\varphi_k(x) = \varphi_k(x + a + b). \quad (23.8)$$

Подставляя (23.7) в (23.6), получим

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + 2ik\frac{d\varphi}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - E_k - U]\varphi = 0, \quad (23.9)$$

где

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (23.10)$$

В потенциальной яме, где $U = 0$ (например, при $0 < x < a$) решение уравнения (23.9) имеет вид

$$\varphi_k(x) = A \exp[i(\kappa - k)x] + B \exp[-i(\kappa + k)x], \quad (23.11)$$

где введено обозначение

$$\kappa^2 = 2mE / \hbar^2. \quad (23.12)$$

В области потенциального барьера (например, в интервале значений $a < x < a + b$) решение может быть записано в следующем виде

$$\varphi_k(x) = C \exp(\beta - ik)x + D \exp(\beta + ik)x, \quad (23.13)$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)}. \quad (23.14)$$

Функция φ и её производная $\frac{d\varphi}{dx}$ должны быть непрерывны на границах областей с разной потенциальной энергией. Если система уравнений относительно коэффициентов A, B, C и D , получаемая с учётом этих граничных условий и условия периодичности функции φ , имеет нетривиальные решения, то выполняется соотношение

$$\frac{\beta^2 - \kappa^2}{2\kappa\beta} \operatorname{sh} \beta b \sin \kappa a + \operatorname{ch} \beta b \cos \kappa a = \cos k(a + b), \quad (23.15)$$

в котором связаны между собой энергия E и значение волнового числа k . Из выражения (23.15) принципиально возможно определить энергию как функцию от k , то есть найти $E = E(k)$ или, наоборот, рассчитать k , соответствующее определённому значению энергии, то есть получить

функцию $k = k(E)$.

Наиболее характерной особенностью соотношения (23.15) является то, что энергия – неоднозначная функция волнового числа k . Для анализа этого обстоятельства целесообразно рассмотреть предельный случай, когда ширина потенциального барьера стремится к нулю ($b \rightarrow 0$), а высота его стремится к бесконечности ($U_0 \rightarrow \infty$) – так, чтобы площадь $U_0 b$ (рисунок 23.4) оставалась постоянной. Полагая, что при $b \rightarrow 0$ и $\beta \rightarrow \infty$

$$\lim \left(\frac{\beta k b}{2} \right) = P, \quad (23.16)$$

и учитывая, что при указанных условиях $\text{ch} \beta b \rightarrow 1$, $\text{sh} \beta b \rightarrow \beta b$, вместо (23.15) получим уравнение

$$\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka = \cos ka. \quad (23.17)$$

Правая часть выражения (23.17) при вещественных значениях k должна удовлетворять условиям $-1 \leq \cos ka \leq +1$. Следовательно, величина ka может принимать только такие значения, при которых значения величины $\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka$ не выходят за эти пределы. Это означает, что волновое уравнение имеет решение в виде незатухающих волн только в определённых (разрешённых) энергетических зонах (рисунок 23.5).

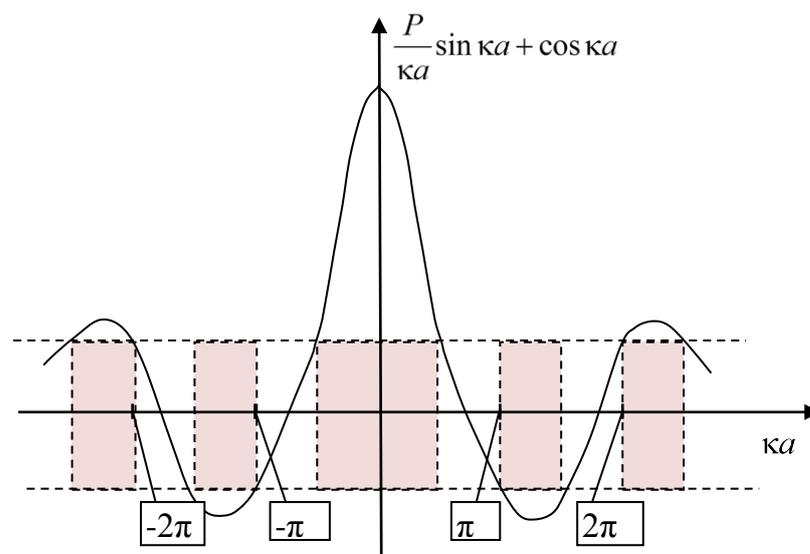


Рисунок 23.5 – Графическое решение уравнения (23.17)

Таким образом, при наличии в кристалле N атомов формируется N потенциальных ям, и при конечном значении величины P каждое квантовое состояние выделенного атома (без учёта спина) расщепляется на N квантовых состояний. Иначе говоря, каждый энергетический уровень электрона расщепляется на N подуровней – энергетический уровень отдельного электрона превращается в зону энергетических уровней кристалла (рисунок 23.3).

При заданном значении P ширина разрешённых энергетических зон увеличивается при возрастании ka , то есть при возрастании энергии. С ростом P увеличивается ширина любой зоны, так как параметр P определяет эффективность потенциальных барьеров, разделяющих области с нулевым потенциалом. При увеличении P «проницаемость» потенциальных барьеров для электронов уменьшается, и при $P \rightarrow \infty$ электроны оказываются полностью запертыми в потенциальных ямах. При этом ширина энергетических зон стремится к нулю, и разрешёнными оказываются только те решения, для которых значения ka кратны π , то есть электрон движется в одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме и спектр его энергий определяется в соответствии с формулой (7.9):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2,$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

При увеличении энергии электрона параметр $P/(ka)$ в уравнении (23.17) уменьшается, а ширина разрешённых зон энергии увеличивается. Это связано с тем, что электронам с большей энергией легче просочиться через потенциальные барьеры и наличие барьеров по мере увеличения энергии электронов всё меньше влияет на движение электронов.

Частота ν просачивания электрона сквозь барьер прямоугольной формы (иначе: доля электронов, в единицу времени преодолевающих потенциальный барьер прямоугольной формы)

$$\nu = \frac{v}{d} D,$$

где v – скорость электрона в атоме;

d – линейный размер атома;

D – прозрачность барьера.

При $ka \rightarrow \infty$ электрон ведёт себя как свободный.

Определяемый на основе информации, представленной на рисунке 23.5, спектр разрешённых энергий $E = E(ka)$ может быть пересчитан и представлен в виде зависимости $E(ka)$.

Разрешённые энергетические зоны определены в одинаковых по протяженности интервалах $\Delta k = \pi/a$. Соответствующий зоне интервал энергий уменьшается с увеличением энергии электронов. Ширина запрещённых зон, наоборот, растёт с увеличением энергии электронов. В области очень больших энергий зависимость $E(k)$ приближается к зависимости $E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ для свободных электронов. Однако и при конечных значениях энергии энергетический спектр похож на спектр энергии свободного электрона. В пределах каждой энергетической зоны энергия изменяется непрерывно, что обусловлено предположением о бесконечности цепочки атомов. Вблизи границ зон отличие от спектра свободного электрона становится существенным. Если число атомов в цепочке конечное, то после учёта условий на её границах окажется, что спектр энергий в пределах зоны дискретен. При рассмотрении вопросов электропроводности твёрдых тел наиболее важны именно энергетические уровни вблизи границ зон, и указанными отличиями нельзя пренебрегать.

Таким образом, уровни энергии электрона в периодическом поле образуют отдельные полосы – *зоны разрешённых значений энергии* (*разрешённые зоны*), в каждой из которых энергия зависит от волнового числа k , а её спектр квазинепрерывен: $E = E_n(k)$, где $n = 1, 2, \dots$ – номер зоны. Разрешённые зоны отделены друг от друга *запрещёнными зонами* – интервалами запрещённых значений энергии электрона. В пределах каждой разрешённой зоны энергия электрона является чётной периодической функцией волнового числа:

$$E_n\left(k_n \pm \frac{2\pi}{a}\right) = E_n(k_n) = E_{nk}.$$

Собственная волновая функция оператора энергии электрона, соответствующая собственному значению E_{nk} энергии электрона, имеет вид модулированной плоской волны:

$$\Psi_{nk}(x) = \varphi_{nk}(x) \exp(ikx),$$

где $\varphi_{nk}(x)$ – периодическая функция x с периодом a , конкретное выражение которой зависит от вида функции $U(x)$, характеризующей периодическое поле.

На рисунке 23.6 представлена зависимость E_n от волнового числа для первых трёх разрешённых зон. При этом в силу периодичности функции $E_n(k)$ область изменения k ограничена пределами от минус $\frac{\pi}{a}$ до плюс $\frac{\pi}{a}$.

На границах разрешённых зон энергии (то есть при $k = 0$ и $k = \pm \frac{\pi}{a}$) $\frac{dE_n}{dk} = 0$. Соответственно, вблизи этих значений k зависимость $E_n(k)$ можно представить в форме:

$$E_n = b_{1n} + \frac{k^2}{2} \cdot \left. \frac{d^2 E_n}{dk^2} \right|_{k=0},$$

$$E_n = b_{2n} + \frac{\xi^2}{2} \cdot \left. \frac{d^2 E_n}{dk^2} \right|_{k=\pm \frac{\pi}{2}},$$

где b_{1n} и b_{2n} – постоянные;

$$\xi = \frac{\pi}{2} - |k|.$$

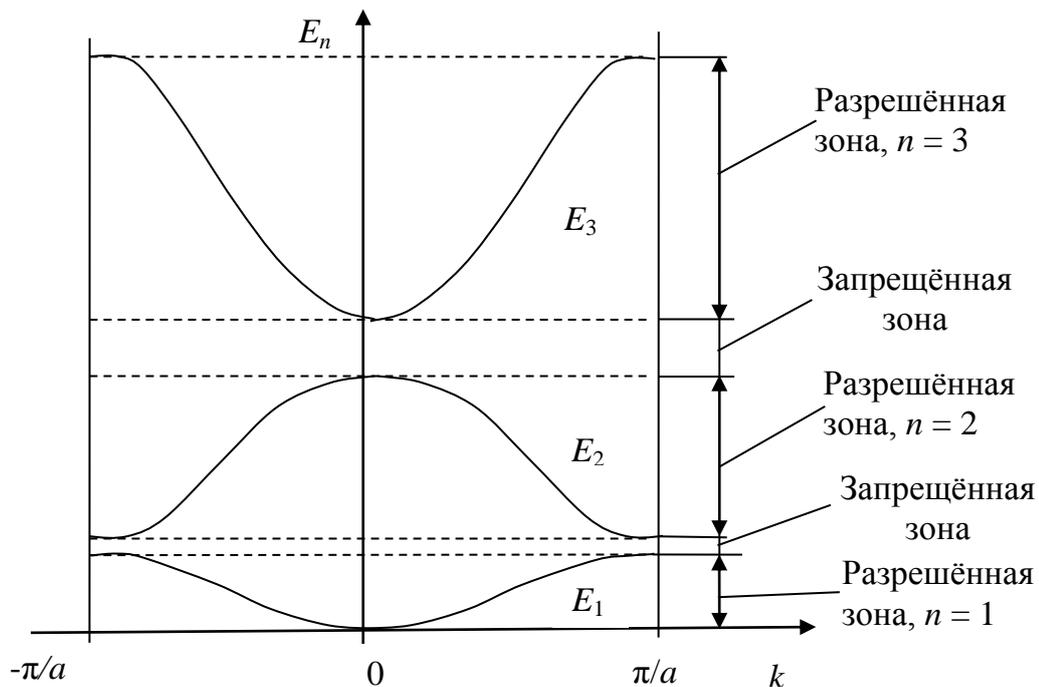


Рисунок 23.6 – Зависимость $E_n(k)$ для первых трёх разрешённых зон

Сравнивая эти выражения с энергией электрона, движущегося в изолированной потенциальной яме $E = \text{const} + \frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} = \text{const} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$, видим, что отличие движения электрона в периодическом поле от его свободного движения можно учесть, заменяя обычную массу m эффективной массой m^* :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (23.18)$$

На рисунке 23.6 видно, что у «дна» разрешённой зоны эффективная масса электрона $m^* > 0$, а у «потолка» той же зоны $m^* < 0$. Поэтому электрон, находящийся вблизи «потолка» разрешённой зоны, движется под действием приложенного к кристаллу электрического поля так, как если бы он имел положительную массу m и положительный эффективный заряд $q = -e \frac{m}{m^*} > 0$.

В соответствии с зонной теорией, движение электрона в решётке сходно с движением электрона в свободном пространстве, однако фактически носит туннельный характер. Квазиимпульс электрона в решётке $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ отличен от импульса свободного электрона. Для него выполняются законы сохранения, а также уравнение движения $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$, где \vec{F} – внешняя сила. Электрон в кристалле оказывается квазичастицей с эффективной массой m^* , отличной от массы свободного электрона m , что обусловлено взаимодействием частиц вещества.

Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона, ни его энергии. Она является только коэффициентом пропорциональности между ускорением электрона, находящегося вблизи границы энергетической зоны, и действующей на него силой. Введение понятия эффективной массы при определённых условиях удобно для описания процессов, происходящих в системе электронов, находящихся в кристаллическом теле, так как при этом удаётся описывать их с применением законов движения свободных электронов. Отличие эффективной массы электрона от массы свободного электрона обусловлено действием на него периодического поля решётки кристалла. Эффективная масса не только отличается от массы свободной частицы, но и не является постоянной величиной – с изменением состояния электрона может изменяться и его эффективная масса.

Тема 24. Квантовые свойства кристаллов

[..\Презентации\Тема 24.pdf](#)

- ¹ Классификация кристаллов по электрической проводимости.
- ² Объяснение проводимости полупроводников в рамках зонной теории.
- ³ Сверхпроводимость.
- ⁴ Теплопроводность кристаллов.
- ⁵ Магнитные свойства кристаллов.

В рамках зонной теории твёрдых тел удалось объяснить многие особенности свойств металлических и неметаллических (полупроводниковых и диэлектрических) кристаллических тел.

При $T = 0$ °К и в отсутствие других источников возбуждения в кристаллах возможны два варианта заполнения разрешённых зон коллективизированными электронами:

– зона заполнена электронами полностью. Полностью заполненную зону, характеризующую наибольшим значением энергии, называют *валентной зоной*;

– зона заполнена электронами частично или пуста; такую зону называют *зоной проводимости*.

Энергетический интервал E_g между «дном» (минимальной энергией) E_c самой верхней ещё содержащей электроны зоны (зоны проводимости) и «потолком» (максимальной энергией) E_v предыдущей целиком заполненной зоны (валентной зоны), называют *запрещённой зоной* (ниже по шкале энергий может быть ещё несколько других запрещённых и разрешённых зон).

Если в зоне проводимости есть электроны (верхняя содержащая электроны зона заполнена электронами частично), то под действием приложенного к кристаллу внешнего электрического поля их энергия может увеличиваться при переходе на имеющиеся в этой же зоне свободные уровни – возникает электрический ток. Такая ситуация реализуется в металлах – они обладают электронной проводимостью.

Если зона проводимости пуста, а валентная зона заполнена электронами, то такой кристалл в электрическом поле невысокой напряжённости не может проводить электрического тока, так как электрон на длине его свободного пробега не может приобрести энергии, необходимой для его перехода из валентной зоны в зону проводимости. Физические свойства кристаллов определяются

в основном верхними зонами, ещё содержащими электроны. Если при $T = 0$ °К все зоны, содержащие электроны, заполнены электронами полностью, а следующая «пустая» разрешённая зона отделена от данной валентной зоны достаточно широкой запрещённой зоной ($E_g > 2$ эВ), то кристалл является диэлектриком (например, у алмаза $E_g \sim 5$ эВ); если $E_g \leq 2$ эВ – полупроводником (у кремния $E_g \sim 1,1$ эВ, у германия $E_g \sim 0,75$ эВ). Разрешённые зоны могут частично перекрываться или смыкаться. Это характерно для полуметаллов и бесщелевых полупроводников.

Чем меньше энергетический интервал E_g , тем больше вероятность перехода небольшой части электронов из валентной зоны в зону проводимости. Например, вследствие теплового возбуждения в полупроводниках вероятность такого перехода достаточно велика, поэтому удельная электрическая проводимость полупроводников очень быстро увеличивается при увеличении температуры.

Состояние системы электронов в кристалле можно описывать, пользуясь моделью идеального газа фермионов (ферми-газа). При отличной от нуля, но низкой температуре (когда величина kT мала по сравнению с энергией Ферми) состояние системы фермионов отличается от основного тем, что существует небольшое число частиц, энергия которых больше энергии Ферми, и равное число свободных мест в состояниях с энергией, меньшей энергии Ферми (дырки).

В кристалле нижние зоны (довольно узкие) полностью заполнены электронами внутренних оболочек атомов. Для идеального ферми-газа в равновесном состоянии среднее число частиц с энергией E_i определяется функцией Ферми – Дирака

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp[(E_i - \mu) / (kT) + 1]},$$

где μ – химический потенциал;

i – набор квантовых чисел, характеризующих состояние частицы.

Хотя структура энергетической зоны дискретна, уровни энергии очень близко расположены друг от друга (квазинепрерывны). Для описания распределения $n(E)$ невырожденных энергетических уровней в зоне часто вводят функцию плотности уровней (состояний)

$$g(E) = \frac{dn}{dE} \text{ – число уровней в расчёте на единичный интервал энергии.}$$

Вид функции $g(E)$ зависит от характера зависимости энергии частицы от её импульса. В простейшем случае, когда $E(p) = p^2 / 2m^*$, плотность

состояний (уровней) $g(E) = AE^{1/2}$, где $A = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}$.

Внешние воздействия (повышение температуры, облучение, в частности светом, сильные внешние электрические поля) могут обусловить переход электронов через запрещённую зону. В результате появляются «свободные» носители заряда (электроны проводимости и дырки), обеспечивающие проводимость. В идеальных естественных полупроводниках число электронов проводимости и дырок одинаково. При наличии дырок импульсы электронов перераспределяются в пределах валентной зоны. При воздействии внешнего электрического поля распределение импульсов в валентной зоне становится асимметричным, поэтому в материале возникает электрический ток.

Перераспределение электронов в валентной зоне сопровождается соответствующим перераспределением дырок. Дырка ведёт себя в электрическом поле как положительно заряженная частица, эффективная масса которой

$$m_p^* = \frac{\hbar^2}{(d^2 E / dk^2)}$$

вблизи верхнего края валентной зоны положительна. Электрическую проводимость, обусловленную движением дырок, называют дырочной. Описание дырочной проводимости можно производить аналогично описанию электронной проводимости.

Таким образом, различие между диэлектриками и проводниками состоит в характере заполнения зон. В диэлектриках перераспределение импульсов электронов невозможно, а в проводниках – возможно. В электрической проводимости *естественных (беспримесных) полупроводников* можно выделить две составляющие – *электронную и дырочную проводимость*.

В реальной решётке кристалла всегда имеются дефекты (вакансии, внедрения, примеси и другие), обуславливающие нарушение периодичности кристаллической решётки. При моделировании дефектных кристаллов возможны ситуации, когда:

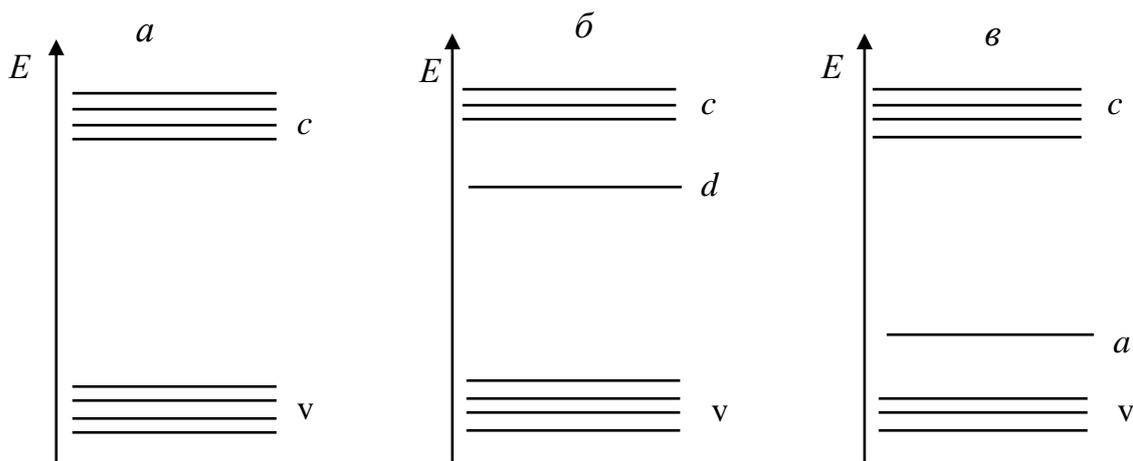
1) решения уравнения Шрёдингера аналогичны решениям, получаемым для идеального кристалла. Энергии, соответствующие этим решениям, для идеального кристалла объединены в зоны. Соответствующие состояния электронов называют *зонными состояниями*;

2) решения уравнения Шрёдингера отличны от нуля только в области, близкой к соответствующему дефекту. При этом

распределение электронов локализовано вблизи дефекта в очень малой области пространства. Такого рода распределение соответствует стоячим волнам. Электроны не могут покинуть область своей локализации и движутся в очень малой ограниченной области пространства. В такой ситуации говорят о *локальных состояниях*.

В результате теоретических расчётов показано, что уровни энергии, соответствующие локальным состояниям (локальные уровни), лежат в запрещённой зоне идеального кристалла. Каждому типу дефектов кристалла соответствует свой локальный уровень. Общее же число состояний при этом не изменяется – сумма числа зонных и локальных состояний равна числу состояний идеального кристалла. Локальные уровни могут быть заняты электронами или свободны. Вне зависимости от того, какой вариант реализован, локальные уровни могут обусловить возникновение электрической проводимости.

Если энергетическое расстояние между дном зоны проводимости и локальным уровнем значительно меньше ширины запрещённой зоны естественного полупроводника (рисунок 24.1а), то локальный уровень называют *донорным* (рисунок 24.1б). С локального уровня электронам легче перейти в зону проводимости. Если такой переход происходит, в зоне проводимости появляются электроны и соответствующий кристалл ведёт себя подобно полупроводнику – его электропроводность увеличивается при увеличении температуры. Примером полупроводника с донорной проводимостью является кремний, легированный мышьяком; донорный уровень в нём смещён вниз от дна зоны проводимости на $\Delta E_{\text{д}} = 0,013$ эВ.



a – уровни идеального полупроводника;
б – расположение донорного уровня;
в – расположение акцепторного уровня

Рисунок 24.1 – Энергетические уровни полупроводника

Если энергетическое расстояние между потолком валентной зоны и локальным уровнем значительно меньше ширины запрещённой зоны естественного полупроводника, то локальный уровень называют *акцепторным* (рисунок 24.1в). В такой ситуации возможны переходы электронов из валентной зоны на локальные уровни. Если это происходит, то в валентной зоне возникают дырки и происходит перераспределение импульсов электронов (и дырок) в валентной зоне. Соответствующий кристалл обладает дырочной проводимостью. Примером акцепторного полупроводника является кремний, легированный бором; в нём акцепторный уровень расположен на $\Delta E_a = 0,08$ эВ выше потолка зоны валентности.

Электронные полупроводники, в которых электрический ток обусловлен преимущественно электронами зоны проводимости, называют полупроводниками *n-типа* (по первой букве слова *negative* – отрицательный). Электронные полупроводники, в которых возникновение электрического тока трактуют как результат доминирующего движения дырок в валентной зоне, называют полупроводниками *p-типа* (по первой букве слова *positive* – положительный).

Наиболее важными естественными полупроводниками являются кремний и германий, атомы которых отнесены к четвёртой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Во внешнем, частично заполненном слое этих атомов находятся четыре электрона – по два в *s*- и *p*-состояниях. В твёрдом состоянии вещества эти четыре электрона посредством ковалентных связей связаны с четырьмя соседними атомами, вследствие чего валентная зона полностью заполнена. Следовательно, при $T = 0$ °К кремний и германий являются диэлектриками. Однако ширина запрещённой зоны у этих веществ невелика: $E_g = 1,1$ эВ – у кремния; $E_g = 0,75$ эВ – у германия. По этой причине уже при сравнительно низких температурах значительное число электронов из валентной зоны переходит в зону проводимости – и кремний и германий имеют свойства, характерные для естественных полупроводников.

Электронные свойства естественного полупроводника принципиально изменяются после введения в него примеси из атомов другого элемента, то есть в результате *легирования*.

При введении в кристалл кремния или германия элемента, расположенного в пятой группе периодической системы Д. И. Менделеева (например, As), с его атомами образуется четыре ковалентные связи. Энергия связи пятого электрона в атоме примеси мала (энергия ионизации атома примеси порядка 10^{-2} эВ), а область его локализации велика по сравнению с той, которая характерна для

изолированного атома. Поэтому уже при комнатной температуре пятивалентные атомы примеси практически все оказываются ионизированными и примесная электронная проводимость доминирует над естественной, а дырочная проводимость пренебрежимо мала. Пятивалентные атомы примеси в четырёхвалентном веществе являются *донорными*. Наиболее важными примесями атомов пятой группы к полупроводникам четвёртой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева являются фосфор, мышьяк, сурьма и висмут.

При легировании естественного полупроводника четвёртой группы атомами из третьей группы элементов для осуществления ковалентной связи с соседними атомами полупроводника им недостаёт по одному электрону. Недостающие электроны заимствуются у соседних атомов, при этом затраты энергии невелики – порядка 10^{-2} эВ. Следствием этого является образование дырки в валентной зоне и уже при комнатной температуре доминирует примесная дырочная проводимость. Примеси атомов третьей группы в естественном полупроводнике четвёртой группы элементов называют *акцепторными*. Для полупроводников четвёртой группы элементов наиболее эффективными акцепторными примесями являются галлий, индий, таллий.

Проводимость полупроводника обусловлена движением электронов в валентной зоне и зоне проводимости. Скорость электронов $v = \hbar^{-1} dE/dk$ при удалении от дна валентной зоны сначала увеличивается, а затем начинает убывать, но их энергия при этом продолжает увеличиваться. При приближении к верхней границе валентной зоны преобладает потенциальная энергия, а кинетическая энергия и скорость движения электронов уменьшаются. Это важное обстоятельство, так как именно от скорости движения электрона зависит сила электрического тока. В зоне проводимости, особенно вблизи её дна, электронный спектр близок к спектру свободных электронов.

Плотность тока можно представить в виде алгебраической суммы плотностей электронного и дырочного тока:

$$j = e(n_p v_p - n_e v_e) \varepsilon,$$

где n_p и n_e – соответственно концентрация дырок и электронов;
 v_p и v_e – средние скорости их дрейфа под влиянием электрического поля единичной напряжённости (иначе называемые подвижностями);

ε – модуль напряжённости электрического поля.

На подвижность носителей заряда в полупроводниках влияют те же факторы, что и на подвижность носителей заряда в металлах. Однако из-за *рассеяния на колебаниях кристаллической решётки* в полупроводниках подвижность носителей *убывает* с ростом температуры прямо пропорционально $T^{3/2}$, а их подвижность из-за *рассеяния на атомах примесей увеличивается* прямо пропорционально $T^{3/2}$. Поэтому температурная зависимость полной электрической проводимости полупроводника при некоторой температуре имеет минимум.

Концентрация носителей в полупроводнике растёт с повышением температуры, достигая некоторого постоянного значения при определённой температуре. Например, у кремния и германия стабилизация концентрации происходит при температуре, значительно более низкой, чем комнатная температура.

Влияние примеси на проводимость полупроводника очень велико. Например, при введении примеси бора в количестве 1 атом на 100 000 атомов кремния удельное электрическое сопротивление кремния уменьшается приблизительно в тысячу раз, а удельное электрическое сопротивление германия при наличии примеси индия в количестве 1 атом на $10^8 \div 10^9$ атомов германия уменьшается в миллионы раз.

Электроны в зоне проводимости находятся в возбуждённых состояниях, и время их жизни в этих состояниях конечно. При сближении электронов с дырками возможна их рекомбинация. Основным механизмом рекомбинации связан с захватом электронов (или дырок) примесными атомами. Захваченный электрон (или дырка) удерживается у примесного атома до тех пор, пока не аннигилирует с движущейся мимо дыркой (электроном). Вероятность рекомбинации электронов и дырок (как при их непосредственной «встрече», так и посредством захвата примесными атомами) мала, поэтому продолжительность жизни носителей в полупроводниках достаточно велика. Например, в германии и кремнии время жизни носителей до их рекомбинации оценивается величиной порядка 10^{-4} с.

Полупроводники являются материалами, чувствительными к изменению температуры, освещённости и других внешних параметров.

Сильная зависимость электрической проводимости полупроводников от температуры используется при создании чувствительных термометров и устройств, предназначенных для контроля силы тока в цепи. Такие приборы – термисторы (терморезисторы) имеют малые размеры и используются, например,

в биологии. Термисторы на основе германия чувствительны при низких температурах и используются вплоть до температуры жидкого гелия.

Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости может происходить под действием света (фотопроводимость). Это явление используют для создания фоторезисторов, предназначенных для регистрации излучения. Обратные переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону могут быть использованы для получения лазерной генерации (в твердотельных лазерах). Для измерения с большой точностью индукции магнитных полей используются датчики Холла, основанные на возникновении поперечного электрического поля в металле или полупроводнике, по которым протекает электрический ток, при помещении их в магнитное поле, индукция которого перпендикулярна направлению тока.

Различие концентрации носителей заряда в разных материалах обуславливает ряд явлений, которые имеют место в области их контакта и находят практическое применение в следующих устройствах:

- в выпрямителях переменного тока (*p-n*-переход);
- в усилителях тока (биполярные транзисторы *pnp*-типа или *ppn*-типа; включение по схеме с общим эмиттером);
- в усилителях напряжения и мощности (биполярные транзисторы *pnp*-типа или *ppn*-типа; включение по схеме с общей базой).

Посредством легирования на одном монокристалле можно создать целую электронную схему. Такие схемы называют *интегральными*. Главными преимуществами интегральных схем являются их малые размеры, обусловленная этим высокая скорость протекания процессов, малая потребляемая мощность, надёжность в эксплуатации.

Сверхпроводимость называют явление обращения в нуль удельного электрического сопротивления некоторых веществ при их охлаждении ниже некоторой температуры $T_{кр}$, характерной для каждого вещества. Вещества, обладающие таким свойством, называют *сверхпроводниками*, а температуру $T_{кр}$ – *критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние*.

В 1911 году голландский физик Х. Камерлинг-Оннес впервые наблюдал скачкообразное исчезновение электрического сопротивления ртути при её охлаждении. Он пришёл к выводу, что ртуть при температуре $T = 4,15$ °К переходит в новое состояние, которое было названо сверхпроводящим. Уменьшение электрического сопротивления до нуля происходит в узком интервале температур, ширина которого для чистых образцов составляет $(10^{-3} - 10^{-4})$ °К и возрастает при наличии примесей и других дефектов структуры.

Закономерной связи между условиями проявления сверхпроводимости и структурой кристаллической решётки химического элемента не установлено. Сверхпроводящее состояние реализовано для некоторых металлов (ртуть, ниобий, свинец, таллий, алюминий и др. – более 25 металлических элементов), многих сплавов и интерметаллических соединений, а также для некоторых полупроводников и полимеров. Наибольшее значение критической температуры $T_{кр}$ у чистых металлов не превосходит 9,2 °К (ниобий), а у сплавов 23,2 °К (Nb_3Ge). Наименьшая критическая температура зарегистрирована для вольфрама: 0,01 °К. Имеются органические сверхпроводники, критическая температура которых около 8 °К. Высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние имеют оксидные соединения: у них $T_{кр}$ близка к 100 °К. Ни один из щелочных или благородных металлов не является сверхпроводником.

В современной квантовой механической теории сверхпроводимость рассматривается как сверхтекучесть электронов, образующих в сверхпроводнике связанные пары, называемые *куперовскими парами*. Возникновение этой связи, вопреки кулоновскому отталкиванию, действующему между электронами, обусловлено влиянием положительно заряженных ионов, образующих кристаллическую решётку сверхпроводника. Этот вывод можно сделать на основе *изотопического эффекта*, суть которого заключена в том, что для разных изотопов одного и того же сверхпроводящего металла температуры $T_{кр}$ различны: критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается при увеличении атомной массы изотопа, изменяясь приблизительно обратно пропорционально корню квадратному из её значения.

Указанное взаимное притяжение электронов куперовской пары трактуется как обмен фононами. Электроны куперовской пары имеют антипараллельные спины, поэтому результирующий спин куперовской пары равен нулю. Следовательно, куперовские пары – бозоны и при определённых условиях могут образовывать связанный коллектив (*бозе-конденсат*), который не может принимать энергию от кристаллической решётки сверхпроводника порциями, меньшими энергии связи электронов пары. Это означает, что при соударениях электронов пары с узлами кристаллической решётки не происходит изменения энергии электронов, то есть вещество проявляет себя как сверхпроводник с нулевым удельным электрическим сопротивлением.

Так как расстояние между электронами в куперовской паре порядка 1 мкм, то в пределах такого расстояния движения электронов пары строго коррелированы и соответствующие куперовским парам волновые

поля взаимно когерентны. Эта корреляция является корреляцией дальнего порядка и простирается на расстояние, называемое *длиной когерентности*. Так как фаза волновой функции, сопоставляемой куперовской паре, не испытывает случайных изменений, то зная значение фазы в одной точке, можно предсказать её значение в других точках. Явление регулярного изменения фазы волновой функции, сопоставляемой куперовской паре электронов, называют *фазовой когерентностью*. Оно имеет большое значение в реализации явления сверхпроводимости.

Весной 1986 года Г. Беднорз и А. Мюллер сообщили о *высокотемпературной сверхпроводимости*, и уже осенью 1987 года им была присуждена Нобелевская премия по физике за её открытие. В этом открытии важно как существенное повышение температуры перехода вещества в сверхпроводящее состояние, так и обнаружение новых сверхпроводниковых материалов, относящихся к керамикам. В 1987 году установлено, что высокотемпературная сверхпроводимость свойственна медьсодержащим материалам.

Отсутствие сопротивления в сверхпроводящем состоянии с наибольшей убедительностью демонстрируется в опытах, в которых в сверхпроводящем кольце возбуждается практически не затухающий ток. В опытах такого рода установили, что удельное сопротивление металла в сверхпроводящем состоянии меньше 10^{-20} Ом·см (для сравнения – удельное сопротивление чистых образцов меди или серебра составляет около 10^{-9} Ом·см при температуре жидкого гелия).

Несколько позже открытия сверхпроводимости Х. Камерлинг-Оннес обнаружил, что электрическое сопротивление ртути восстанавливается при $T < T_{кр}$ в достаточно сильном магнитном поле.

Если сверхпроводник поместить во внешнее магнитное поле, то при достижении индукцией поля некоторого критического значения B_k сверхпроводник становится обычным проводником. Значение индукции B_k уменьшается при повышении температуры и становится равным нулю при критической температуре (рисунок 24.2).

С достаточной степенью точности зависимость $B_k(T)$ можно представить в виде параболической функции:

$$B_k = B_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_{кр}} \right)^2 \right],$$

где B_0 – индукция критического поля при 0 °К.



Рисунок 24.2 – Фазовая диаграмма сверхпроводника первого рода

Такая зависимость характерна для *сверхпроводников первого рода* (свинца, тантала, олова и др.), названных так потому, что их фазовый переход в сверхпроводящее состояние – переход первого рода, – их свободная энергия и теплоёмкость при достижении критической температуры изменяются скачком. Значение B_0 для чистых металлов достаточно мало и увеличивается при увеличении $T_{кр}$. При $T_{кр}$ порядка 1 °К значение B_0 – порядка сотых долей тесла; при больших значениях $T_{кр}$ значение B_0 может достигать десятых долей тесла.

Для сверхпроводников второго рода (ниобий, Nb_3Sn и др.) зависимость фазового состояния от температуры и индукции внешнего магнитного поля более сложная.

На рисунке 24.3 изображена фазовая диаграмма для цилиндрического образца из сверхпроводника второго рода. При $T < T_{кр}$ и $B > B_{к2}$ вещество находится в нормальном состоянии. При $B = B_{к2}$ происходит фазовый переход из нормального состояния в смешанное, характеризующееся тем, что образец дробится на одновременно существующие небольшие области двух типов. В областях первого типа, обладающих обычной проводимостью, магнитное поле остаётся, а в областях второго типа магнитное поле исчезает, так как в них вещество переходит в сверхпроводящее состояние. Вследствие наличия областей второго типа образец становится сверхпроводящим. Магнитное поле вытесняется из всего образца только при уменьшении значения индукции магнитного поля до $B = B_{к1}$.

У сверхпроводников второго рода значения $B_{к2}$ во много раз превышают значения B_k , характерные для сверхпроводников первого рода. Поэтому сверхпроводники второго рода используют для изготовления сверхпроводящих соленоидов, посредством которых получают сильные магнитные поля.

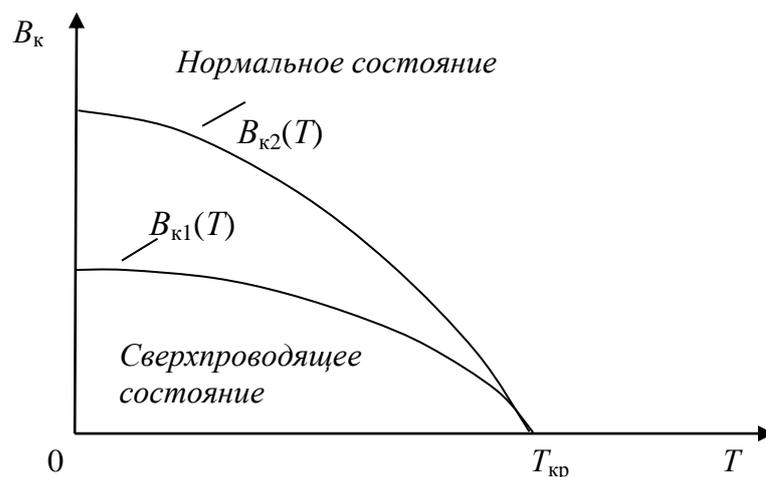


Рисунок 24.3 – Фазовая диаграмма сверхпроводника второго рода

Если индукция магнитного поля, обусловленного протекающим по сверхпроводнику электрическим током, достигает значения $B_{кр}$, сверхпроводимость исчезает. Плотность тока, при которой это происходит, называют *критической плотностью тока*.

В 1933 году немецкие физики В. Мейснер и Р. Оксенфельд установили, что слабое магнитное поле не проникает вглубь сверхпроводника независимо от того, было ли поле включено до или после перехода в сверхпроводящее состояние. В отличие от этого, в идеальном проводнике (то есть проводнике с ничтожно малым сопротивлением) при уменьшении его удельного сопротивления индукция магнитного поля в объёме проводника не изменяется.

Эффект Мейснера объясняется экранирующим действием незатухающих токов, текущих в очень тонком поверхностном слое сверхпроводящего образца. Толщина этого слоя $\Delta \approx 10^{-8} \pm 10^{-7}$ м характеризует также глубину проникновения в сверхпроводник внешнего магнитного поля. Вытеснение магнитного поля из сверхпроводящего образца означает, что при наличии внешнего магнитного поля такой образец проявляет себя как идеальный диамагнетик той же формы с магнитной проницаемостью $\mu = 0$ и магнитной восприимчивостью $\chi = -1$. Полное вытеснение магнитного поля из вещества характерно для сверхпроводников первого рода. Сверхпроводники второго рода проявляют частичный эффект Мейснера.

Одним из важных свойств твёрдого тела является его *теплопроводность*. В твёрдом теле основными являются два механизма теплопроводности: *перенос энергии свободными электронами* и *перенос энергии, обусловленный тепловыми колебаниями ядер атомов*.

Пользуясь *адиабатическим приближением*, ограничиваются рассмотрением движения ядер. Составляющие кристалл частицы (атомы, ионы, молекулы) совершают колебания около положений равновесия – узлов кристаллической решётки. Энергия колебаний тем больше, чем выше температура. При понижении температуры энергия колебаний уменьшается до минимального, не равного нулю значения (что обусловлено соотношением неопределённостей), которое называют нулевой энергией.

В реальном кристалле колебания не являются гармоническими (см. тему 22). Одним из макроскопических проявлений ангармоничности тепловых колебаний частиц кристаллической решётки является тепловое расширение твёрдого тела. Коэффициент линейного расширения α_l связан с коэффициентом ангармоничности b соотношением $\alpha_l = \frac{x}{r_0 T} = \frac{bk}{\beta_0^2} \cdot \frac{1}{r_0}$, где k – постоянная Больцмана, r_0 – равновесное расстояние между соседними частицами твёрдого тела.

В механизме *теплопроводности* кристаллических диэлектриков основное значение имеет передача энергии связанных колебаний ядер. Этому процессу в квантовой теории сопоставляют квазичастицы – *фонон*¹ – с энергиями $\varepsilon = h\nu_i = \hbar\omega(\vec{k})$ и квазиимпульсами $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, модуль которых $p = \frac{h\nu_i}{v}$, где v – скорость фононов в кристалле, ω – циклическая частота колебаний атомов, \vec{k} – квазиволновой вектор.

На основе представлений о фононах как квантах энергии, соответствующих квазиупругим колебаниям узлов кристаллической решётки, удалось определить многие важные физические параметры кристаллов и объяснить механизм физических явлений; в частности, эти представления оказались плодотворными при объяснении теплового расширения твёрдых тел, их теплопроводности и теплоёмкости.

¹ Термином фонон, предложенным Я. Н. Френкелем, обозначают элементарное возбуждение решётки кристалла, а также квазичастицу с энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/v$, где h – постоянная Планка; ν – частота, v – скорость фонона. Фонону соответствует плоская упругая волна определённой частоты подобно тому, как плоская электромагнитная волна определённой частоты соответствует фотону. Фононы – бозоны, и не подчиняются принципу Паули.

Колебательная энергия кристалла приблизительно равна сумме энергий фононов. В колебательную энергию кристалла не принято включать энергию нулевых колебаний решётки. Число тепловых фононов тем больше, чем выше температура кристалла T . Среднее число фононов данного типа, имеющих энергию ε , определяется по формуле Планка:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1},$$

которая совпадает с функцией распределения по энергиям частиц газа, подчиняющихся статистике Бозе – Эйнштейна при химическом потенциале² $\mu = 0$. Это – одно из подтверждений того, что фононы являются бозонами.

Для диэлектриков, в которых отсутствуют свободные электроны, характерен перенос энергии вследствие тепловых колебаний атомов решётки (перенос энергии фононами). Теплопроводность этого типа является решёточной. В металлах оба вышеуказанных механизма действуют одновременно, поэтому коэффициент теплопроводности равен сумме *решёточной* $K_{\text{реш}}$ и *электронной* $K_{\text{э}}$ составляющих: $K = K_{\text{э}} + K_{\text{реш}}$, и при обычных температурах, как правило, $K_{\text{э}} \geq K_{\text{реш}}$, и с приемлемой точностью можно принять $K \approx K_{\text{э}}$.

В процессе теплопроводности каждый электрон при наличии градиента температуры переносит энергию kT , вследствие чего отношение электронной составляющей коэффициента теплопроводности $K_{\text{э}}$ к электрической проводимости σ металла в широком интервале температур прямо пропорционально температуре (*закон Видемана – Франца*):

$$\frac{K_{\text{э}}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T,$$

где k – постоянная Больцмана;

e – модуль заряда электрона.

² Химический потенциал μ — один из термодинамических параметров системы, а именно энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы.

Закон Видемана – Франца установлен экспериментальным путём в 1853 году. Величина $\Lambda = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$ – экспериментально установленная универсальная постоянная (*число Лоренца*), $\Lambda = 2,23 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻².

Обоснование П. Друде и Х. А. Лоренцем (1901–1902) закона Видемана – Франца в рамках классических представлений базировалось на теории металлов П. Друде (1900), однако полученное при этом значение числа Лоренца $\Lambda = 1,47 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻² существенно отличалось от экспериментально установленного. Кроме того, в теории Друде принято, что электронный газ металла обладает теплоёмкостью, сравнимой с атомной теплоёмкостью кристаллической решётки, а опытным путём выявлено практически полное отсутствие теплоёмкости электронного газа у металлов. Эти противоречия стимулировали разработку квантовомеханического обоснования закона Видемана – Франца (А. Зоммерфельд, 1928). В рамках квантовой теории получено значение $\Lambda = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻², которое удовлетворительно соответствует экспериментальным данным при комнатной температуре. Обнаруженные экспериментально отступления от закона Видемана – Франца обусловлены наличием неупругих столкновений электронов.

В квантовой теории металлов электрическую проводимость σ металла определяют по формуле

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \langle \lambda \rangle}{p_F},$$

где n_0 – концентрация электронов в единице объёма вещества;
 $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега электронов, находящихся на уровне Ферми;

p_F – ферми-импульс электрона; p_F не зависит от температуры.

Коэффициент решёточной теплопроводности кристаллов определяют по формуле

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} c v \langle \lambda_{\phi} \rangle,$$

где c – теплоёмкость единицы объёма вещества;

$\langle \lambda_{\phi} \rangle$ – средняя длина свободного пробега фононов, которая является их кинетической характеристикой, аналогичной средней длине свободного пробега молекулы.

Средняя длина свободного пробега фононов достаточно велика. Например, при температуре 0 °С для решётки хлористого натрия, для которого $c = 1,9 \cdot 10^{-6}$ Дж/(К·м³) и $K_{\text{реш}} = 7,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м·К·с), средняя

длина свободного пробега фононов $\langle \lambda_{\phi} \rangle = 23 \cdot 10^{-10}$ м, что в 4 раза превышает расстояние между соседними ионами в кубической гранецентрированной решётке данного кристалла ($d = 5,63 \cdot 10^{-10}$ м).

Величина $\langle \lambda_{\phi} \rangle$ определяется *геометрическим рассеянием фононов* (рассеяние на границах кристалла, дефектах решётки и аморфных структурах) и рассеянием фононов на узлах решётки, совершающих ангармонические колебания (*рассеяние фононов на фононах*).

Рассеянием фононов на фононах при высоких температурах ($T > T_D$, где T_D – температура Дебая³) обусловлена гиперболическая зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры: $\langle \lambda_{\phi} \rangle \sim \frac{1}{T}$. При $T \ll T_D$ средняя длина свободного пробега зависит от температуры в соответствии с иным законом: $\langle \lambda_{\phi} \rangle \sim \exp\left(-\frac{T_D}{2T}\right)$

Геометрическое рассеяние существенно при больших значениях $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, сравнимых с линейными размерами L образца. Это условие реализуется при низких температурах; при этом происходит резкое уменьшение теплопроводности чистых кристаллов и выполняется соотношение

$K_{\text{реш}} \approx \frac{1}{3} c v L$. При не очень низких температурах $K_{\text{реш}} \sim \frac{1}{T}$ в соответствии с зависимостью $\langle \lambda_{\phi} \rangle \sim \frac{1}{T}$. При низких температурах $K_{\text{реш}} \sim T^3$, так как $c \sim T^3$ (закон Дебая).

В качестве примера на рисунке 24.4 приведена зависимость коэффициента теплопроводности меди от температуры в диапазоне $0 \leq T \leq 100$ °К.

³ Температура Дебая – характеристическая температура твёрдого тела, определяемая соотношением $kT_D = \hbar \omega_D$, где $\omega_D = \bar{v}(6\pi^2 n)^{1/3}$ – предельная циклическая частота упругих колебаний кристаллической решётки, k – постоянная Больцмана, n – число атомов в единице объёма, \bar{v} – средняя скорость звука в твёрдом теле. Температура Дебая отделяет низкотемпературную область, в которой проявляются квантовые эффекты и необходимо пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной области, где применима классическая статистическая механика.

Явление переноса теплоты в полупроводниках сложнее, чем в диэлектриках и металлах, во-первых, потому, что для них существенны обе составляющие теплопроводности (K_0 и $K_{реш}$), и, во-вторых, в связи со значительным влиянием на коэффициент теплопроводности примесей, процессов биполярной диффузии, переноса экситонов и других факторов.

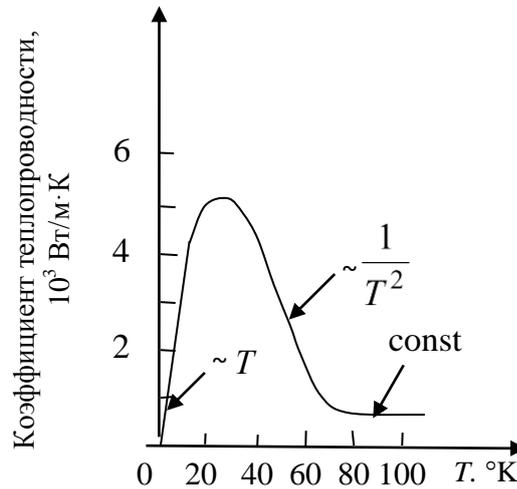


Рисунок 24.4 – Зависимость коэффициента теплопроводности меди от температуры

В теории **теплоёмкости** твёрдых тел, основанной на представлении об упругих волнах в кристалле, показано, что при температуре, значительно превышающей температуру Дебая ($T \gg T_D$), атомная теплоёмкость всех одноатомных кристаллических твёрдых тел одинакова и равна утроенной универсальной газовой постоянной R (рисунок 24.5). Этот вывод соответствует экспериментально установленному **закону Дюлонга и Пти**, в соответствии с которым атомная теплоёмкость твёрдых тел с указанными свойствами приблизительно равна $C_a = 3R = 25$ Дж/(моль °К).

В области низких температур $T \ll T_D = hv_{max} / k$ число фононов в кристалле $N_\phi \sim T^3$ и атомная теплоёмкость прямо пропорциональна кубу температуры тела (**закон Дебая**):

$$C_a = \frac{12\pi^4 N_A k}{5T_c^3} \cdot T^3 = \frac{12\pi^4 R}{5} \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3,$$

где N_A – постоянная Авогадро.

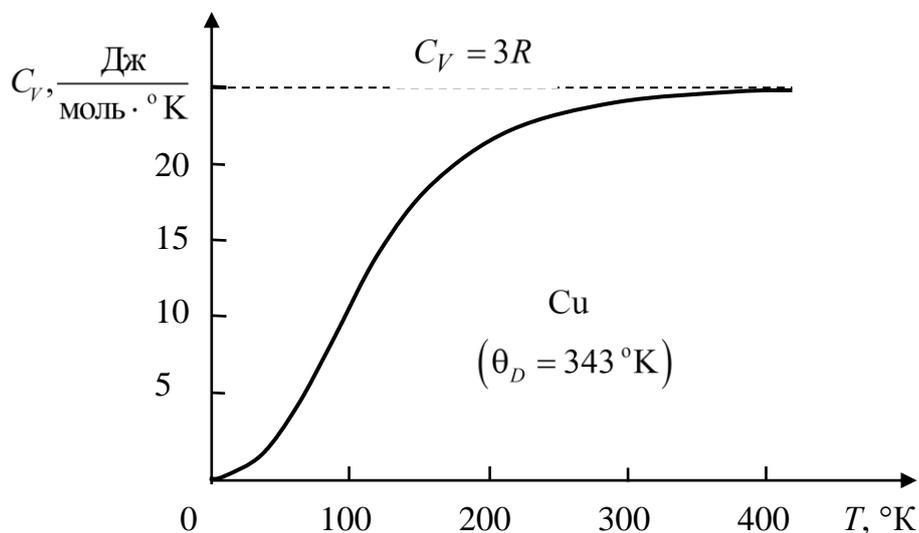


Рисунок 24.5 – Зависимость молярной теплоёмкости меди от температуры при постоянном объёме

Числовые значения температуры Дебая у разных материалов сильно отличаются⁴.

Температурой Дебая определяется наиболее удобный в динамической теории решётки масштаб температуры: величина kT_D представляет максимальный квант энергии, способный возбудить все возможные колебания решётки. При $T > T_D$ возбуждены все возможные колебания (моды), при уменьшении температуры в диапазоне $T_D > T > 0$ моды поочерёдно «вымерзают».

Рассмотрим теперь **магнитные свойства** твёрдых тел.

Если при помещении веществ во внешнее магнитное поле они приобретают магнитные свойства (намагничиваются), то их называют магнетиками. В зависимости от направления вектора напряжённости собственного магнитного поля вещества относительно направления вектора напряжённости внешнего магнитного поля и величины магнитной проницаемости магнетики разделяют на три основные группы: *диамагнетики*, *парамагнетики* и *ферромагнетики*. Для характеристики магнитного состояния вещества пользуются понятием о *векторе намагниченности* \vec{I} , который определяется как магнитный момент единицы объёма магнетика:

⁴ Для ртути температура Дебая заключена в интервале от 60 до 90 °К, у нат-рия – равна 160 °К, у железа – 467 °К, у бериллия – 1160 °К; у серого олова и кремния (полупроводники) – соответственно 212 °К и 658 °К; у хлорида натрия и алмаза (диэлектрики) – 321 °К и 1850 °К соответственно.

$$\vec{I} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{\Delta n} \vec{\mu}_i,$$

где $\vec{\mu}_i$ – магнитный момент i -го атома (молекулы), находящегося в физически малом объёме ΔV среды;

$\Delta n = n_0 \Delta V$ – общее число атомов (молекул) в объёме ΔV ;

n_0 – концентрация частиц в единице объёма.

В достаточно слабых магнитных полях намагниченность диа- и парамагнетиков прямо пропорциональна напряжённости \vec{H} внешнего магнитного поля:

$$\vec{I} = \chi \mu_0 \vec{H},$$

где χ – магнитная восприимчивость среды (магнетика);

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума).

Диамagnetики – вещества, которые намагничиваются во внешнем магнитном поле в направлении, противоположном направлению вектора \vec{H} напряжённости магнитного поля. Магнитная восприимчивость диамagnetика $\chi < 0$, при этом $|\chi| \ll 1$.

Диамagnetики подразделяют на «классические», «аномальные» и сверхпроводники. К классическим диамagnetикам относят инертные газы, некоторые металлы (цинк, золото, ртуть и др.), вещества типа кремния и фосфора, многие органические соединения. Для этих веществ значение магнитной восприимчивости $|\chi| \sim (0,1 \div 10) \cdot 10^{-6}$ и не зависит от температуры. К аномальным диамagnetикам относят галлий, висмут, сурьму, графит и другие вещества, у которых χ зависит от температуры и $|\chi| \sim (1 \div 100) \cdot 10^{-6}$. Диамagnetизм свойственен всем веществам, но проявляется тогда, когда атомы, ионы или молекулы не имеют результирующего магнитного момента $\vec{\mu}$ (S - или Σ -состояния).

Магнитная восприимчивость диамagnetика

$$\chi = \frac{n_0 e^2 \mu_0}{6m} Z \langle r^2 \rangle,$$

где n_0 – концентрация частиц в единице объёма;

e , m и $\langle r^2 \rangle$ – соответственно модуль заряда, масса электрона и среднее значение квадрата его расстояния до ядра;

Z – порядковый номер элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Диамagnetизм вырожденного газа электронов⁵ проводимости в металлах и полупроводниках называют *диамagnetизмом Ландау*. Во внешнем магнитном поле орбитальные моменты электронов направлены противоположно вектору \vec{H} . Диамagnetная восприимчивость Ландау для электронного газа в металлах равна

$$\chi_{\text{л}} = -\frac{n_0 \mu_{\text{В}}^2 \mu_0}{2\varepsilon_{\text{F}}} = -\frac{4m \mu_{\text{В}}^2 \mu_0}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n_0^{1/3},$$

где n_0 – концентрация электронов проводимости в единице объёма вещества;

$\mu_{\text{В}}$ – магнетон Бора;

ε_{F} – энергия Ферми;

h – постоянная Планка.

Парамагнетики – вещества, которые во внешнем поле намагничиваются в направлении вектора \vec{H} напряжённости магнитного поля. Магнитная восприимчивость парамагнетика положительна, но очень мала: $0 < \chi \ll 1$. В группе парамагнетиков выделяют нормальные парамагнетики; парамагнитные металлы с магнитной восприимчивостью, зависящей от температуры, и антиферромагнетики.

Нормальными парамагнетиками являются газы (O_2 , NO и др.), платина, палладий, соли железа, кобальта и никеля и сами эти металлы при температуре, большей температуры Кюри⁶ и др.

⁵ Вырожденный электронный газ – система электронов, на свойства которой существенно влияют квантовомеханические эффекты, возникающие вследствие тождественности частиц. Вырождение имеет место в условиях, когда расстояния между частицами газа становятся соизмеримыми с длиной волны де Бройля.

⁶ Температура Кюри, или точка Кюри – температура фазового перехода II рода, при которой скачкообразно изменяются свойства симметрии вещества (например, магнитной – в ферромагнетиках, электрической – в сегнетоэлектриках, кристаллохимической – в упорядоченных сплавах). При температуре Кюри в веществе исчезает тот или иной вид «атомного порядка» (упорядоченной ориентации магнитных или электрических моментов, дальнего порядка в распределении атомов по узлам кристаллической решётки и т. п.).

Магнитная восприимчивость парамагнетиков зависит от температуры по закону Кюри ($\chi = C/T$) или по закону Кюри – Вейсса ($\chi = C' / (T - T_k)$), где C и C' – постоянные Кюри, T_k – температура Кюри, постоянная для данного вещества. Величина χ может быть положительной (для ферромагнетиков), отрицательной (для антиферромагнетиков) или равной нулю (для парамагнетиков, у которых $0 < \chi \ll 1$).

Типичные парамагнитные металлы, у которых магнитная проницаемость χ не зависит от температуры, – щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Их магнитная восприимчивость $\chi \approx (10^{-7} \div 10^{-6})$.

Парамагнетики состоят из атомов (молекул, ионов), которые обладают постоянным магнитным моментом $\vec{\mu}$, не зависящим от внешнего магнитного поля. Значения магнитного момента атомов (молекул, ионов) порядка 10^{-23} Дж/Тл. В отсутствие внешнего магнитного поля дезориентирующее действие теплового движения обуславливает отсутствие упорядоченной ориентации векторов $\vec{\mu}$ и намагниченности вещества.

При внесении парамагнетика во внешнее однородное магнитное поле магнитные моменты атомов прецессируют вокруг направления напряжённости внешнего поля. В результате совместного действия магнитного поля и теплового движения атомов выделяется направление преимущественной ориентации магнитных моментов атомов – параллельно напряжённости внешнего магнитного поля.

В классической теории намагничённость парамагнетика в отсутствие взаимодействия между атомами (молекулами) выражается через концентрацию частиц n_0 и модуль постоянного магнитного момента атома $|\vec{\mu}|$ в соответствии с выражением

$$I = n_0 |\vec{\mu}| L(a),$$

где $L(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a}$ – классическая функция Ланжевена;

$$a = \frac{\mu_0 |\vec{\mu}| H}{kT};$$

H – модуль напряжённости магнитного поля;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

При комнатной температуре и в не очень сильных полях выполняется условие $\mu_0 |\vec{\mu}| H \ll kT$; при этом $L(a) \approx \frac{2}{3}$ и

$$\bar{I} = \frac{\mu_0 n_0 |\bar{\mu}|^2}{3kT} \bar{H}.$$

Парамагнитная восприимчивость в классической теории

$$\chi = \frac{\mu_0 n_0 |\bar{\mu}|^2}{3kT},$$

то есть парамагнитная восприимчивость вещества обратно пропорциональна его термодинамической температуре (*закон Кюри*).

При низких температурах или в сильных полях $\mu_0 |\bar{\mu}| H \gg kT$, $L(a) \rightarrow 1$ и $I = n_0 |\bar{\mu}|$ (имеет место *насыщение намагниченности*).

В классической теории допускается возможность любых ориентаций магнитных моментов атомов.

В квантовой теории возможные ориентации магнитных моментов атомов и значения намагниченности составляют дискретные наборы, а намагниченность определяется по формуле

$$I = n_0 g J \mu_B B_J(x),$$

где J – внутреннее квантовое число;

g – множитель Ланде;

μ_B – магнетон Бора;

$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}$ – функция Бриллюэна;

$$x = g J \mu_0 \mu_B \cdot \frac{h}{kT}.$$

При $x \ll 1$ выражение для $B_J(x)$ упрощается: $B_J(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot x$

и намагниченность можно вычислить по формуле

$$I = n_0 g \mu_B \frac{J+1}{3} \cdot x.$$

Парамагнитная восприимчивость в квантовой теории

$$\chi = \frac{\mu_0 n_0 (p \mu_B)^2}{3kT},$$

где $p = g \sqrt{J(J+1)}$ – эффективное число магнетонов Бора, приходящееся на атом.

В сильных полях и при весьма низких температурах $x \rightarrow \infty$, $B_J(x) \rightarrow 1$ и намагниченность достигает насыщения:

$$I = n_0 g J \mu_B .$$

Парамагнитные свойства металлов (*парамагнетизм Паули*) обусловлены спиновыми магнитными моментами электронов. При воздействии внешнего магнитного поля равноправность двух возможных ориентаций спина нарушается. Устойчивому термодинамическому равновесию электронного газа в металлах соответствует преимущественная ориентация спиновых моментов электронов вдоль вектора напряжённости магнитного поля, то есть намагниченность металлов парамагнитного типа.

Парамагнитная восприимчивость Паули электронного газа в металле практически не зависит от температуры и втрое превышает его диамагнитную восприимчивость Ландау:

$$\chi_{II} = -\frac{3n_0\mu_B^2\mu_0}{2\varepsilon_F} = -\frac{12m\mu_B^2\mu_0}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n_0^{1/3} ,$$

где n_0 – объёмная концентрация электронов проводимости;

μ_B – магнетон Бора;

ε_F – энергия Ферми;

m – масса электрона;

h – постоянная Планка.

Магнитное поле, обусловленное существованием у молекул (атомов, ионов) магнитных моментов, называют *собственным*, или *внутренним* магнитным полем вещества и характеризуют вектором магнитной индукции $\vec{B}_{вн}$. Вектор индукции результирующего магнитного поля в магнетике равен геометрической сумме магнитных индукций внешнего (намагничивающего) и внутреннего полей:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{вн} ,$$

где $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$ – магнитная индукция поля в вакууме.

Магнитная индукция внутреннего магнитного поля для неферромагнитных веществ прямо пропорциональна вектору намагниченности:

$$\vec{B}_{вн} = \mu_0 \vec{I} .$$

Векторы индукции \vec{B} , напряжённости \vec{H} и намагниченности \vec{I} связаны соотношением

$$\frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{H} + \vec{I} .$$

Связь относительной магнитной проницаемости μ и магнитной восприимчивости χ такова:

$$\mu = 1 + \chi.$$

Для диамагнитных веществ $\chi < 0$ и $\mu < 1$. Для парамагнитных веществ $\chi > 0$ и $\mu > 1$. У веществ обоих типов μ не зависит от напряжённости внешнего магнитного поля, в котором находятся вещества, и мало отличается от единицы ($B_{\text{вн}} \ll B_0$).

Ферромагнетиками называют твёрдые (как правило, кристаллические) вещества, которые при не очень высокой температуре обладают спонтанной (самопроизвольной) намагниченностью, сильно изменяющейся под влиянием внешних воздействий – магнитного поля, деформации, изменения температуры. Собственное магнитное поле ферромагнетика может в сотни и тысячи раз превосходить по индукции обусловившее его внешнее магнитное поле.

Большое значение намагниченности ферромагнетиков объясняется существованием в них «молекулярного» магнитного поля, обусловленного обменным взаимодействием некомпенсированных спиновых магнитных моментов электронов в кристаллических решётках ферромагнетиков. Устойчивым и энергетически выгодным состоянием системы электронов в кристалле является такое упорядоченное состояние, при котором спиновые моменты соседних атомов в решётке параллельны (*ферромагнетизм*) или антипараллельны (*антиферромагнетизм*).

Ферромагнетизм (антиферромагнетизм) имеет место при условии положительного (отрицательного) значения обменного интеграла, характеризующего обменное взаимодействие магнитных спиновых моментов. Условие ферромагнетизма выполняется только для кристаллов переходных металлов, для которых отношение диаметра атома d к диаметру a его частично заполненной $3d$ - (или $4f$ -) оболочки не меньше 1,5: $\frac{d}{a} \geq 1,5$. У элементов группы железа ферромагнетизм наблюдается только у α -железа, кобальта и никеля. Условие антиферромагнетизма выполняется для галоидных солей элементов группы железа, хрома, марганца и других веществ, для которых отношение диаметра атома к диаметру частично заполненной $3d$ - (или $4f$ -) оболочки $\frac{d}{a} < 1,5$. При этом обменный интеграл отрицателен и упорядоченному расположению спинов соответствует их антипараллельная ориентация.

В этой ситуации магнитную структуру кристалла можно рассматривать как сложную, состоящую из двух подрешёток, намагниченных противоположно друг другу. Если магнитные моменты подрешёток численно равны, то спонтанная намагниченность кристалла не имеет места. Если же они неодинаковы (различно число атомов или их природа), то возникает некомпенсированный антиферромагнетизм, или *ферримагнетизм*. Характеристикой его является разность модулей магнитных моментов подрешёток. Таким свойством обладают, например, ферриты.

Характерные свойства ферро- и антиферромагнетиков проявляются только при температурах меньших температур T_k и T_{a_k} соответственно, называемых *точками Кюри* (температуру T_{a_k} часто называют *точкой Нееля*). При температуре большей температуры Кюри ферро- и антиферромагнетики имеют свойства парамагнетиков.

При $T < T_k$ ферромагнитное тело состоит из *доменов* – малых областей, в которых вещество самопроизвольно намагничено до насыщения. В отсутствие внешнего поля направления векторов намагниченности у разных доменов не совпадают и результирующая намагниченность всего тела может отсутствовать.

Экспериментальным доказательством существования областей спонтанной намагниченности являются:

- скачкообразный характер технической кривой намагничивания $I = f(H)$ в области слабых внешних полей – *эффект Баркгаузена*;
- неоднородности в распределении магнитных порошков на поверхности ферромагнитного кристалла – *полосы или порошковые фигуры Биттера – Акулова*.

Для ферромагнетиков характерно отставание изменения намагниченности \vec{I} и магнитной индукции \vec{B} от изменения напряжённости внешнего намагничивающего поля, обусловленное зависимостью \vec{I} и \vec{B} от их предыдущих значений, – *магнитный гистерезис*. Это явление – следствие необратимых изменений при намагничивании и перемагничивании. Работа, совершённая при перемагничивании за один цикл в единице объёма ферромагнитного образца (потери на гистерезис), определяется в соответствии с выражением

$$P_h = \int \vec{H} d\vec{B}.$$

Она равна количеству теплоты, выделенному при перемагничивании образца в единице его объёма.

Зависимость магнитной восприимчивости χ ферромагнетика от модуля напряжённости H внешнего намагничивающего поля называют *кривой Столетова* (рисунок 24.6).

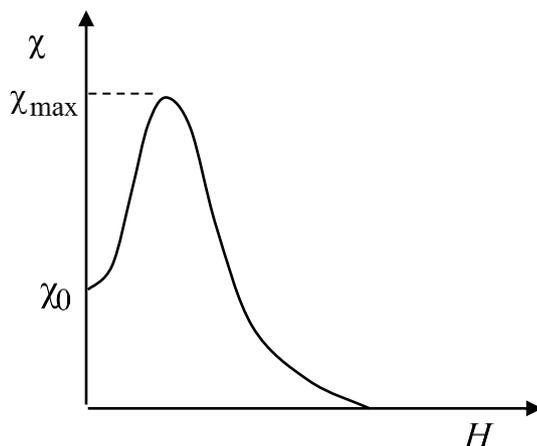


Рисунок 24.6 – Кривая Столетова

Температура Кюри для ферромагнетиков и температура Нееля для антиферромагнетиков являются точками *фазового перехода второго рода*. При этой температуре теряются ферромагнитные (антиферромагнитные) свойства кристаллов и изменяются структура кристаллической решётки, теплоёмкость, электропроводимость и другие физические характеристики вещества.

Тема 25. Наноматериалы. Классификация, методы исследования и свойства наноматериалов

[..\Презентации\Тема 25.pdf](#)

- 1 Общая характеристика и классификация наноструктурных материалов.
- 2 Методы исследования наноматериалов.
- 3 Зависимость физических свойств от размеров структуры; квантовые размерные эффекты в наноматериалах.
- 4 Особенности проявления размерных эффектов в наноструктурах.
- 5 Практическое применение наноматериалов.

Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т. д.) материалами понимают материалы, в которых размеры основных структурных элементов (кристаллитов, волокон, слоёв, пор) не превышают 100 нм, по крайней мере, в одном направлении.

Исследования в области наноматериалов и использования их в практических целях впервые были осуществлены в СССР в атомном проекте в 1940-х годах. За эту работу в 1957 году получили Ленинскую премию И. Д. Морохов и др. В то время такие материалы называли «ультрадисперсными материалами». Термин «нанотехнология» впервые был использован в 1974 году японским учёным К. Танигучи при обсуждении проблем обработки хрупких материалов.

В 1950 году в лекции лауреата Нобелевской премии Р. Фейнмана «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики» внимание было акцентировано на важности работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учётом особенностей биологических объектов. При этом большие надежды возлагались на химический синтез, отмечалось отсутствие запрета, налагаемого законами физики на конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты американским учёным Э. Дрекслером, который в книге «Машины созидания: приход эры нанотехнологии», основываясь на биологических моделях, ввёл представление о робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху – вниз» (типичный процесс – измельчение) применительно к миниатюризации

интегральных схем Э. Дрекслер обратил внимание на стратегию «снизу – вверх», то есть на возможность атомной и молекулярной сборки. Реальность идеи атомной архитектуры была подтверждена в 1990 году, когда аббревиатура компании IBM была сложена из 35 атомов ксенона на грани кристалла никелина (NiAs).

В 1981 году Г. Глейтером, который ввёл термины «наноструктурные», «нанофазные», «нанокompозитные», была сформулирована концепция, относящаяся к металлическим наноматериалам. В соответствии с этой концепцией главное значение имеют поверхности раздела (границы зёрен¹) – как фактор, посредством которого можно существенно изменить свойства твёрдых тел в результате модификации структуры и электронного строения, а также легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи.

В XX–XXI столетиях интерес к наноматериалам стремительно возрос, и сформировалось новое научно-техническое направление, называемое нанотехнологией.

Приоритетными направлениями нанотехнологии являются:

– молекулярный синтез наноматериалов и веществ с заданными прогнозируемыми свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;

– реализация нанопроцессов, характеризующихся низким энергопотреблением;

– создание наноразмерных запоминающих устройств с огромным (мультитерабитным) объёмом памяти и очень высокой производительностью;

– разработка новых лекарственных препаратов и методов их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и адресной их доставки);

– разработка и практическая апробация новых методов мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

Различают несколько разновидностей наноматериалов: консолидированные наноматериалы², нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, нанопористые материалы

¹ *Зерно* (иногда употребляется термин *кристаллит*) – минимальный объём кристалла, окружённый высокодефектными высокоугловыми границами, в поликристаллическом материале.

² К консолидированным наноматериалам относят компактные твёрдофазные материалы, которые состоят из наночастиц, имеющих фиксированное пространственное положение в объёме материала и жёстко связанных непосредственно друг с другом.

и супрамолекулярные структуры. Существуют также гибридные металлополимерные и биополимерные нанокомпози́ты. К классу наноматериалов относят как новые (например, трубчатые), так и довольно давно известные объекты (например, катализаторы и пористые нанообъекты).

Наноструктуры отличаются от объёмных материалов практически всеми свойствами. В таблице 25.1 отмечены наиболее важные изменения в свойствах материалов, имеющие место при уменьшении размеров кристаллита.

Таблица 25.1 – Зависимость физических свойств от размеров структурных элементов

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера структурных элементов
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, повышение теплоёмкости, снижение теплопроводности
Электрические	Увеличение электрического сопротивления, увеличение диэлектрической проницаемости
Магнитные	Увеличение коэрцитивной силы, магнитосопротивления, появление супермагнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твёрдости, вязкости, предела разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах
Фазовые превращения	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления

Свойства наноматериалов во многом определяются их структурой. В соответствии с классификацией Г. Глейтера *по химическому составу и распределению фаз* различают однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные наноматериалы. *По форме* различают три типа наноматериалов: с пластинчатой, столбчатой и содержащей равноосные включения структурой. Реальное разнообразие структур наноматериалов может быть более широким.

К настоящему времени в наибольшей степени систематизирована научная информация о консолидированных наноматериалах.

В отдельный класс наноматериалов выделяют нанопорошки. В соответствии с определением Международной организации по стандартизации (ISO), нанопорошок – твёрдое порошкообразное вещество искусственного происхождения, содержащее нанообъекты, агрегаты или агломераты нанообъектов или их смесь. Нанопорошками называют также порошки, в которых размеры всех частиц менее 100 нм,

и ансамбли наночастиц.

Нанопорошок отличается от наночастиц тем, что частицы в нём не изолированы друг от друга, а соприкасаются. При уменьшении размеров наночастиц образуются кластеры, содержащие от десяти до нескольких ($2 \div 10$) тысяч атомов. Для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерно отсутствие трансляционной симметрии.

Свойства наноструктурных материалов сильно зависят от размера образующих его нанообъектов. Так называемые *размерные эффекты* возникают, когда размер объекта становится сопоставимым с каким-то параметром вещества, оказывающим значительное влияние на протекание тех или иных процессов в нём и, соответственно, на его свойства. При описании размерных эффектов на основе классических представлений в качестве указанного параметра могут рассматриваться длина свободного пробега заряженных частиц в веществе, диффузионная длина, диаметр траекторий скольжения дислокаций в кристаллических структурах (петель Франка – Рида). При описании размерных эффектов в рамках квантовой теории характерным параметром является длина волны де Бройля.

В начале XX века Дж. Дж. Томсон в теоретической работе предложил формулу для описания экспериментально наблюдаемой зависимости электрического сопротивления металлических тонких плёнок от длины свободного пробега электронов:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2} k \left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2} \right],$$

где ρ_0 – удельное электрическое сопротивление компактного крупнокристаллического образца;

ρ – удельное электрическое сопротивление образца;

$k = \delta / l$, $k \leq 1$;

δ – толщина плёнки;

l – длина свободного пробега электронов.

Тот факт, что удельное электрическое сопротивление плёнок значительно превышает удельное электрическое сопротивление крупнокристаллических образцов, был связан с ограничением длины свободного пробега размером образца.

Взаимосвязь между свойствами материалов и размерами их характерных структурных элементов изучают физики, химики, биологи, материаловеды.

Основные особенности влияния размерных эффектов на свойства наноматериалов таковы:

– при уменьшении размера зерна в наноматериалах существенно

увеличивается влияние поверхностей раздела;

– свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов;

– размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических систем (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и др.);

– размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, если размер зерна соизмерим с длиной волны де Бройля.

Квантовые размерные эффекты оказывают влияние, в частности, на *электронные свойства* наноматериалов, при условии, что размер области локализации свободных электронов соизмерим с длиной волны де Бройля $\lambda_B \approx h / \sqrt{2m^*E}$, где m^* – эффективная масса электронов, E – энергия носителей, h – постоянная Планка.

Эффективная масса электронов в металлах близка к массе свободных электронов m , а их кинетическая энергия порядка нескольких электрон-вольт, поэтому длина волны де Бройля равна (0,1÷1,0) нм, и влияние размера наночастиц металлов на их электронные свойства может проявляться только для очень малых кристаллитов или в очень тонких слоях. Значения эффективной массы и кинетической энергии электронов в полуметаллах и полупроводниках (особенно узкозонных) малы ($m^* \sim 0,01 m$; $E \sim 0,1$ эВ). Поэтому длина волны де Бройля для электронов в них порядка 100 нм, и размерные эффекты в этих наноматериалах могут быть экспериментально обнаружены.

Квантовые эффекты проявляются и при достижении размеров, сравнимых с размерами других квазичастиц³.

В молекулярных и ван-дер-ваальсовых кристаллах энергия связи и энергия взаимодействия между ближайшими частицами-соседями невелика, и электронные свойства слабо зависят от размера частиц.

Для исследования наноматериалов применяют:

– *рамановскую спектроскопию* (в частности по спектрам комбинационного рассеяния определяют диаметр графитовых нанотрубок, размер и ориентацию кластеров углерода в так называемых алмазоподобных покрытиях);

– *мёссбауэровскую спектроскопию* (например, определяют размеры кластеров по интенсивности спектральных линий);

– *рентгеновскую абсорбционную спектроскопию* (для расчёта

³ *Квазичастица* – квант коллективного колебания или возмущения многочастичной системы, обладающий определённой энергией и, как правило, импульсом (например, фонон).

координационных чисел по экспериментальным кривым радиального распределения атомов);

– *малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов* (для оценки распределения наночастиц и нанопор по размерам);

– *сканирующую электронную микроскопию* (для определения размеров структурных составляющих наноматериалов и распределения наночастиц по размерам);

– *атомно-силовую микроскопию* (для изучения топологии поверхности плёнок);

– *рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию* (для определения фазового состава и химического взаимодействия в композиционных покрытиях) и др.

Трудность изучения размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием разных факторов на их свойства. Кроме размера кристаллитов, значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов и наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз и др. Следует также различать размерные эффекты на поверхностях раздела и в объёме нанокристаллитов. Выяснение природы размерных эффектов – одна из важнейших проблем материаловедения наноструктурных объектов.

Различают три группы фундаментальных явлений, возможных в наноструктурах: *квантовое ограничение, баллистический транспорт и квантовая интерференция*, а также *туннелирование*. Все эти явления по своей природе являются типично квантовыми эффектами [5].

Ограничение движения электронов (дырок) в низкоразмерной структуре, обуславливающее (в силу их квантово-волновой природы) отличие от нуля минимальной энергии и дискретность спектра разрешённых значений энергии, называют *квантовым ограничением*.

Квантовое ограничение возникает, когда свободное движение электронов в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, свойственными наноструктуре, внутри которой находятся электроны. Наличие ограничения обуславливает изменение спектра разрешённых энергетических состояний и влияет на перенос носителей заряда через наноструктуры.

Транспорт носителей заряда может осуществляться как вдоль потенциального барьера, так и перпендикулярно ему. При движении носителей вдоль потенциальных барьеров преобладающими эффектами оказываются баллистический транспорт и квантовая интерференция.

При анализе квантово-размерных эффектов удобно использовать параметр наноструктур, называемый размерностью или наноразмерностью. *Размерность наноструктур* определяется числом

измерений, в которых размеры рассматриваемого объекта лежат вне нанодиапазона и в которых не проявляются размерные эффекты. Все объекты делят на 4 группы:

3D-объекты – объекты микро- и макродиапазонов (объёмные материалы);

2D-объекты – наноплёнки;

1D-объекты – нановолокна, нанотрубки и т. д.

0D-объекты – наночастицы, нанокристаллы, квантовые точки.

Схематически они представлены на рисунке 25.1.

Для макроскопических кристаллов характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний от энергии $N(E)$. Как показано при анализе решений уравнения Шрёдингера, полученных с учётом соответствующих граничных условий, уменьшение областей локализации электронов вплоть до величины λ_B в одном, двух или трёх направлениях сопровождается изменением зависимостей $N(E)$.

Свободный электрон, движущийся в трехмерной среде (3D), имеет кинетическую энергию $E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m^*}$, где \vec{p} – импульс, m^* – эффективная масса электрона.

В низкоразмерной структуре свободное движение электрона ограничено, по крайней мере, в одном направлении (например, в направлении оси x). Зависимость потенциальной энергии электрона от координаты в данном направлении может быть моделирована бесконечно глубокой потенциальной ямой, заключённой в интервале $0 < x < a$, внутри которой потенциальная энергия равна нулю, а за её пределами – бесконечно велика. При этом разрешённые значения модуля волнового вектора равны $k = \frac{n\pi}{a}$, и спектр разрешённых значений энергии электрона в области потенциальной ямы дискретен:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (25.1)$$

Минимальное значение энергии электрона в потенциальной яме положительно и отлично от нуля:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}. \quad (25.2)$$

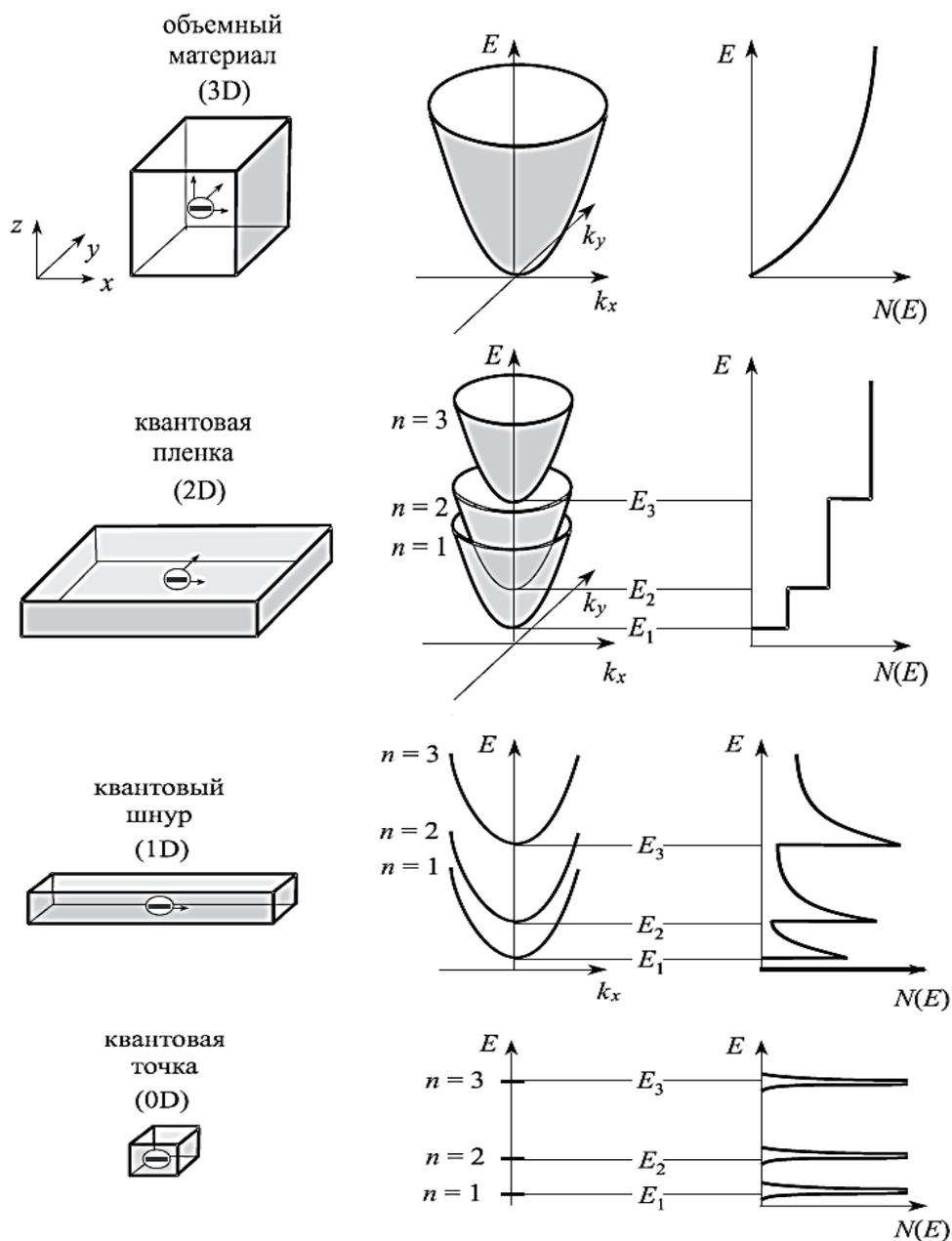


Рисунок 25.1 – Элементарные низкоразмерные структуры, их энергетические диаграммы и плотности состояний $N(E)$ в сравнении с трёхмерной структурой

Квантовые плёнки – это двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение существует только в одном направлении: перпендикулярно плёнке (направление z на рисунке 25.1). Их энергия равна сумме квантованных значений, определяемых эффектом квантового ограничения вдоль оси z (в соответствии с толщиной пленки l_z), и непрерывных составляющих, соответствующих движению в направлении осей x и y :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}. \quad (25.3)$$

В k -пространстве энергетическая диаграмма квантовой плёнки представляет семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Минимальная энергия электрона в n -й подзоне определяется по формуле (25.2). Электрон, имеющий такую энергию, неподвижен в плоскости плёнки.

Зависимость плотности электронных состояний в квантовой плёнке от энергии (рисунок 25.1) имеет ступенчатый вид (вместо параболической зависимости, характерной для трёхмерных структур):

$$N_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 l_z} \sum_i \Theta(E - E_i), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (25.4)$$

где $\Theta(E - E_i)$ – ступенчатая функция.

Электроны в квантовых плёнках обычно называют двумерным электронным газом.

Квантовые шнуры⁴ – это одномерные (1D) структуры. В отличие от квантовых плёнок, они имеют два нанометровых размера (y , z), в направлении которых реализуется эффект пространственного ограничения. Носители заряда могут свободно двигаться только в одном направлении – вдоль оси шнура x . Таким образом, энергия носителя равна сумме кинетической энергии, соответствующей движению вдоль направления x , и квантованных значений энергии, соответствующих двум другим направлениям:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2m^* l_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2m^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}, \quad n_1 = 1, 2, \dots; \quad n_2 = 1, 2, \dots \quad (25.5)$$

Для каждой пары дискретных уровней в направлениях квантового ограничения плотность электронных состояний в квантовом шнуре определяется по формуле

$$N_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi \hbar l_y l_z} \sum_{i,j} \Theta(E - E_{i,j})^{-1/2}, \quad i, j = 1, 2, \dots \quad (25.6)$$

Квантовые точки – это нульмерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трёх направлениях.

⁴ В русскоязычной научной и учебной литературе квантовые шнуры называют также квантовыми проволоками, квантовыми нитями, квантовыми проводами (английский термин *quantum wires*).

Квантовая точка характеризуется полностью дискретным энергетическим спектром. Подобно атому, квантовая точка может содержать один или несколько свободных электронов. Квантовые точки – предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда изменение электронных свойств материалов наиболее выражено. В частности, значение ширины запрещённой энергетической зоны квантовых точек намного больше, чем в макроскопическом материале. При этом ширина запрещённой зоны тем больше, чем меньше размер квантовой точки. Например, для массивного арсенида галлия $E_g = 1,52$ эВ; для квантовой точки из 933 молекул арсенида галлия $E_g = 2,8$ эВ, а у такой же квантовой точки, состоящей из 465 молекул, $E_g = 3,2$ эВ. По этой причине изменяются оптические и иные свойства, например, при уменьшении размера кристаллита полоса поглощения и спектр люминесценции смещаются в коротковолновую область – как для изолированных наночастиц, так и для консолидированных наноматериалов.

В каждом из трёх направлений энергия электрона оказывается квантованной в соответствии с формулой (25.1), а зависимость плотности состояний от его энергии представляет набор острых максимумов, описываемых δ -функциями:

$$N_{0D}(E) = \frac{2}{l_x l_y l_z} \sum_{i,j,k} \Theta(E - E_{i,j,k})^{-1/2}, \quad i, j, k = 1, 2, \dots \quad (25.7)$$

Размеры квантовых точек обычно составляют от 4 до 20 нм в зависимости от интервала между электронными уровнями и эффективной массы электрона. Сходством энергетических характеристик атомов и квантовых точек обусловлено то, что нульмерные структуры называют также «искусственными атомами». Квантовые точки состоят из относительно небольшого числа атомов, и эта модель применима к атомным кластерам и нанокристаллитам, для которых также характерно квантовое ограничение.

Полупроводниковые структуры с квантовыми точками (типа nanoостровков на основе InAs в слоистой матрице GaAs) благодаря их уникальным физическим свойствам имеют большое значение в развитии современной электроники и находят многочисленные практические приложения.

Рассмотренные элементарные низкоразмерные структуры являются в определённом смысле идеализированными объектами. Очевидно, что низкоразмерные структуры, представляющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке, находясь в контакте с другими структурами и функциональными элементами. Более того,

для применения в приборах необходимо комбинировать элементарные структуры разного вида. Несмотря на проявление в комбинированных структурах новых квантовомеханических эффектов определяющее значение в них имеет квантовое ограничение.

Особенности транспорта носителей заряда в твёрдых телах во многом определяются их рассеянием при движении. При столкновении с другим электроном или рассеянии на колебаниях решётки, дефектах или границе раздела, состояние электрона изменяется.

В макроскопических системах средняя длина свободного пробега всегда меньше размера этих систем. При определённых условиях⁵ для описания транспорта носителей заряда в макроскопических системах можно применять кинетическое уравнение Больцмана.

В наносистемах условия для транспорта носителей заряда существенно отличаются от соответствующих условий в макросистемах. В структурах, размер которых меньше длины свободного пробега носителей заряда, их перенос происходит без рассеяния. Такой перенос называют *баллистическим транспортом*. Основные эффекты, относящиеся к баллистическому транспорту, определяются соотношением между размерами структуры, в которой имеет место перенос носителей заряда, и длинами свободного пробега.

Когда при низкой температуре электронная система вырождена, средняя длина свободного пробега l_e при упругом рассеянии определяется через скорость Ферми $v_F = \sqrt{2\varepsilon_F / m^*}$ и время рассеяния $\tau_{sc} = Dd / v_F^2$:

$$l_e = v_F \tau_{sc} ,$$

где ε_F – энергия Ферми;

D – коэффициент диффузии носителей;

d – размерность структуры.

Средняя длина свободного пробега электрона *при неупругом*

⁵ Уравнение Больцмана получено для макроскопических систем при следующих допущениях:

- процессы рассеяния носителей заряда локальны;
- рассеяние происходит непрерывно во времени;
- и рассеяние, и поля, инициирующие движение носителей заряда, настолько слабые, что вызванные ими отклонения электронной системы от равновесия можно рассматривать независимо друг от друга;
- масштаб времени для наблюдения за системой таков, что регистрируются только те события, которые происходят за времена, превышающие среднее время между двумя последовательными актами рассеяния.

рассеянии l_{in} – это расстояние, на котором фаза соответствующей ему волновой функции изменяется вследствие неупругого рассеяния. Она вычисляется по формуле

$$l_{in} = v_F \tau_\varphi,$$

где τ_φ – время релаксации⁶ фазы (или энергии).

Неупругое рассеяние носителей характеризуют также *длиной фазовой когерентности* – расстоянием, на котором фаза функции состояния сохраняется:

$$l_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}.$$

При неупругом рассеянии длина фазовой когерентности меньше средней длины свободного пробега. Оба эти параметра важны при анализе условий интерференции волновых функций. В твёрдых телах выполняется условие $l_{in} > l_e$. Транспорт носителей заряда в структурах размером L , для которого выполняется соотношение $l_{in} > L > l_e$, происходит со слабым рассеянием («квазибаллистически»).

Важной характеристикой наноструктур является длина волны Ферми $\lambda_F = 2\pi/k_F$, где k_F – модуль волнового вектора Ферми. При $T = 0$ °К электроны находятся в состояниях, для которых $|\vec{k}| \leq k_F$, что эквивалентно электронным волнам с $\lambda > \lambda_F$.

Сравнивая размер наноструктуры с величинами, характерными для материала, из которого изготовлена наноструктура, – средней длиной свободного пробега электронов и длиной волны Ферми, – можно предсказать основные особенности движения носителей заряда в наноструктуре. Например, в металлах при низких температурах средняя длина свободного пробега не превышает 10 нм, что меньше или порядка характерного размера наноструктуры. По этой причине баллистический транспорт носителей в металлических наноструктурах трудно реализуем. Длина волны Ферми в них также мала и обычно составляет (0,1÷0,2) нм. Поэтому квантование энергетических уровней в металлах не является существенным фактором (за исключением очень низких температур, когда расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями становится сравнимым с тепловой энергией kT , где k – постоянная Больцмана), и энергетический спектр металлических квантовых точек определяется преимущественно

⁶ Время релаксации – интервал времени, за который амплитудное значение возмущения в выведенной из равновесия физической системе уменьшается в e раз (e – основание натурального логарифма).

кулоновским взаимодействием.

Транспорт носителей заряда в полупроводниках характеризуется большой (до нескольких микрометров) средней длиной свободного пробега электронов. При комнатной температуре средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии достигает (50÷100) нм в кремнии и около 120 нм в арсениде галлия (GaAs). Длина волны Ферми в полупроводниках \sim (30÷50) нм. Очевидно, что в полупроводниках баллистический транспорт носителей легко реализуется. Когда размер структуры сравним по порядку величины с этими длинами, квантование энергии вследствие квантового ограничения становится существенным фактором, определяющим свойства структуры и транспорт носителей заряда.

Идеальный баллистический транспорт заряда в наноструктурах характеризуется *универсальной баллистической проводимостью*, которая не зависит от типа материала и выражается через фундаментальные постоянные: $\sigma = e^2/h$. Эту величину, равную 38,740 мкСм, называют *квантовой единицей проводимости* (или *квантом проводимости*). Соответствующее сопротивление равно h/e^2 (*квант сопротивления*). Если в передающем квантовом шнуре ниже уровня Ферми имеется N разрешённых квантовых состояний, то идеальная проводимость такого N -модового шнура определяется по формуле $\sigma = N(2e^2/h)$. Таким образом, проводимость канала с несколькими передающими модами квантуется в единицах $2e^2/h$. Это реализуется в квантовых точечных контактах.

Туннелирование имеет место для квантовых частиц, которым свойственен корпускулярно-волновой дуализм. Туннелирование электронов – общее свойство для всех твёрдотельных структур. В низкоразмерных структурах это явление имеет особенности, отличающие его от эффектов, проявляющихся в объёмных структурах. Одна из таких особенностей связана с дискретностью переносимого электронами заряда и обнаруживается в явлении, названном *одноэлектронным туннелированием*.

Другая особенность, которая обусловлена квантовым ограничением, определяется дискретностью энергетических состояний носителей заряда в полупроводниковых наноструктурах с «квантовыми колодцами»⁷. Туннельный перенос носителей заряда через потенциальный барьер *с определённого уровня* в эмиттирующей области *на энергетически эквивалентный ему уровень* в квантовом колодце происходит с сохранением импульса и энергии электрона. При таком совпадении уровней имеет место увеличение туннельного тока, известное как *резонансное туннелирование*.

Туннельные явления широко применяются в приборах квантовой электроники, в частности на них основан принцип действия резонансного туннельного диода. Энергетическая схема прибора состоит из двух барьеров, разделенных областью с малой потенциальной энергией. Область между барьерами – это потенциальная яма, в которой есть один или несколько энергетических уровней. Характерная ширина барьеров и расстояние между ними составляет несколько нанометров. «Туннельная прозрачность» барьеров имеет ярко выраженный резонансный характер. Сила тока, протекающего через двойной барьер, зависит от величины приложенного напряжения и достигает максимального значения при напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня. Резонансный диод может использоваться не только как выпрямитель, но и выполнять другие функции. В частности, на его основе созданы основные элементы современной наноэлектроники – сверхбыстродействующие биполярные транзисторы с базами толщиной в несколько нанометров.

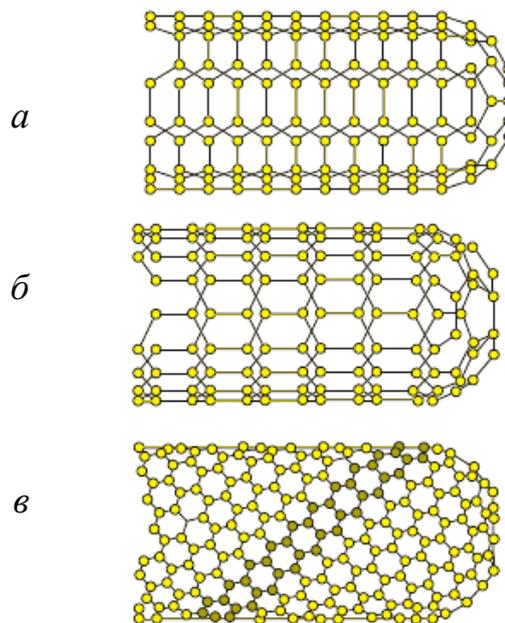
Используя отмеченные размерные эффекты, можно модифицировать наноматериалы, варьируя отличие их свойств от свойств крупнокристаллических полупроводников.

Для наноструктур выявлены многообразные связи между особенностями их структуры и электронным строением. Электронное

⁷ Квантовые колодцы (квантовые потенциальные ямы) создают, помещая тонкий слой полупроводника с узкой запрещённой зоной между двумя слоями материала с более широкой запрещённой зоной. В результате электрон оказывается запертым в одном направлении, что и обуславливает квантование энергии поперечного движения. В то же время в двух других направлениях движение электронов будет свободным, поэтому можно сказать, что электронный газ в квантовой яме становится двумерным. Таким же образом можно создать и структуру, содержащую квантовый барьер, для чего следует поместить тонкий слой полупроводника с широкой запрещённой зоной между двумя полупроводниками с узкой запрещённой зоной.

строение вещества при уменьшении размера зёрен может изменяться также как следствие увеличения доли атомов, расположенных на поверхностях раздела. Это характерно, в частности, для углеродных наноматериалов, которые представляют значительный научный и практический интерес.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяжённые структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоёв с гексагональной организацией углеродных атомов. Диаметр УНТ колеблется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина измеряется десятками микрометров. Зубчатые и зигзагообразные однослойные углеродные трубки обладают *металлической проводимостью* (рисунок 25.2а, б); спиралевидные (киральные) трубки (рисунок 25.2в) – *полупроводники*.



а – «кресельная», или зубчатая; *б* – зигзагообразная;
в – спиралевидная (киральная)

Рисунок 25.2 – Модельные изображения однослойных углеродных наноструктур

Ширина запрещённой зоны таких полупроводников зависит от радиуса трубок R : для узкощелевых полупроводников $\Delta E_g \sim R^{-2}$, для широкощелевых $\Delta E_g \sim R^{-1}$. Многослойные нанотрубки могут состоять из ряда (от нескольких до десятков) однослойных нанотрубок. Расстояние между стенками и межслойное расстояние в графите одного

порядка (0,34 нм). По этой причине минимальный диаметр однослойной нанотрубки равен 0,7 нм, а диаметры последующих трубок определяются величиной минимального диаметра.

Такие важные характеристики электронных свойств полупроводящей нанотрубки, как ширина запрещенной зоны, электросопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда определяются её геометрическими параметрами – диаметром и киральностью, то есть углом ориентации графитовой поверхности относительно оси трубки. В металлическом состоянии проводимость нанотрубки очень высока. По оценкам предельное значение плотности тока в них может достигать $\sim 10^9$ А/см², в то время как медный провод выходит из строя уже при плотности тока $\sim 10^6$ А/см². Одной из причин высокой проводимости УНТ является очень малое количество дефектов, вызывающих *рассеяние электронов*. Этому способствует также *высокая теплопроводность нанотрубок*.

На электропроводность нанотрубок могут влиять механические воздействия. В результате деформации изменяются ширина запрещенной зоны, концентрация носителей, фононный спектр и т. д. Это, в свою очередь, отражается на проводимости нанотрубки. Так, изгиб нанотрубки на угол 105° обуславливает уменьшение её проводимости в 100 раз. Это свойство нанотрубки может быть положено в основу наноустройства – преобразователя механического сигнала в электрический и обратно.

Воздействуя внешним электрическим полем на наноматериалы, состоящие из кристаллитов с разным типом проводимости (полупроводниковые электронные, полупроводниковые дырочные, металлические), можно изменять величину их заряда (появляется избыточный заряд), взаимную растворимость, физико-химические свойства наносистем.

Для наноматериалов характерны:

- обилие поверхностей раздела и, следовательно, избыточной поверхностной энергии;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твёрдых растворов, пограничных сегрегаций⁸, пор и межзёренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллической решётки;
- наличие остаточных напряжений, связанных с условиями

⁸ Сегрегация – неоднородность (расслоение) сплава (материала) по химическому составу, структуре и неметаллическим включениям, возникающая при кристаллизации слитка (формировании сложной по составу среды), а также процесс образования такой неоднородности.

формирования наноматериала.

Эти факторы относят к основным причинам, в силу которых подавляющее число наноматериалов неравновесны.

Значения поверхностного натяжения на границах зёрен для наноматериалов почти не отличаются от поверхностного натяжения на границе зёрен объёмных образцов металлов и сплавов ($\sigma_s \sim (0,3 \div 1,5) \text{ Дж/м}^2$). Они несколько меньше у наноматериалов, полученных методом контролируемой кристаллизации. В таблице 25.2 приведены значения поверхностного натяжения некоторых наноматериалов, оценённые на основе калориметрических данных.

Таблица 25.2 – Поверхностное натяжение σ_s на границах зёрен некоторых наноматериалов

Наноматериал	Метод получения	L , нм	σ_s , Дж/м ²
TiO ₂	Рекристаллизация	34–76	1,28–1,75
Pt		8–50	1,00–1,10
Cu		40–300	0,72
Ni – P	Кристаллизация	6,5–60	0,16–0,47
Se		9–22	0,27–0,32

Оценивая термодинамические свойства частиц, можно заметить, что традиционные понятия о поверхностной энергии применимы для частиц, размеры которых более 10 нм. Если диаметр частиц менее 1 нм, то практически вся частица может иметь свойства поверхностного слоя, и при изучении таких систем требуется особый подход. Область (1÷10) нм является переходной, и в каждом отдельном случае требуется специальное обсуждение. Принимая во внимание возможную потерю трансляционной симметрии кристаллитами, размеры которых минимальны, приведённые выше соображения можно применять и для анализа термодинамических свойств консолидированных наноматериалов.

Не вполне ясной представляется в настоящее время и ситуация, сложившаяся в объяснении термодинамических свойств изолированных наночастиц.

При термодинамическом описании малых объектов выявлены следующие особенности:

- соотношения, связывающие парциальные термодинамические величины компонентов сплава, для нанообъектов могут не выполняться;
- для наноматериалов характерны значительные флуктуации термодинамических параметров; они могут быть соизмеримы со средними значениями оцениваемых термодинамических вели-

чин [1; 29].

Термодинамические свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств объёмных материалов. В частности, при комнатной температуре разность удельных теплоёмкостей нанообразца и объёмного материала может достигать 20 %.

В таблице 25.3 приведены максимальные значения изменения энтальпии ΔH , рассчитанные теоретически для образцов с разными размерами кристаллитов L с учётом предположений о значениях плотности ($7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), поверхностного натяжения ($0,1 \text{ Дж/м}^2$), ширины межзёрненной границы⁹ (1 нм) в условиях рекристаллизационного отжига. Анализируя представленную в таблице 25.3 информацию, видим, что для наноматериалов тепловой эффект существенно отличается от теплового эффекта, свойственного обычным материалам. Поэтому для исследования процессов рекристаллизации может быть использован метод сканирующей дифференциальной калориметрии. Параметр $\Delta H / \Delta t$ для современных калориметров равен приблизительно $0,04 \text{ мДж/с}$.

Таблица 25.3 – Максимальные значения изменения энтальпии ΔH при отжиге

L , нм	Относительный объём приграничных областей, %	Площадь поверхности приграничных областей, м^2	ΔH , мДж	$\Delta H / \Delta t$, мДж/с
5	50	3,39	339	3,39
$5 \cdot 10^3$	0,1	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,68	$6,8 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^6$	10^{-4}	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

Избыток свободной энергии в наноматериалах обуславливает наличие в них метастабильных структур, особенно для объектов, полученных в результате механохимического синтеза, а также с использованием плёночных технологий.

Во многих системах зарегистрировано образование твёрдых растворов¹⁰ и соединений. При детальном изучении установлено, что компоненты сплава в значительной мере растворяются друг в друге

⁹ Межзёрненная граница – поверхность раздела двух зёрен (кристаллитов) в поликристаллическом материале. Межзёрненная граница является дефектом кристаллической структуры и обуславливает тенденцию к понижению электрической проводимости и температуропроводности материала. Ширина межзёрненных границ обычно равна $0,4 \div 1,0 \text{ нм}$.

¹⁰ Твёрдые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке.

даже при комнатной температуре, если размеры кристаллитов заключены в диапазоне 2÷50 нм.

Для ряда псевдобинарных систем обнаружено существенное снижение температуры плавления системы эвтектического состава. Например, для крупнозернистых образцов из материала TiN – AlN эвтектического состава температура плавления $T_E = 2715$ °К, а для образцов с размерами зёрен 200, 100, 20 нм – соответственно 2650, 2590 и 2110 °К.

В заключение заметим, что интерес к наноструктурным материалам постоянно растёт. При этом актуальными задачами являются разработка надёжных способов создания наноматериалов и нанообъектов с требуемыми свойствами, разработка новых и развитие существующих методов диагностики с атомным разрешением, а также создание эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение материалов с нанокристаллической структурой в промышленных масштабах. Их решение уже в недалёком будущем может обусловить заметное развитие базовых отраслей экономики: машиностроения, электроники и оптоэлектроники, информатики, средств связи, энергетики (в том числе атомной), сельского хозяйства, здравоохранения, экологии и других.